

Konjugierte Di- und Multiblockcopolymere

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften

an der

Bergischen Universität Wuppertal



von Stefan Jung

aus Remscheid

Wuppertal im April 2014

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20141008-111657-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20141008-111657-3>]

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2010 bis Februar 2014 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereiches C – Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf angefertigt.

An dieser Stelle sei Prof. Dr. Scherf für seine hervorragende Betreuung, die Überlassung des herausfordernden und spannenden Themas sowie seine stets offene Türe, seine Diskussionsbereitschaft und seine persönliche Unterstützung gedankt.

Prof. Dr. Tausch danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf, Bergische Universität Wuppertal.
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Tausch, Bergische Universität Wuppertal.

Eingereicht am: 17. April 2014

Julia
und
meinen Eltern

*Es leuchtet! seht! – Nun lässt sich wirklich hoffen,
Daß, wenn wir aus viel hundert Stoffen
Durch Mischung – denn auf Mischung kommt es an –
Den Menschenstoff gemächlich componieren,
In einem Kolben verlutiren
Und ihn gehörig cohobiren,
So ist das Werk im Stillen abgethan.*

– Wagner, Faust – Der Tragödie zweiter Teil
Johann Wolfgang von Goethe

*Science is the belief
in the ignorance of experts.*

– Richard Feynman

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Funktionspolymere und ausgedehnte π -Systeme	2
1.1.1 Ein kurzer Überblick über organische Elektronik	3
1.2 Organische Elektronik – Lichterzeugung und Energiegewinnung.....	5
1.2.1 OPVCs – Die Erfordernis geordneter Strukturen	5
1.2.2 OLEDs – Funktion und Besonderheiten.....	8
1.2.2.1 Vorzüge von Dendrimeren und hypervverzweigten Polymeren.....	10
1.2.3 Einstellung der Bandlücke	12
1.2.4 Filmmorphologie – Verhalten und Kontrolle.....	15
1.2.4.1 Blockcopolymere	17
1.3 Zielsetzung.....	19
2 Allgemeiner Teil.....	21
2.1 Die Wahl der Bausteine – Darlegung der Synthesestrategie.....	21
2.1.1 Syntheseroute für die Herstellung der Homopolymere	22
2.1.1.1 Poly(3-alkylthiophene) – Wohldefinierte Polymere.....	22
2.1.1.2 Poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39) – Ein alternierendes Donor-Akzeptor-Copolymer	26
2.1.1.3 Polytruxene – Synthese hypervverzweigter Polymere	30
2.1.2 Blockcopolymersynthese – Die Verknüpfung der Blöcke.....	35
2.1.2.1 Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21).....	36

2.1.2.2 Poly(3-alkylthiophen)- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]e.....	41
2.2 Synthese der Monomere – Diskussion der Ergebnisse.....	43
2.2.1 Monomere zur Herstellung des Polythiophen-Makromonomers.....	44
2.2.2 Darstellung der Donor-Akzeptor-Monomere	45
2.2.3 Synthese der Truxenderivate.....	52
2.3 Synthese der Homopolymere	54
2.3.1 Poly(3-alkylthiophen).....	54
2.3.2 Poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39).....	60
2.3.3 Hyperverzweigte, ω -funktionalisierte Poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]e.....	63
2.3.3.1 ω -Phenyl- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (58)....	64
2.3.3.2 ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (59)	66
2.3.3.3 ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)- <i>bis</i> -(2-phenylpyridin)iridium(III)]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (52)	69
2.4 Blockcopolymere	72
2.4.1 Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21)	72
2.4.2 Poly(3-alkylthiophen)- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]e.....	78
3 Zusammenfassung und Ausblick.....	83
4 Experimenteller Teil.....	85
4.1 Vorbemerkungen.....	85
4.1.1 Chemikalien.....	85
4.1.2 Verwendete Geräte.....	85

4.2	Monomersynthesevorschriften	88
4.2.1	Synthese der Thiophenmonomere	88
4.2.1.1	3-(6-Bromhexyl)thiophen (35).....	88
4.2.1.2	2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (31)	89
4.2.1.3	2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (30)	90
4.2.2	Synthese der linearen Donor-Akzeptor-Monomere und des zur Endfunktio- nalisierung der Polytruxene verwendeten Chromophors.....	91
4.2.2.1	4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (40).....	91
4.2.2.2	4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (23)	92
4.2.2.3	4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (57).....	93
4.2.2.4	4-(2-Tributylstannylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3- benzothiadiazol (41)	94
4.2.2.5	1-Iod-2-octyldodecan (43).....	95
4.2.2.6	2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren (45)	96
4.2.2.7	4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}- 5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (46)	97
4.2.2.8	4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5- (tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (47).....	99
4.2.3	Synthese des Truxenmonomers	101
4.2.3.1	3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (51).....	101
4.3	Polymersynthesen	102
4.3.1	Darstellung der Polythiophen-Makromonomere.....	102
4.3.1.1	Poly(3-hexylthiophen) (25) – Vorschrift nach McCullough.....	103
4.3.1.2	Poly(3-hexylthiophen) (25) – Vorschrift nach Thelakkat	104
4.3.1.3	Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (26) – Vorschrift nach Thelakkat....	105

4.3.1.4	Charakteristika der verwendeten Poly(3-alkylthiophene)	106
4.3.2	Synthese der alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymere.....	107
4.3.2.1	Poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39) – Stille-Kreuzkupplung ...	107
4.3.2.2	Poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39) – Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung.....	109
4.3.3	Synthese der ω -funktionalisierten Polytruxene	110
4.3.3.1	ω -Phenyl- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (58)..	110
4.3.3.2	ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (59)	112
4.3.3.3	ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)- <i>bis</i> -(2-phenylpyridin)iridium(III)]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (52)	114
4.3.4	Synthese der Blockcopolymeren	116
4.3.4.1	Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21) – Stille-Variante.....	116
4.3.4.2	Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21) – Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung.....	118
4.3.5	Synthese der hyperverzweigten Multiblockcopolymeren	119
4.3.5.1	Poly(3-hexylthiophen)- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61) durch konventionelle Suzuki-Variante	119
4.3.5.2	Poly(3-hexylthiophen)- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61) mittels mikrowellengestützter Suzuki-Variante.....	122
4.3.5.3	Poly(3-hexylthiophen)- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61) <i>via</i> Yamamoto-Kreuzkupplungsreaktion	124

4.3.5.4	Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (62) über eine Yamamoto-Kreuzkupplungsreaktion.....	126
	Abkürzungsverzeichnis.....	128
	Literaturverzeichnis.....	131
	Abbildungsverzeichnis.....	143
	Danksagung.....	153

1 Einleitung

Kunststoffe sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Ihre Verwendung reicht von Verpackungsmaterialien und Kabelisolierungen über tragfähige und schwer brennbare Baumaterialien bis hin zu Beschichtungen für Pfannen und andere Gebrauchsgegenstände.^[1-4]

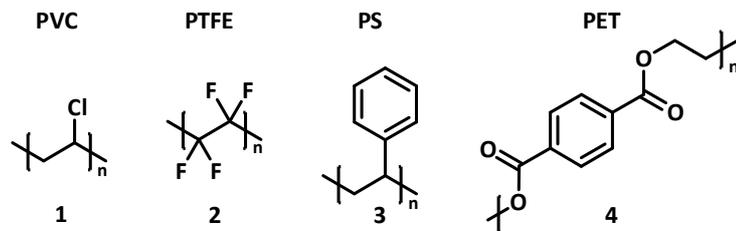


Abbildung 1: Strukturen einiger Kunststoffe.^[1]

Die ersten Kunststoffe wurden noch durch Modifikation von Naturpolymeren hervorgebracht, wie etwa die Umwandlung von Kautschuk in Gummi^[5-7] oder die Gewinnung von Zelluloid.^[8,9] Ein bedeutender Schritt für den Siegeszug der Kunststoffe war die Entdeckung des Bakelits^[10] und seine Verarbeitung im industriellen Maßstab.^[11] Die Entwicklung der ersten Katalysatoren für die großindustrielle Herstellung von Polymeren durch Ziegler und Natta ebnete den Weg für viele weitere Kunststoffe.^[12,13] Bis vor einigen Jahren wurden diese meist anhand ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften klassifiziert, welche wiederum durch die Art ihrer Verknüpfung bestimmt werden. So wurde traditionell zwischen Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren unterschieden.^[1,3,4]

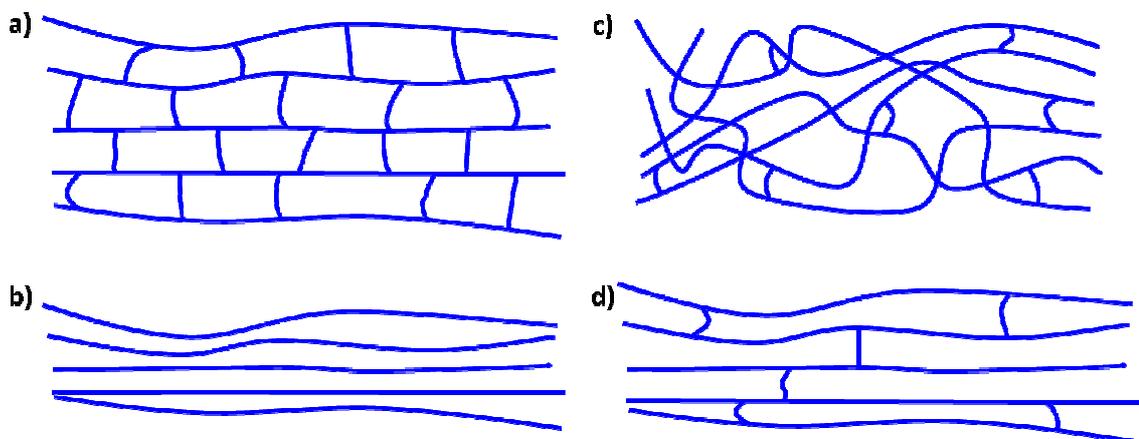


Abbildung 2: Schematische Darstellung unterschiedlicher Polymernetzwerke: a) Duroplast; b) Thermoplast; c) verknäultes Elastomer; d) gestrecktes Elastomer.^[1]

Ein wichtiger Faktor, der die Eigenschaften eines Kunststoffes als Material definiert, ist die Wahl des verwendeten Kunststoffes bezüglich seiner chemischen Struktur sowie seines Vernetzungsgrads. In den letzten Jahrzehnten gewannen jedoch synthetische Polymere zunehmend an Bedeutung, welche sich vor allem durch ihre spezifische Funktionalität und nicht mehr über klassische Kriterien wie den Vernetzungsgrad definieren. Sie zeigen die Fähigkeit, auf Umwelteinflüsse wie die Änderung des Drucks, des pH-Wertes oder der Temperatur, auf Elektrizität oder die Einstrahlung von Licht zu reagieren. Sie werden beispielsweise als Beschichtung oder Beimischung zu anderen Substanzen oder Werkstoffen eingesetzt und sind als Funktionspolymere bekannt geworden.^[14-16] Wurde der Begriff „Kunststoff“ lange synonym für alle synthetischen Polymere verwendet, ist heute eine Unterscheidung in klassische Strukturpolymere und Funktionspolymere sinnvoll geworden.

1.1 Funktionspolymere und ausgedehnte π -Systeme

Die Fähigkeiten und Eigenschaften von Funktionspolymeren werden vor allem durch die Art der eingesetzten Monomere bestimmt.^[15,16] Wird das Polymerrückgrat mit geeigneten Seitenketten bzw. reaktiven funktionellen Gruppen aufgebaut, lassen sich später Modifikationen durch polymeranaloge Reaktionen durchführen.^[14,15,17] Der Anwendungsbereich von Funktionspolymeren ist hierdurch sehr breit gefasst, da sich durch die richtige Wahl der Bausteine ein breites Spektrum an Eigenschaften realisieren lässt.^[4,16]

Eine sehr interessante Unterklasse der Funktionspolymere stellen halbleitende Polymere dar.^[18] Während Polymere traditionell als Isolatoren betrachtet wurden, konnten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa 1977 zeigen, dass Polyacetylen (**5**) durch sogenannte Dotierung elektrisch leitend wird.^[19,20] Die Leitfähigkeit wird durch die Struktur des Polyacetylens (**5**) hervorgerufen.

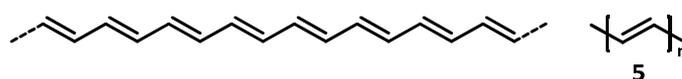


Abbildung 3: Ausschnitt aus einer Polyacetylenkette (**5**).

Da jeweils alternierend Doppel- und Einfachbindungen im Polymer vorhanden sind, hat jede der Wiederholungseinheiten zwei π -Elektronen, stark vereinfacht bildet also 1,2-substituiertes Ethylen die Wiederholungseinheit der Polymerkette. Im neutralen, undotierten Polyacetylen (**5**) kommt es durch die Kombination der π -Orbitale der

Kohlenstoffatome bei der Ausbildung der π -Bindungen zur Aufspaltung in bindende π - und antibindende π^* -Orbitale, wodurch eine Bandlücke (E_g) entsteht. Diese entspricht der Energiedifferenz zwischen höchstem besetzten Molekülorbital (HOMO – highest occupied molecular orbital) und niedrigstem unbesetzten Molekülorbital (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital).^[18,21,22]

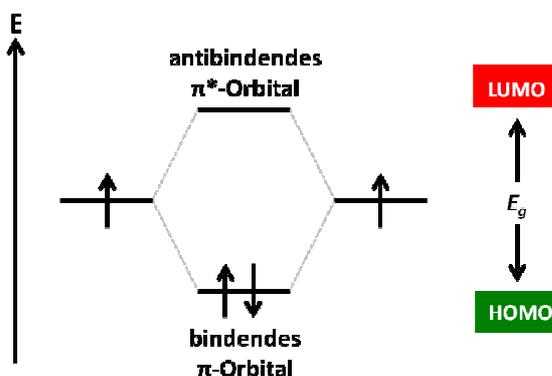


Abbildung 4: Vereinfachtes Molekülorbital-Schema zum Zustandekommen einer HOMO-LUMO-Energielücke, hier für eine einzelne π - π -Bindung dargestellt.

Ist ein ausgedehntes π -Elektronensystem wie bei konjugierten Polymeren vorhanden, können durch optische Anregung Elektronen in das LUMO überführt werden.^[18,21] Voraussetzung ist allerdings, dass die Energiedifferenz zum Transfer eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO überwunden werden kann, die Bandlücke also entsprechend klein, wie beim Vorliegen vieler konjugierter Doppelbindungen (z.B. in Polyacetylen), ist.^[18] Bei Polyacetylen kommt es durch die Dotierung zu einer Aufnahme bzw. Abgabe von π -Elektronen und damit zu einer stärkeren Delokalisierung der π -Elektronen entlang des konjugierten Systems.^[21]

Durch diese Entdeckung und dem davon ausgehenden Impuls für Forschung und Industrie, entwickelte sich in den letzten Dekaden ein ganzes Themenfeld, welches sich mit Elektronik auf der Basis organischer Moleküle befasst.^[23-26]

1.1.1 Ein kurzer Überblick über organische Elektronik

Organische halbleitende Makromoleküle eignen sich für den Einsatz in einer ganzen Reihe von elektronischen Bauteilen. Sie finden unter anderem Anwendung in Sensoren^[27-30] und Schaltungen,^[31,32] in Displays^[33,34] und Solarmodulen.^[35,36] Basis für diese Anwendungen bilden die drei wichtigsten Segmente der organischen Elektronik: organische Feldeffekttransistoren (organic field-effect transistors – OFETs), organische

Leuchtdioden (organic light emitting diodes – OLEDs) sowie organische Photovoltaikzellen (organic photovoltaic cells – OPVCs).^[25,28,35] OLEDs und OPVCs sind im Kontext dieser Arbeit von Interesse und werden im Folgenden ausführlicher betrachtet.

Obwohl Bauelemente aus bekannten anorganischen Materialien bisher meist bessere Leistungsparameter zeigen, gibt es einige Marktnischen und Anwendungsgebiete, in denen organischen Halbleitern wie auch konjugierten Polymeren gewisse Chancen, beispielsweise beim Design transparenter Displays,^[33,37] eingeräumt werden.^[25,28,38] Mit organischen Halbleitern werden unter anderem gebogene und biegsame Displays und Solarzellen realisierbar.^[31,34,39] Einige organische Halbleitermaterialien haben es bereits in die Massenproduktion geschafft. Samsung und Philips setzen beispielsweise energieeffiziente OLED-Displays in ihren Fernsehern ein.^[40,41] Solche Displays werden jedoch über aufwendige Vakuumdepositions-Techniken aus sogenannten „Small-Molecules“, also nichtpolymeren Materialien, analog der Verarbeitungsmethode anorganischer Halbleiter fabriziert, meist unter Reinraumbedingungen. Aufgrund der spezifischen Bedingungen beim Auftragen der Moleküle, ist bei solchen Vakuumverfahren die Bandbreite möglicher Bausteine und vor allem die Größe der einzelnen Dioden und Zellen begrenzt.^[42-44] Während bei Displays die höheren Kosten durch die hohe Leistung ein geringeres Problem darstellen, müssen gerade bei großflächigen Lichtquellen und Solarmodulen der Aufwand und die Produktionskosten entsprechend gering werden, damit organische Elektronik mit bestehenden anorganischen Technologien konkurrieren kann.^[25,28,45-47]

Ein interessanter Lösungsansatz um diese Probleme zu umgehen, ist die Formulierung von organischen Halbleitern als Tinte, wodurch Drucktechniken für die Produktionsverfahren zugänglich werden. Neben dem Tintenstrahlverfahren sind vor allem lithographische Methoden interessant, da sie die Massenfertigung von Schaltungen zulassen. Auch großflächige und günstige Roll-to-Roll-Verfahren werden durch die Prozessierbarkeit aus Lösung denkbar.^[28,43] Diese Verfahren würden keine Reinraumtechnik mehr erfordern, durch Großflächendruckverfahren könnte die organische Elektronik zur Technologie für Massenprodukte mit wesentlich geringeren Kosten als bei der Verwendung anorganischer Halbleiter werden.^[25,43,48,49]

1.2 Organische Elektronik – Lichterzeugung und Energiegewinnung

Neue Ansätze für die Stromgewinnung, wie Solarmodule mit stark verringertem Gewicht oder für unebene und gekrümmte Oberflächen, sowie energieeffizientere Lichtquellen und Displays, sind zwei der Triebkräfte bei der Weiterentwicklung von OLEDs und OPVCs.^[40,50–53] Die grundlegenden Prinzipien bei beiden Verfahren basieren auf der Wechselwirkung von Licht und Materie.^[18,22,28,35] Die Wellenlänge der Strahlung, die bei diesen Vorgängen emittiert bzw. absorbiert wird, lässt sich durch die Wahl der verwendeten Materialien bestimmen.^[53]

1.2.1 OPVCs – Die Erfordernis geordneter Strukturen

Die Effizienz von OPVCs hängt unter anderem von der Lage der Energieniveaus (HOMO bzw. LUMO) der organischen Halbleiter ab.^[54,55] Beim Absorbermaterial regt einstrahltes Licht Elektronen aus dem Grundzustand in das LUMO an. Umso kleiner die Bandlücke ist, umso geringer kann die Energie des hierzu absorbierten Photons sein.^[18,56] Ähnlich dem Leitungsband bei anorganischen Halbleitern kann das angeregte Elektron entlang des delokalisierten LUMOs des Moleküls wandern. Durch die Anregung des Elektrons entsteht ein „Loch-Zustand“ im HOMO des Moleküls. Löcher (Defektelekttronen) bzw. Elektronen in angeregten Zuständen sind bei organischen Halbleitern stark an die chemische Struktur des Molekülgerüsts gebunden. Hierin liegt der fundamentale Unterschied zu anorganischen Halbleitern, bei denen durch Anregung direkt freie Ladungsträger erzeugt werden. Bei organischen Halbleitern bleiben die Ladungsträger durch Coulomb-Wechselwirkungen am Molekül als Elektron-Lochpaar, ein sogenanntes Exziton, gebunden.^[36,57–59]

Um die Ladungsträger zu trennen und schließlich Strom zu gewinnen, wird ein zweiter Halbleiter mit einem energetisch niedriger liegenden LUMO benötigt.^[60,61] Das Molekül mit dem energetisch höheren LUMO fungiert als Elektronen-Donor, während das zweite halbleitende Makromolekül als Elektronen-Akzeptor dient.^[18,62] An der Donor-Akzeptor-Grenzfläche kann das angeregte Elektron von dem LUMO des Donors auf das LUMO des Akzeptors übertragen werden.^[18,56,61] Ist die Energiedifferenz zwischen dem LUMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors (LUMO-LUMO-Offset) groß genug, kann die Exziton-Bindungs-Energie, welche typischerweise im Bereich um 0,3 eV liegt, überwunden werden.^[63,64] Dieser Wert ist jedoch für jedes Material unterschiedlich und hängt auch

von Faktoren wie Stoffreinheit und dem Grad der Kristallinität ab.^[56] Durch die Übertragung des Elektrons entsteht ein Charge-Transfer-Komplex. Das Elektron im LUMO des Akzeptors und die Fehlstelle im HOMO des Donors liegen naturgemäß räumlich noch nahe beieinander und müssen die sogenannte Charge-Transfer-Bindungsenergie, welche im Bereich von 0,1 – 0,5 eV liegt, überwinden, um freie Ladungsträger zu bilden.^[56,65,66] Die Erzeugung von Exzitonen findet dabei vor allem im Donormaterial statt, wenn Fulleren-Typ-Akzeptoren mit geringer Eigenabsorption eingesetzt werden.^[56]

Da Exzitonen instabile Bosonen sind, die schnell rekombinieren, ist ihre Lebenszeit als Quasiteilchen begrenzt. Die durchschnittliche Entfernung die ein Exziton zurücklegen kann bevor es zerfällt, wird mit 5 – 10 nm^[65,67,68] bzw. 5 – 14 nm,^[18] abhängig vom Halbleiter, seiner Reinheit und Morphologie,^[56] angegeben. Exzitonen die zu weit von einer Grenzfläche entfernt erzeugt werden sind für die Stromerzeugung verloren.^[44,65] Im Idealfall sollte die aktive Schicht so geordnet sein, dass die Donor-Akzeptor-Grenzfläche maximiert wird und die Domänengrößen innerhalb der Dimension des durchschnittlichen Diffusionswegs der Exzitonen liegen.^[69,70] Bei zu kleinen Domänen wiederum verbleiben die Ladungsträger innerhalb des Bereichs der Coulomb-Wechselwirkung und die Wahrscheinlichkeit ihrer Rekombination erhöht sich.^[56,61] Ein Ansatz zur Umsetzung solcher Strukturen sind „Bulk-Hetero-Junction“ (BHJ) OPVCs, die aus einem interpenetrierenden Netzwerk der organischen Komponenten (Donor und Akzeptor) bestehen.^[61,62,65,71]

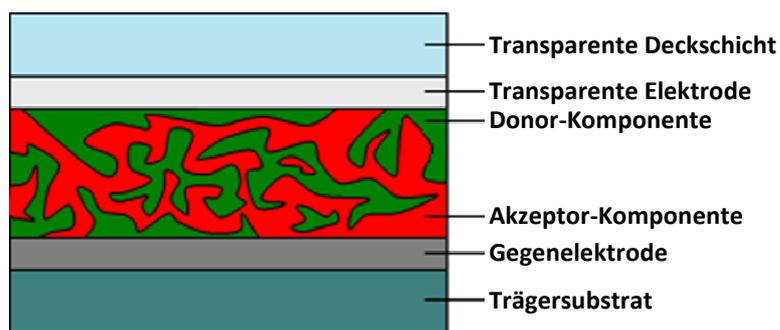


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer BHJ-Solarzelle.^[36,45]

Nach der Trennung der Exzitonen in freie Ladungsträger bewegen sich diese im elektrischen Feld zur Kathode bzw. Anode, wo das Elektron extrahiert bzw. das Loch durch Injektion eines Elektrons „neutralisiert“ wird.^[51,69] Um sicher zu stellen, dass die Ladungsträger ungehindert ihre Gegenelektrode erreichen können und die Gefahr von ungewollter Rekombination minimiert wird, sollten die Domänen der Halbleiter innerhalb

der BHJ durchgehende, möglichst kurze Transportwege zu den Elektroden bilden.^[56,65,66,72] Senkrecht durchgängige Mikrodomänen gelten derzeit als eines der vielversprechendsten Modelle, um die Leistung von OPVCs zu verbessern, wobei die Realisierung einer solchen Schichtmorphologie sehr anspruchsvoll ist.^[69,72-74]

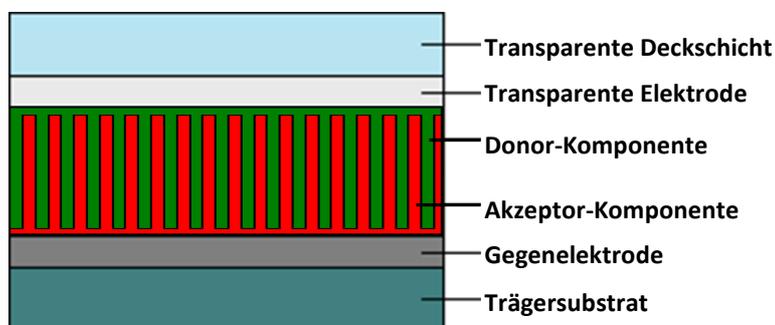


Abbildung 6: Senkrecht zum Substrat orientierte, durchgehende Mikrodomänen in einer organischen Solarzelle.^[44,73]

Die Effizienz von OPVCs wird neben der Fähigkeit der resultierenden Schichtmorphologie geeignete Ladungsträger-Transportwege auszubilden auch durch die Geschwindigkeit des Ladungsträgertransports beeinflusst.^[75] Der Donor sollte folglich ein guter Lochleiter (p-Typ) und der Akzeptor ein guter Elektronleiter (n-Typ) sein.^[18,45,76] Viele OPVCs nutzen derzeit derivatisierte Buckminsterfullerene, vor allem [6,6]-Phenyl-C₆₁-butansäuremethylester (**6**, C₆₀-PCBM) und [6,6]-Phenyl-C₇₁-butansäuremethylester (**7**, C₇₀-PCBM), als n-Typ-Material.^[18,45,64]

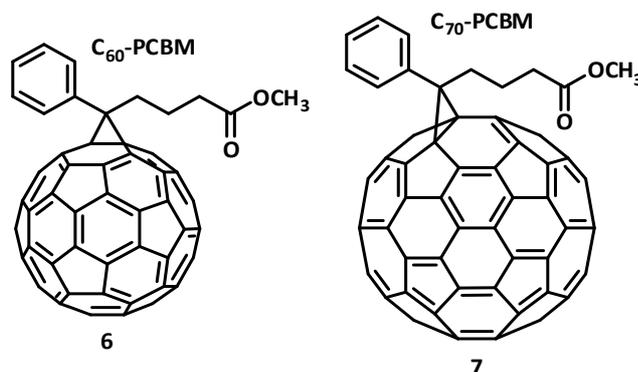


Abbildung 7: C₆₀-PCBM (**6**) und C₇₀-PCBM (**7**), zwei Elektronen-Akzeptoren.^[18]

Diese Fullerene haben ein niedrig liegendes LUMO, welches in der Lage ist, negative Ladungen gut zu stabilisieren.^[60,77] C₆₀-PCBM kann bis zu sechs Elektronen reversibel aufnehmen.^[18] Zudem erfolgt der Elektronentransfer von konjugierten Polymeren auf C₆₀-PCBM ultraschnell innerhalb von 45 fs, was die Quantenausbeute der Ladungstrennung stark erhöht.^[60,70] Die Fullerene zeichnen sich zudem durch ihre recht hohe

Elektronen-Mobilität aus.^[18,78] Die Derivatisierung der Buckminsterfullerene ist nötig, da sie unsubstituiert aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit nicht aus Lösung prozessiert und in geeigneter Weise als Teil einer BHJ verarbeitet werden können.^[18,44,79]

1.2.2 OLEDs – Funktion und Besonderheiten

Das Arbeitsprinzip von OLEDs basiert, stark vereinfacht, auf einigen wenigen Schritten. An der Kathode werden Elektronen bzw. an der Anode Löcher injiziert.^[42,80] Die Ladungsträger können durch das organische Material wandern und sobald sie aufeinandertreffen ein Exziton bilden. Im Anschluss kann das angeregte Elektron aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand unter Abstrahlung eines Photons relaxieren, die hierbei frei werdende Energie entspricht der Energie des abgestrahlten Lichts.^[42,81] Das an der Kathode injizierte Elektron besetzt dabei das LUMO des organischen Halbleiters, während das Loch durch Abgabe eines Elektrons aus dem Grundzustand des HOMO an der Anode erzeugt wird.^[42,46,81,82]

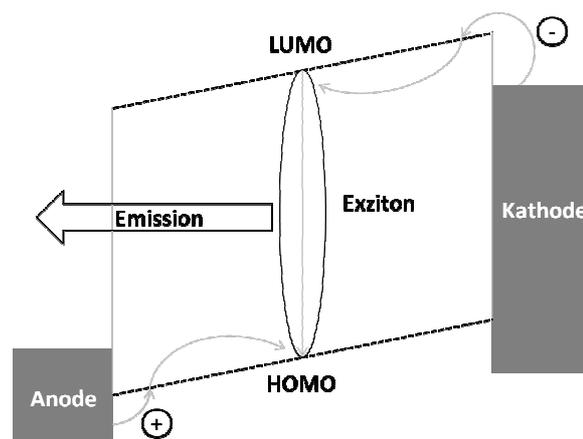


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Exziton-Bildung und des Exziton-Zerfalls in einer OLED.^[45,65,81]

Die Farbe einer OLED wird folglich durch die Energiedifferenz von HOMO und LUMO des in der aktiven Schicht verwendeten Materials bestimmt.^[22,42,81] Für die Anwendung in Displays, bei denen der RGB-Farbraum fein abgestimmt sein muss, ist es notwendig, Materialien zu finden welche die richtige Wellenlänge einer der Grundfarben emittieren.^[50] Zudem müssen diese Materialien über einen möglichst langen Zeitraum farbecht bleiben.^[42,50] Gerade die Suche nach blauen Emittlern gestaltet sich bei organischen Halbleitern als schwierig, da diese sehr energiereiches Licht emittieren müssen und dabei meist vergleichsweise schnell degradieren.^[81,83]

Neuere Generationen von OLEDs verwenden Phosphore auf der Basis von organischen Schwermetallkomplexen.^[81,84,85] Diese bieten den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplung den Übergang angeregter Elektronen durch Intersystem-Crossing aus spinverbotenen Triplett-Zuständen ermöglichen.^[81,84,85] Der Vorteil dieser phosphoreszenten Emitter lässt sich mit Hilfe der Quantenstatistik erklären. Da Elektron und Loch als Fermionen beide einen Spin von $s = \frac{1}{2}$ mit zufälliger Orientierung besitzen, ist bei ihrer Rekombination zu einem Exziton die Wahrscheinlichkeit ein dreifach entartetes Triplett-Exziton mit $S = 1$ zu bilden auch dreimal höher, als die Bildung eines Singulett-Exzitons mit $S = 0$.^[53,81,86,87] Während fluoreszente Materialien nur durch den Zerfall von Singulett-Exzitonen emittieren, können phosphoreszente Emitter zusätzlich Licht aus Triplett-Zuständen abstrahlen und zeigen eine bis zu vierfache Quanteneffizienz.^[53,81,85] Ein bekannter Vertreter der Substanzklasse der Triplett-Emitter ist das Tris(2-phenylpyridin)iridium(III) (**8**).

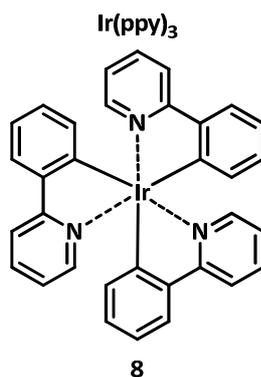


Abbildung 9: Struktur des Triplett-Emitters Tris(2-phenylpyridin)iridium(III) (Ir(ppy)_3) (**8**).

Wie zuvor erwähnt, werden OLEDs auf der Basis von „Small-Molecules“ durch aufwendige und kostenintensive Vakuumdepositions-Verfahren hergestellt.^[42,53,81,88] Um eine entsprechend hohe Leistung zu zeigen, sind sie meist aus vielen Schichten aufgebaut, die unterschiedliche Funktionen haben und nacheinander aufgetragen werden. Hierzu gehören unter anderem Loch- und Elektron-Injektions-Schichten sowie Transportschichten aus dotierten p-Typ- oder n-Typ-Halbleitern, um die Ladungen effizienter zu leiten.^[47,81,88,89] Für weißemittierende OLEDs (WOLEDs), beispielsweise für die Verwendung als Raumbelichtung oder in LCD-Displays als Hintergrundbeleuchtung, bei denen unterschiedliche Farben zu weißem Licht gemischt werden, kann die Anzahl der Schichten sogar zehn und mehr betragen.^[47,88] Polymerbasierte WOLEDs böten hier die Möglichkeit, den Aufwand durch eine Reduktion der nötigen Schichtzahlen zu verringern

bzw. die Verwendung von Druckverfahren zu ermöglichen.^[43,45–47,88] Die Effizienzen bleiben hier jedoch noch hinter den Erwartungen zurück.

Eines der Konzepte zum Design von polymerbasierten WOLEDs beruht auf der Funktionalisierung eines Polymers als Trägermaterial. Dabei werden die zur Funktionalisierung verwendeten Moleküle entweder direkt in die Polymerhauptkette eingebaut oder an selbige als Endgruppen angeheftet.^[42,45,47,90] Eines der hierzu häufig verwendeten Trägerpolymere ist Poly(9,9-dialkylfluoren) (**9**),^[47,90–93] ein blauer Emitter.^[90,94] Eine zweite Variante der WOLEDs hat eine den BHJ-OPVCs ähnliche Bauweise mit einem Polymerblend als aktiver Komponente.^[45,47] Hierzu werden beispielsweise zwei Polymere mit unterschiedlicher Bandlücke gemischt. Durch Energieübertragung kommt es hauptsächlich, aber nicht ausschließlich, zur Emission aus dem Material mit der energetisch niedriger liegenden Bandlücke.^[45–47] Das richtige Mischungsverhältnis der beiden organischen Komponenten lässt sowohl die Einstellung der Farbe des emittierten Lichts als auch die der Ladungsträger-Transport-Charakteristik zu.^[45–47]

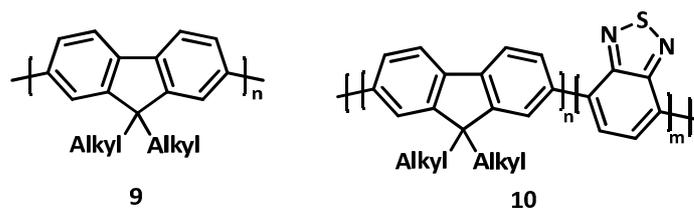


Abbildung 10: Poly[9,9-(dialkyl)fluoren] (**9**) und Poly(9,9-(dialkyl)fluoren) mit in die Hauptkette eingebauten 2,1,3-Benzothiazol-Einheiten (**10**).

1.2.2.1 Vorzüge von Dendrimern und hyperverzweigten Polymeren

Im Kontext funktionalisierter Trägerpolymere für den Einsatz in polymerbasierten OLEDs und vor allem in WOLEDs sind konjugierte Dendrimere und hyperverzweigte Polymere Substanzklassen mit vielversprechenden Eigenschaften.^[47,95–97]

Zur Synthese von Dendrimern bieten sich zwei Wege, die divergente und die konvergente Methode, an.^[98,99] Während bei der divergenten Methode konsekutiv verzweigte, teils geschützte Bausteine gekuppelt, entschützt und erneut mit teilweise geschützten, verzweigten Bausteinen verknüpft werden, erfolgt bei der konvergenten Methode zunächst die Synthese der dendritischen Arme. Erst danach werden sie an ein Kernmolekül gebunden.^[98,99] Durch ihren mit jeder Generation steigenden Verzweigungsgrad haben Dendrimere nach nur wenigen Generationen eine Vielzahl an Endgruppen und gleichzeitig eine hohe Symmetrie.^[96,98,99]

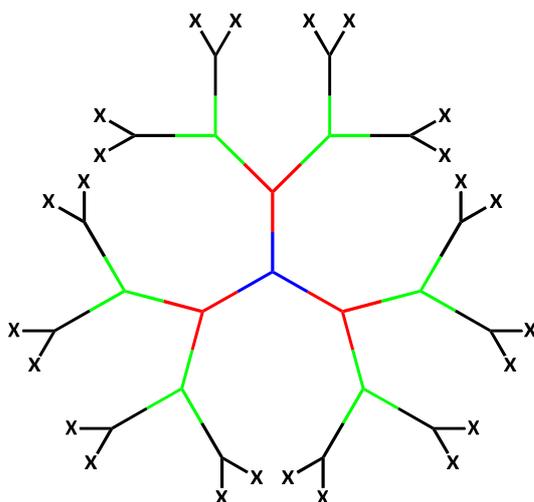


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Dendrimers der 4. Generation mit 24 Endgruppen (X). Die Nummer der Generation steigt in der Reihenfolge blau, rot, grün, schwarz.^[98]

Die Endgruppen eignen sich schließlich für eine Funktionalisierung, beispielsweise mit Emittlern oder Donor-Akzeptor-Bausteinen.^[47,95,96]

Nachteilig ist jedoch der große synthetische Aufwand für Dendrimere hoher Generationen. Bei der divergenten Variante wirkt sich vor allem die Aufreinigung während des Aufbaus der Generationen ungünstig auf die Reaktionsausbeuten aus. Durch die mit steigender Generation immer stärker werdende Ähnlichkeit, lassen sich die gewünschten Produkte und unvollständig abreagierten Nebenprodukte immer schlechter trennen.^[98,99] Bei der konvergenten Methode sorgt die sterische Hinderung bei großen Dendrimern meist für einen geringen Umsatz im letzten Syntheseschritt.^[98,99]

Um mit geringerem Aufwand dennoch eine große Zahl an Endgruppen zu erhalten, bieten sich hyperverzweigte Polymere als Alternative an.^[100,101] Diese werden durch die Verknüpfung von Monomeren mit mindestens drei funktionellen Gruppen erhalten. Die Monomere müssen hierbei jedoch unterschiedliche funktionelle Gruppen nach dem Muster A_nB tragen. Andere Monomertypen neigen zur Ausbildung von netzwerkartigen Strukturen und lassen sich nicht mehr in Lösung bringen.^[100,101]

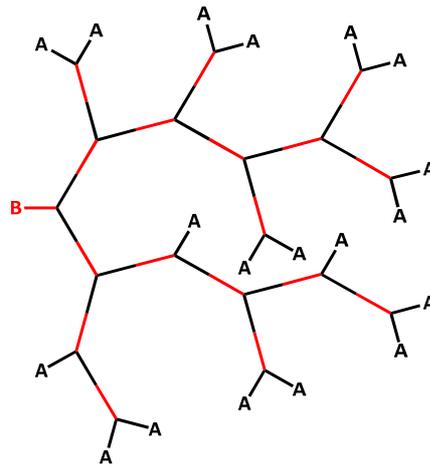


Abbildung 12: Darstellung eines hyperverzweigten Polymers auf der Basis eines A_2B -Monomers.^[100]

Durch die hohe Anzahl der Endgruppen von Dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren bietet sich die Möglichkeit, auch verschiedene Emitter in variierenden Verhältnissen an das hyperverzweigte Polymer zu binden. Dies ist für die Realisierung von WOLEDs interessant.^[47,95-97]

Stark verzweigte Polymere bergen auch Potential für OPVCs. Hierzu müssen die Endgruppen mit in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen absorbierenden Komponenten verknüpft werden. Die Absorption von Photonen eines großen Wellenlängenbereichs wird hierdurch möglich.^[95,102-104]

1.2.3 Einstellung der Bandlücke

Die Bandlücke ist bei organischen Halbleitern von besonderem Interesse. Entsprechend wichtig ist das Verständnis ihres Zustandekommens, um die Bandlücke für die spätere Anwendung einzustellen. Für den Einsatz in OPVCs und OLEDs werden allgemein Materialien mit kleinen Bandlücken benötigt.^[18,92]

Konjugierte Makromoleküle aus aromatischen Bausteinen sind eine besonders interessante Klasse von organischen Halbleitern. Die spezielle Struktur des konjugierten π -Elektronensystems der aromatischen Einheiten ermöglicht die Ausnutzung mesomerer Effekte zur Verkleinerung der Bandlücke. Die aromatische Form tritt in Konkurrenz zur entsprechenden quinoiden Form. Dabei bekommt die Bindung zwischen den aromatischen Einheiten einen bestimmten Doppelbindungscharakter, wodurch sich die Bindungslänge zwischen den Segmenten verringert.^[18,105,106] Die quinoide Form zeichnet sich dabei durch eine kleinere Bandlücke aus. Dies rührt von dem Verlust der

Aromatizität und deren Stabilisierungsenergie her.^[18,105] Bestimmte Heteroaromaten zeigen aufgrund ihrer geringen aromatischen Stabilisierungsenergie (Resonanzenergie) eine stärkere Neigung zur Ausbildung quinoider Strukturen als benzoide Bausteine, wodurch sich die Einbindung solcher Abschnitte in das konjugierte Rückgrat eines halbleitenden Polymers zur Verkleinerung der Bandlücke eignet.^[18,106] Polythiophene (**11**) ($E_g \approx 2,0 \text{ eV}$)^[18] haben daher eine kleinere Bandlücke als Poly(*p*-phenylene) (**12**) ($E_g \approx 3,2 \text{ eV}$)^[18] oder Poly(*p*-phenylvinylene) (**13**) ($E_g \approx 2,5 \text{ eV}$)^[18], hervorgerufen durch die stärker ausgeprägte Aromatizität des Benzols gegenüber dem Thiophen.^[18] Die Einführung der Vinylgruppen in Poly(*p*-phenylvinylene) senkt die Bandlücke hingegen bereits signifikant, da die aromatische Resonanzenergie je π -Elektron reduziert ist.^[18]

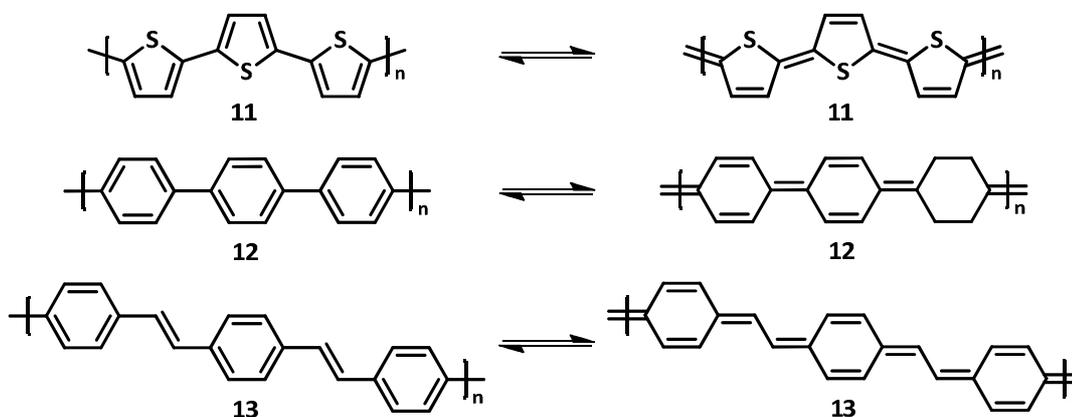


Abbildung 13: Aromatische (links) und quinoide (rechts) Resonanzstrukturen von Polythiophen (**11**), Poly(*p*-phenylene) (**12**) und Poly(*p*-phenylvinylene) (**13**).^[18]

Um die HOMO-LUMO-Energielücke (E_g) weiter zu senken, ist es möglich innerhalb der Polymerketten alternierend elektronenreiche und elektronenarme Gruppen anzuordnen.^[18,60,105,107] Die elektronenschiebende Gruppe wird in diesem Kontext als Donor bezeichnet und die elektronenziehende Gruppe als Akzeptor. Dies darf nicht mit dem Donor-Akzeptor-Konzept bei BHJ-OPVCs verwechselt werden. Der einsetzende Push-Pull-Effekt führt durch die Interaktion der Molekülorbitale der einzelnen Bausteine zu einer Verkleinerung der Bandlücke.^[105,108-110] HOMO- und LUMO-Energieniveaus von Donor und Akzeptor sind in dem resultierenden Molekül energetisch stärker aufgespalten.^[18]

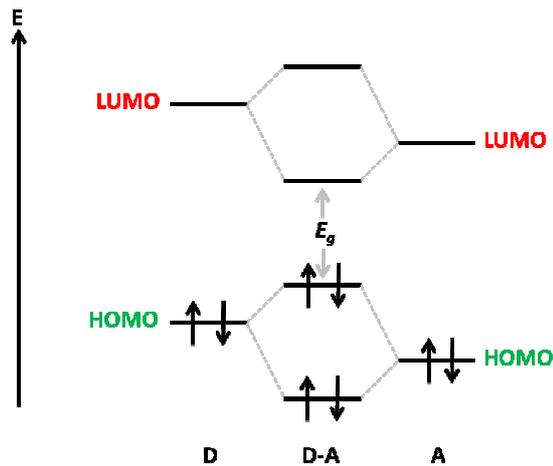


Abbildung 14: Verkleinerung der Bandlücke durch den Aufbau einer alternierenden Donor-Akzeptor-Struktur.^[18]

Typische Donor-Einheiten sind Thiophen (**14**), Fluoren (**15**) oder Carbazol (**16**).^[18,90,92] Beispiele für Akzeptor-Bausteine sind 2,1,3-Benzothiadiazol (**17**) oder Quinoxalin (**18**).^[18,92,111]

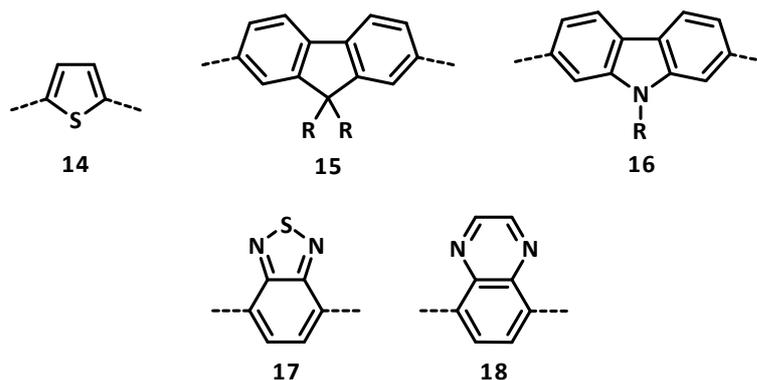


Abbildung 15: Beispiele von Donor- (obere Reihe) und Akzeptor-Bausteinen (untere Reihe).^[18]

Durch den potentiell quinoiden Charakter der Makromoleküle wird eine Planarisierung des Systems begünstigt.^[18,112] Auch dies ist förderlich, um die HOMO-LUMO-Energielücke des konjugierten Moleküls zu verkleinern.^[18,113] Umso weniger die Hauptkette des konjugierten Systems verdreht ist, umso stärker ist die Delokalisation der Elektronen über das konjugierte π -System.^[18,112,114] Die Versteifung des Systems lässt sich durch eine durchdachte Wahl der Bausteine weiter begünstigen. Ein schwacher Effekt kann bereits durch Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülteilen hervorgerufen werden,^[18,108,112] während die Extremform sogenannte Leiterpolymere darstellen, welche durch Verbrückung der Strukturbausteine entstehen.^[50,115] Durch den Einsatz von starren Segmenten in sogenannten Stufenleiterpolymeren kann indes schon eine deutliche Reduktion der Bandlücke realisiert werden.^[18,112] Für das bereits zuvor erwähnte

Polythiophen-System **11** führt die Verbrückung jeweils dreier Wiederholungseinheiten zu verbrückten Terthiophensegmenten bei Poly(terthiophen) (**19**) und einer Verringerung der Bandlücke auf 1,1 eV.^[18,112]

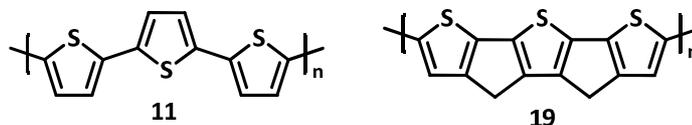


Abbildung 16: Polythiophen (**11**) mit $E_g = 2,0$ eV und Poly(terthiophen) (**19**) mit $E_g = 1,1$ eV.^[18]

Um den Vorteil der Prozessierbarkeit aus Lösung bei polymeren Halbleitern nutzen zu können, müssen Seitengruppen, die für eine Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sorgen, in die Systeme eingeführt werden.^[28,43–45,116] Dies führt aufgrund des sterischen Anspruches solcher Seitenketten jedoch oft zu einer Verdrehung des Polymerrückgrates und somit zu einer Verbreiterung der Bandlücke.^[18,44,117] Um die Torsion der Segmente abzumildern, sollten löslichkeitsvermittelnde Seitenketten so in die Polymere integriert werden, dass sie möglichst wenig mit Nachbargruppen interagieren. Bei Poly(9,9-dialkylfluoren)en (**9**) wird beispielsweise bevorzugt die 9-Position mit Seitenketten funktionalisiert.^[90,117] Bei Poly(3-alkylthiophen)en (**20**) kann durch eine geschickte Reaktionsführung eine Regioregularität von bis zu 99 % erzielt werden, verbunden mit einer Planarisierung des Polymerrückgrates.^[118–120]

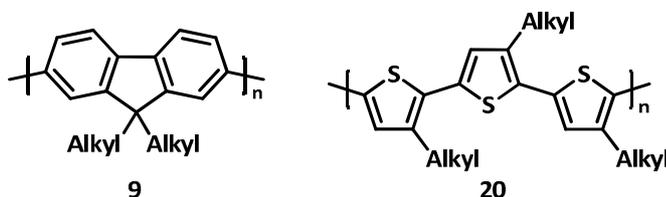


Abbildung 17: Poly(9,9-dialkylfluoren) (**9**) und head-to-tail verknüpftes, regioreguläres Poly(3-alkylthiophen) (**20**).

1.2.4 Filmmorphologie – Verhalten und Kontrolle

Neben den optischen Eigenschaften der in der aktiven Schicht verwendeten Materialien, sind bei der organischen Elektronik die Festkörpereigenschaften der Halbleiter von großer Bedeutung.^[44,45,71,121,122] Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülsegmenten oder ganzen Molekülen haben eine große Wirkung auf die Effizienz eines Bauteils.^[17,18,123] Verschiedene aromatische Einheiten zeigen eine ausgeprägte Neigung, übergeordnete Strukturen durch π -Stacking auszubilden.^[44,74,118,124] Hierbei ordnen sich Molekülsegmente durch starke π - π -Wechselwirkungen übereinander an, wodurch

Elektronen und Löcher entlang der Stapel durch intermolekularen Ladungsträgertransport transportiert werden können.^[44,45,81,118] Solche Materialien erlauben Ladungsträgern sowohl innerhalb der Moleküle als auch entlang der π -Stacks transportiert zu werden.^[44,96] Leider zeigt eine Reihe von konjugierten Makromolekülen die Neigung sich im Festkörper so anzuordnen, dass Leitungswege parallel zum Substrat entstehen, obgleich für eine Anwendung in OPVCs und OLEDs der Ladungsträgertransport bevorzugt orthogonal zum Substrat erfolgen sollte.^[44,56,73,74,96,121] Um diesem Effekt entgegenzuwirken, muss entweder durch Modifikation der Moleküle die Anordnung senkrecht zum Substrat erzwungen oder die Ordnung des Materials in gewissem Maß gestört werden, um eine Isotropie der elektronischen Eigenschaften, wie beispielsweise in hyperverzweigten Strukturen, hervorzurufen.^[96,104]

Vor allem bei OPVCs und OLEDs mit BHJ-Aufbau ist die Beherrschung der sich ausbildenden Überstrukturen von enormer Wichtigkeit. Wie zuvor erläutert, ist neben der Ausbildung der für den Ladungstransport unerlässlichen Leitungswege die gezielte Erzeugung von Domänen kontrollierter Größen essentiell für die Konzeption effizienter Bauelemente.^[45,56,65,74] Bei der Prozessierung aus Lösung haben Parameter wie die Konzentration, im Falle von Blends das Mischungsverhältnis der Makromoleküle, die Polarität des Lösungsmittels, dessen Verdampfungsgeschwindigkeit sowie die Temperatur einen Einfluss auf die Beschaffenheit und Morphologie des Films.^[17,18,44,45,122,125] Die Bildung von Aggregaten vor der Prozessierung der Filme, wobei vor allem die Konzentration der Lösung und die Wahl des Lösungsmittels äußerst wichtig sind, bietet weitere Ansatzpunkte, die Beschaffenheit der aktiven Schicht zu beeinflussen.^[122,125,126] Da morphologische Defekte im Film zur ungewollten Rekombination von Exzitonen und Ladungen führen können, muss die makroskopische Ordnung des Films möglichst groß sein.^[44,47,56]

Die Stabilität der Filmmorphologie korreliert dabei mit der Lebensdauer von Bauelementen der organischen Elektronik. Mischungen unterschiedlicher Makromoleküle neigen durch ihre geringe Mischungsentropie zur Entmischung.^[127-129] Diese Entmischungsneigung kann zur Ausbildung von Makrodomänen führen.^[72,127,128] In OPVCs führen solche Makrodomänen zu einem Leistungsverlust, da eine erhöhte Menge der erzeugten Exzitonen außerhalb ihres durchschnittlichen Diffusionsweges zu einer Phasengrenze erzeugt wird.^[45,56,72] Bei großflächigen OLEDs kann die Ausbildung von

Makrodomänen im Extremfall zu einer inhomogenen Lichtemission von der Oberfläche führen. Die Entmischung kann bei erhöhter Temperatur, wie sie vor allem während des Betriebs von OPVCs unvermeidbar ist, verstärkt werden.^[44,72] Zudem kann eine zuvor erzwungene Anordnung der Moleküle durch eine Erwärmung der aktiven Schicht, vor allem wenn die Glasübergangstemperatur überschritten wird, verloren gehen.^[44,72]

1.2.4.1 Blockcopolymere

Um die morphologische Stabilität der Filme zu erhöhen und die Entmischungsneigung zu unterdrücken, ist die Verwendung von Blockcopolymeren vielversprechend.^[130] Bei diesen sind zwei oder mehr unterschiedliche Polymerblöcke kovalent aneinander gebunden, wodurch eine makroskopische Trennung der Blöcke nicht mehr möglich ist. In Abhängigkeit der Anzahl der unterschiedlichen Blöcke werden die resultierenden Polymere in Di-, Tri- oder Multiblockcopolymere unterteilt.^[130,131]

Blockcopolymere können als Additiv zu Mischungen von Homopolymeren die morphologische Stabilität von Polymerblends enorm erhöhen.^[69,132-134] In einigen Fällen kann die Einbindung von Blockcopolymeren in die aktive Schicht sogar Selbstheilungsprozesse bei auftretenden Defekten hervorrufen, da sich umliegende Moleküle an den Segmenten des Blockcopolymer neu ausrichten können.^[69,132,133,135]

Durch die schlechte Mischbarkeit der einzelnen Blöcke eröffnen sich interessante Möglichkeiten, die Morphologie innerhalb der aktiven Schicht durch selbstorganisierende Blockcopolymere gezielt zu steuern. Dabei spielt das Längenverhältnis der Blöcke zueinander eine hervorgehobene Rolle.^[127] Für Diblockcopolymere aus zwei flexiblen, amorphen Blöcken ist das in Abbildung 18 gezeigte Schema zu deren Selbstorganisation aufgestellt worden.^[127]

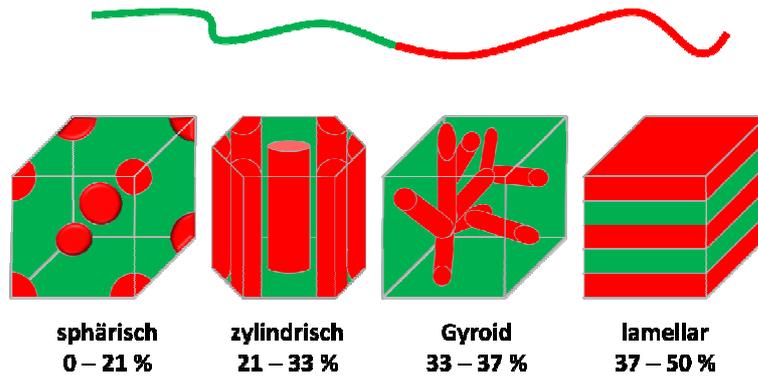


Abbildung 18: Festkörpermorphologie von flexiblen, vollständig amorphen Diblockcopolymeren in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Blöcke.^[136]

All-Konjugierte Blockcopolymeren können auch als alleiniges Material in der aktiven Schicht photonischer Bauteile verwendet werden.^[69,134,137] Aufgrund des Vorhandenseins starrer Blöcke und einer starken Kristallisationsneigung folgen sie dem Schema aus Abbildung 18 nicht mehr, sondern neigen zu einer Ausbildung lamellarer Überstrukturen, solange die Selbstorganisation nicht alleinig durch die Kristallisation gesteuert wird.^[44,73,134,138] Berechnungen zeigen, dass bei OPVCs die Effizienz bei zylindrischer oder lamellarer Anordnung gegenüber einer gyroiden oder ungeordneten Anordnung gesteigert sein sollte.^[136] Die Suche nach Methoden, Systeme aus all-konjugierten Blockcopolymeren näher an eine zylindrische oder lamellare Anordnung der Domänen zu bringen, ist Gegenstand aktueller Forschung.^[73,139] Einige Versuche zielen dabei auf die Nutzung von Temperaturgradienten bei der Selbstorganisation, auf das Einwirken von Lösungsmitteldämpfen sowie die Verwendung von Scherkräften oder elektrischen Feldern.^[73,139] Eine anderer Ansatz ist die gezielte Formierung von Aggregaten vor der Auftragung des Polymerfilms auf das Substrat.^[126,140] Bei Blockcopolymeren bieten sich aufgrund der unterschiedlichen Natur der Blöcke zusätzliche Variationsmöglichkeiten bei der Ausbildung von Überstrukturen. Zeigen die einzelnen Blöcke eine unterschiedliche Löslichkeit aufgrund eines amphiphilen Charakters, können beispielsweise Vesikel oder Mizellen gebildet werden.^[17,125,140] Die Verwendung polarer Seitenketten für den einen und unpolarer Seitenketten für den zweiten Block (Amphiphiles-Prinzip) sind hierbei von besonderem Interesse.^[17,30,125,140,141] Die Bildung von zylindrischen oder lamellaren Überstrukturen, welche orthogonal zum Substrat ausgerichtet sind, wäre der nächste logische Schritt zu Morphologien mit Anwendungspotential für organische Solarzellen.

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit sind Synthese und Charakterisierung einer Reihe von konjugierten, hyperverzweigten Polymeren und Blockcopolymeren. Die Polymere sollen dabei auf ihre potentielle Eignung als OPVC- oder OLED-Material untersucht werden. Folgende Zielsetzung wurde dabei im Einzelnen gestellt.

- 1) Ein lineares Blockcopolymer Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (P3HT-*b*-PFTBTT) (**21**) soll synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Kombination der Polymerblöcke in einem Molekül ist für den Einsatz in OPVCs erfolgversprechend, da beide Komponenten gut aufeinander abgestimmte Energieniveaus haben und Blends beider Homopolymere bereits in Solarzellen getestet wurden, die vollkommen auf PCBM-Akzeptoren verzichteten (sogenannte All-Polymer-OPVCs). In diesem System fungiert das Polythiophen als Donor und das alternierende Copolymer als Akzeptor.^[45,71] Für Vergleichszwecke sollen die Homopolymere ebenfalls hergestellt und charakterisiert werden.

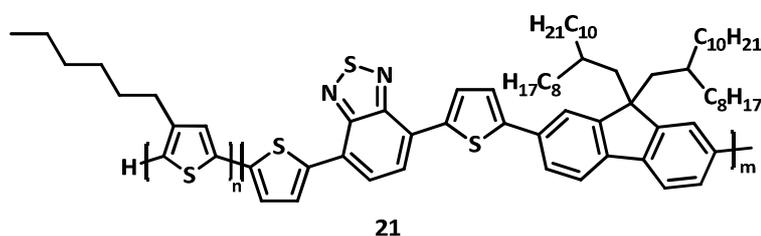


Abbildung 19: Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**21**).

- 2) Hyperverzweigte Polymere sollen auf der Basis von Polytruxen mit 4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**23**) als Farbstoff-Gruppen oder Triplettmitter-Endgruppen auf der Basis von Ir(ppy)₃ (**24**) realisiert werden. Eine mögliche Anwendung, vor allem für das mit dem Schwermetallkomplex funktionalisierte Polymer, sind OLEDs.

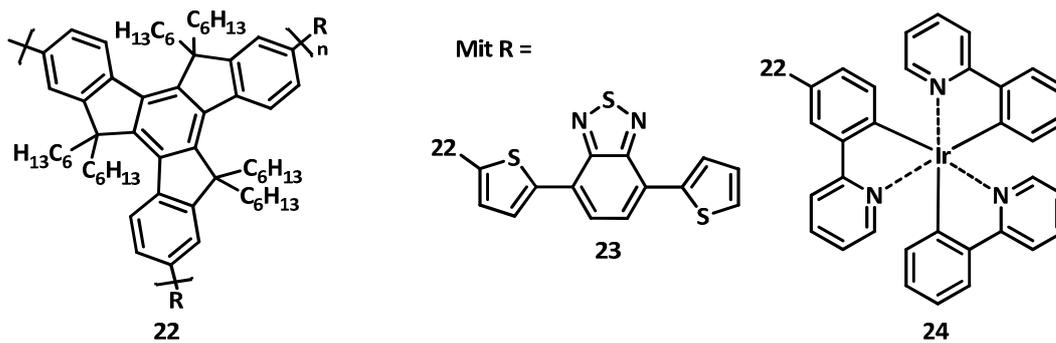


Abbildung 20: Poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**22**) und dessen gewünschte Endgruppen 4-(2-thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**23**) sowie [4-Phenyl-2-pyridin-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)] (**24**).

3) Zudem sollen hyperverzweigte Multiblockcopolymere auf der Basis von Polytruxen-Kernsegmenten und Poly(3-hexylthiophen) (**25**) bzw. Poly[3-(6-bromhexyl)-thiophen] (**26**) als Endgruppen hergestellt werden. Das Multiblockcopolymer mit **26** erlaubt eine polymeranaloge Funktionalisierung zu ionischen Polyelektrolyt-Seitengruppen. Eine mögliche Anwendung sind auch hier OPVCs und OLEDs.

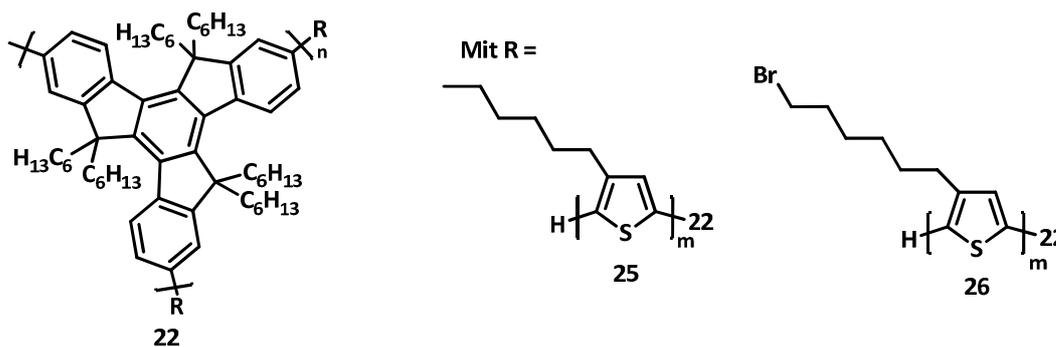


Abbildung 21: Poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**22**) und Poly(3-hexylthiophen) (**25**) und Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**26**) als polymere Endgruppen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Die Wahl der Bausteine – Darlegung der Synthesestrategie

Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen sind in der organischen Chemie ein hochpotentes Werkzeug, um komplexe Moleküle herzustellen.^[142–146] Für die Synthese von konjugierten Polymeren bieten sich unterschiedliche Varianten an und ihre Wahl richtet sich nach den verwendeten Monomeren, der Toleranz von vorhandenen funktionellen Gruppen und den gewünschten Eigenschaften der Zielpolymere.^[18,146–148] Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf Übergangsmetallkatalysen zurückgegriffen, die unter die Kategorien Kumada-, Stille- bzw. Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, die sogenannte Yamamoto-Kupplung sowie die mit Palladium katalysierte Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung fallen.^[17,117,118,120,149–151] Diese Reaktionen folgen dem in Abbildung 22 dargestellten allgemeinen Katalysezyklus.^[18,152]

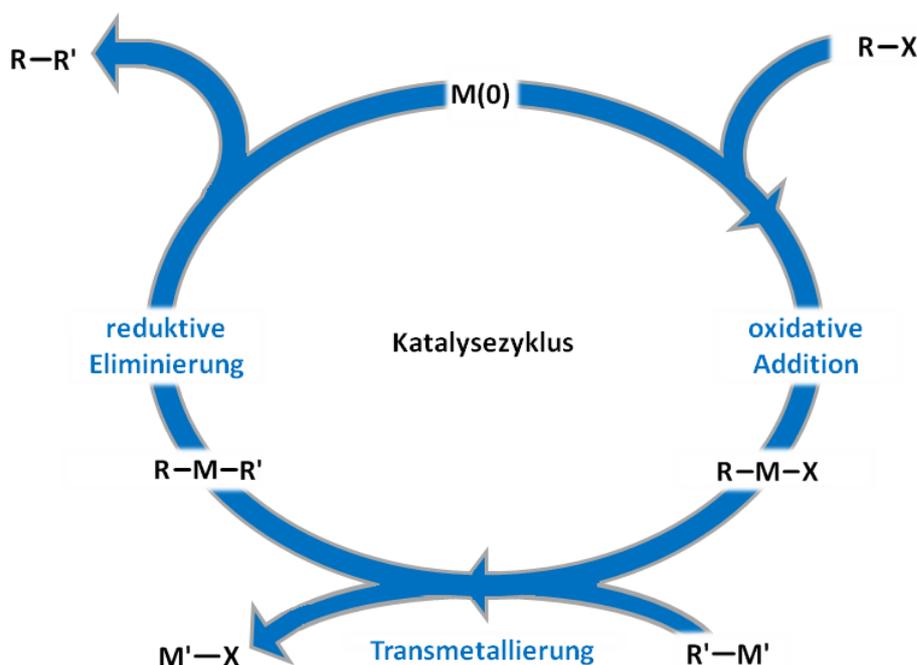


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Übergangsmetall-Katalysezyklus.^[18,152]

Die Entwicklung von geeigneten Synthesestrategien zur Gewinnung der in Kapitel 1.3 vorgestellten Polymere wird in dem sich anschließenden Abschnitt dargelegt.

2.1.1 Syntheseroute für die Herstellung der Homopolymere

Im Folgenden wird die Wahl der für die Blockcopolymersynthesen verwendeten Bausteine näher erläutert.

2.1.1.1 Poly(3-alkylthiophene) – Wohldefinierte Polymere

Head-to-tail-verknüpfte, regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e (**20**), unter diesen insbesondere Poly(3-hexylthiophen) (**25**), sind eine intensiv erforschte Klasse polymerer Halbleiter.^[118,120,123] Dies liegt unter anderem an ihrer Eigenschaft supramolekulare, hochgeordnete Strukturen auszubilden.^[118] Wie in Kapitel 1.2.3 dargelegt, ordnen sich die Alkylketten der Thiophensegmente so an, dass die Torsion der Bausteine der Hauptkette minimal wird.^[18,124] Durch die hierdurch hervorgerufene Planarität des Polymerückgrates können die Polymerketten nahe aneinander rücken und zeigen eine ausgeprägte Neigung zum π -Stacking.^[44,123,138] Diese Stacks rufen wiederum lamellare Strukturen hervor, welche dann als hochgeordnete, faserartige Morphologien an der Oberfläche der Polymerfilme sichtbar werden.^[44,132,138]

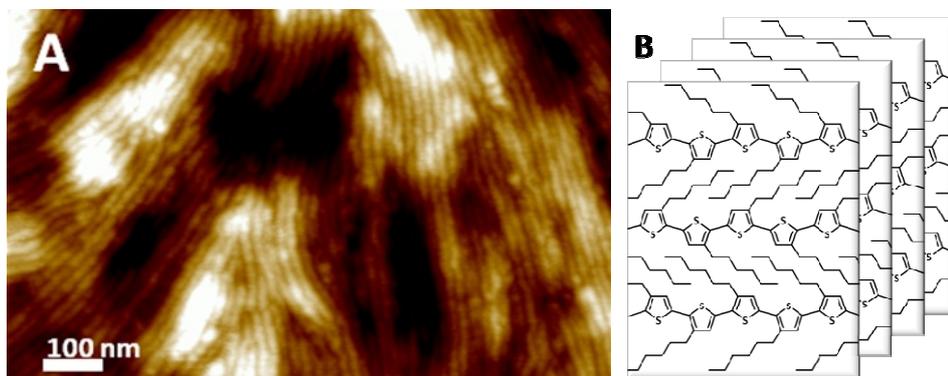


Abbildung 23: A) Vergrößerte Oberfläche eines Films aus **25**, die Ausbildung der faserartigen Überstruktur ist zu erkennen. B) Schematische Darstellung der Anordnung der Polymerketten auf molekularer Ebene mit angedeutetem π -Stacking.^[124,132,147]

Ob und wie stark ausgeprägt diese Strukturen sich durch die selbstorganisierenden Eigenschaften des Polymers bilden, ist wiederum vom Molekulargewicht und seiner Verteilung abhängig.^[44,138]

Ein anderer Grund für das wissenschaftliche Interesse an Poly(3-alkylthiophen)en ist die hohe Steuerbarkeit ihrer Synthese, insbesondere im Hinblick auf Polydispersitätsindex und Regioregularität der Zielpolymere.^[118-120,153,154]

Obwohl eine Reihe von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen zur Gewinnung von

regioregulärem Poly(3-alkylthiophen)en (**20**) wie Stille- und Suzuki-Varianten zur Verfügung stehen,^[118] besteht die Grignard-Metathese-Methode (GRIM-Methode) nach McCullough durch ihre einfache Reaktionsführung bei gleichzeitig guten Ergebnissen. So ist nicht nur die Regioregularität mit bis zu über 99 % sehr hoch,^[118,119,153] auch der Polydispersitätsindex ist mit Literaturwerten von 1,2 – 1,4^[118] gering und kann im Einzelfall im Bereich von ca. 1,1 liegen.^[119,132,153,155]

Der GRIM-Methode gingen kurz nacheinander entwickelten Synthesen der Arbeitsgruppen von Rieke und McCullough voraus. Bei diesen werden Metallorganyle verwendet, die aus 2,5-Dihalogen-3-alkylthiophenen (Rieke) bzw. 5-Halogen-3-alkylthiophenen (McCullough) *in situ* hergestellt werden. Bei der frühen McCullough-Variante(I) werden MgX-Funktionen in 5-Position des Thiophens über eine intermediäre Lithiierung eingebaut, während bei der Rieke-Variante hochreaktives Rieke-Zink verwendet wird, um bevorzugt in 5-Position Zink in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung zu insertieren.^[118,154,156] Beide Reaktionen müssen bei tiefen Temperaturen zwischen -40 °C und -78 °C über mehrere Stunden erfolgen, damit die Metalle möglichst regioselektiv in 5-Position des Thiophens eingeführt werden, wodurch der Aufwand beider Synthesen erhöht ist.^[118,154,156]

Später entwickelten McCullough und Mitarbeiter die vereinfachte GRIM-Methode, welche Grignard-Reagenzien verwendet, um bevorzugt die 5-Position von 2,5-Dibrom-3-alkylthiophenen (**27**) zu metallieren. Die gewünschte Spezies kann dabei in einer Ausbeute von bis zu 75 % erzeugt werden, wenn die Reaktion bei 80 °C durchgeführt wird.^[118-120,156] Lohwasser und Thelakkat veröffentlichten Arbeiten zur Modifikation der Grignard-Metathese-Methode nach McCullough, nach welchen die Generierung der für die Katalyse aktiven Thiophenspezies auf 100 % steigen kann (im Folgenden als nach Thelakkat oder McCullough unterschieden).^[120]

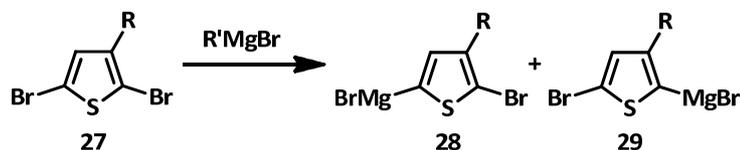


Abbildung 24: Bildung der Grignard-Intermediate bei der GRIM am Beispiel eines 2,5-Dibrom-3-alkylthiophens (**27**).^[119,153]

Der Unterschied beider GRIM-Varianten liegt vor allem in der Temperatur und der Reaktionszeit. Bei beiden werden Alkylgrignard-Verbindungen zur Bildung von **28** genutzt, während nach McCullough für zwei Stunden bei etwa 80 °C erhitzt wird,^[118,157] wird

nach Thelakkat bei Raumtemperatur für 20 Stunden gerührt.^[120] Bei beiden Varianten wird das Alkylgrignard-Reagenz vollkommen umgesetzt, die Ausbeute von **28** ist jedoch unterschiedlich. Nach McCullough werden **28** und **29** im Verhältnis 3:1 gebildet,^[118,157] nach Thelakkat entsteht exklusiv **28**.^[120]

Der anschließende Umsatz zum Polymer erfolgt nickelkatalysiert, bei der Rieke-Methode durch eine Negishi-Kreuzkupplung und bei den McCullough-Varianten durch eine Kumada-Kreuzkupplung. Dabei reagieren in 5-Position metallierte Monomere bevorzugt, die entsprechenden in 2-Position metallierten Derivate sind stärker gehindert und reagieren langsamer.^[119,158] Wird die Polymerbildungsreaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, verläuft sie als Kettenwachstumsreaktion nach dem in Abbildung 25 dargestellten Schema.^[119,120,153] Dies liegt an der hohen Affinität der verwendeten Nickel-Katalysatoren zu Thiophenen, wodurch der Katalysator während der Reaktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen an der Polymerkette gebunden bleibt.^[119,120,153] Zur Abspaltung des Katalysators bei Reaktionsende empfiehlt sich die Verwendung von konzentrierter Salzsäure. Die Nutzung von Wasser bei pH = 7 kann zur Einführung einer OH-Gruppe oder zu einer unkontrollierten Kupplung zweier Polymerketten führen, während in stark saurem Medium gezielt ein Wasserstoffatom an dem betreffenden Kettenende eingeführt wird.^[120,153]

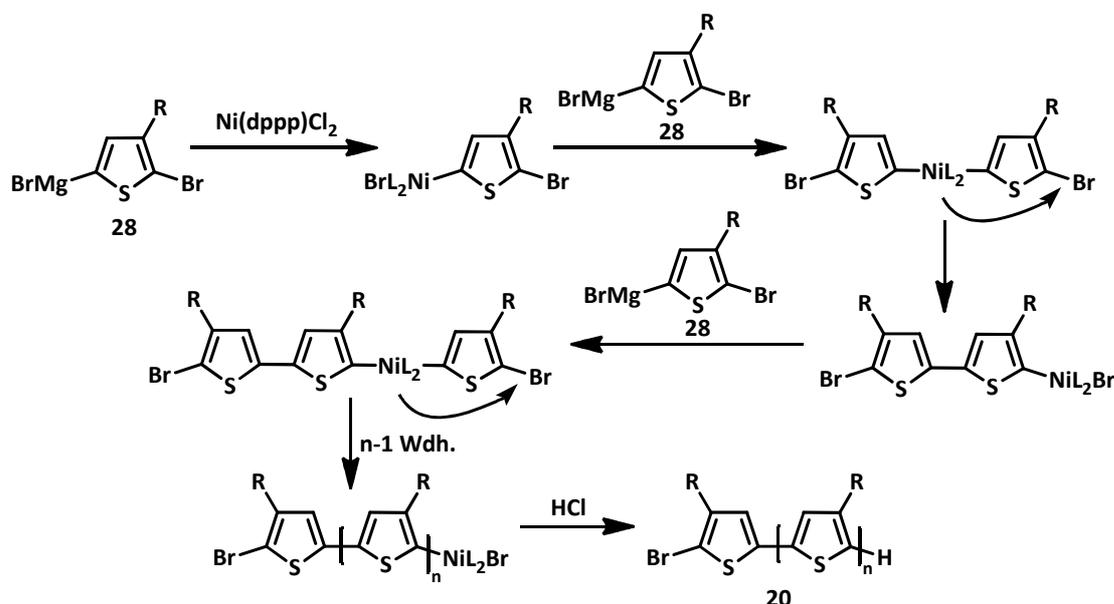


Abbildung 25: Mechanismus der nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung am Beispiel der GRIM-Variante.^[119,153]

Die kleinen Polydispersitäten lassen sich auf den Ablauf als Kettenwachstumsreaktion zurückführen. Jeder Nickel-Komplex erzeugt bei der Reaktion genau eine Polymerkette,

wodurch die Größe des Polymers schon vor Reaktionsbeginn durch das Verhältnis von Katalysator zu aktiver Thiophenspezies begrenzt werden kann.^[119,120,153] Der einzelne tail-to-tail-Defekt, welcher während des Starts der Kettenwachstumsreaktion entsteht, ist der Grund, weshalb die Regioregularität etwas kleiner als 100 % ist.^[118,119]

Das am Kettenende verbleibende Brom bietet verschiedene Möglichkeiten, als aktive Stelle für nachfolgende Reaktionen zu dienen, wie etwa zur Einführung funktioneller Ankergruppen für Nanopartikel.^[118,159,160] Für die Synthese von Blockcopolymeren sind bromterminierte Poly(-3-alkylthiophen)e (**20**) ein idealer Teilblock, da das endständige Brom die kovalente Bindung an andere Polymerblöcke erlaubt und die kleine Polydispersität die Molekulargewichtsverteilung des gewünschten Blockcopolymers vorteilhaft beeinflusst.^[17,138,141]

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit bromterminierte Poly(3-alkylthiophen)e (**20**) als makromolekulare Endcapper in Polykondensationen von AB-Typ-Monomeren verwendet.^[132,155] Die makromolekularen Endcapper wurden über die GRIM-Variante nach McCullough hergestellt. Ein Teil der Poly(3-hexylthiophen)e (**25**) wurde über die ursprüngliche McCullough-Route und ein weiterer Teil, wegen der gesteigerten Ausbeute, nach der Thelakkat-Variante synthetisiert. Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**26**) wurde ausschließlich nach Thelakkat gewonnen.

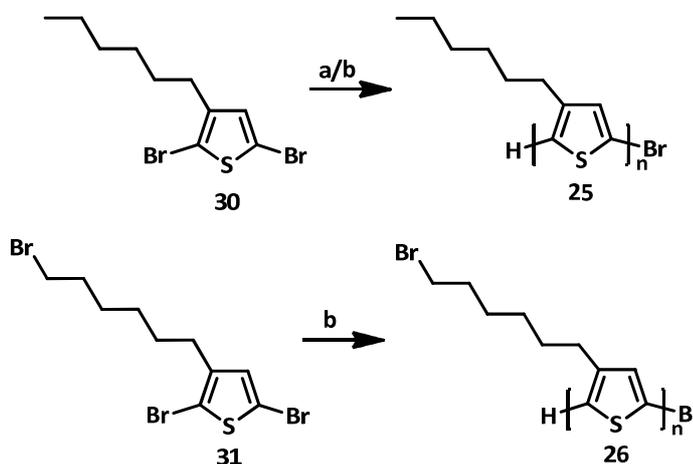


Abbildung 26: Syntheschema zur Gewinnung von **25** und **26**. a) Nach McCullough: 1.: THF, 0,97 mol% *t*-BuMgCl, 80 °C, 2 h; 2.: Ni(dppp)Cl₂, 30 min., HCl. b) THF, 0,97 mol% *t*-BuMgCl, RT, 24 h; 2.: Ni(dppp)Cl₂, 30 Min, HCl.

Die Synthese der Monomere ging von kommerziell erhältlichem 3-Hexylthiophen (**32**) bzw. 3-Bromthiophen (**33**) aus. Letzteres wurde zunächst in 3-Position mit 1,6-Dibromhexan (**34**) alkyliert. Die Bromierung der aromatischen 2- und 5-Positionen erfolgte bei **32** und 3-(6-Bromhexyl)thiophen (**35**) jeweils mit *N*-Bromsuccinimid (NBS).

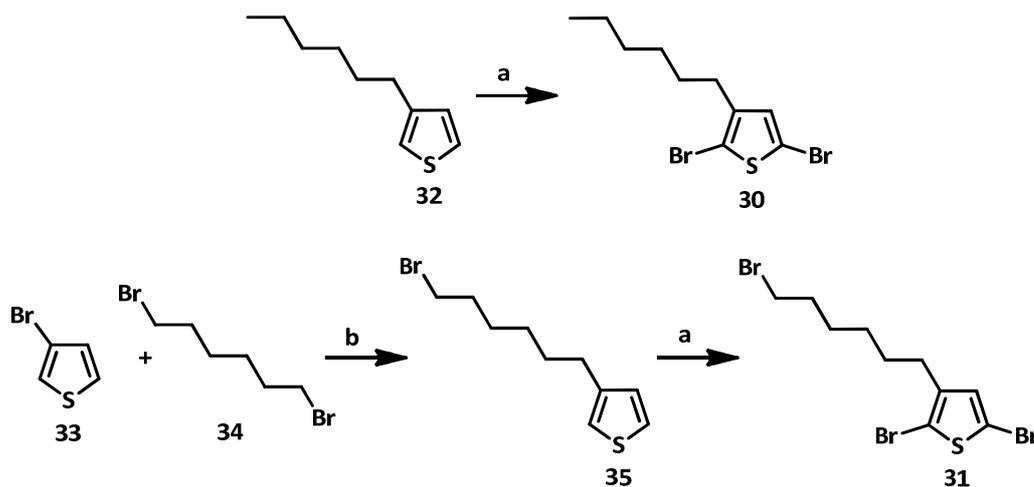


Abbildung 27: Syntheseroute zur Darstellung von **31** und **32**. a) DMF, NBS. b) 1.: Hexan, THF, *n*-BuLi, THF.

2.1.1.2 Poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**39**) – Ein alternierendes Donor-Akzeptor-Copolymer

Polyfluorene sind hinlänglich als vielseitige Polymerklasse bekannt.^[90,117,161] Durch ihre hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute und guten Ladungsträgertransporteigenschaften wurden sie vielfältig als Emittermaterial in OLED-Anwendungen genutzt.^[47,90–93] Obwohl Polyfluorene recht stabil gegenüber Photodegradation sind und damit auch für einen Einsatz in OPVCs in Frage kämen, ist Polyfluoren durch seine große Bandlücke von $E_g = 3,0$ eV wenig für die Absorption von Sonnenlicht geeignet.^[18,90] Die Einbindung von Fluoreneinheiten in alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere führt hingegen zu einer verringerten HOMO-LUMO-Energielücke und damit zu vielversprechenden Eigenschaften für die Anwendung in Solarzellen.^[18,45,60,71,92] Aus synthetischer Sicht ist Fluoren als Baueinheit gut geeignet, da sich in 2- und 7-Position funktionelle Gruppen wie Halogene oder Boronsäuren bzw. Boronsäureester einführen lassen, welche schließlich unterschiedliche Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen zulassen.^[18,90,92,93] Die Wasserstoffatome in 9-Position lassen sich zudem vergleichsweise einfach durch löslichkeitsvermittelnde Gruppen substituieren, beispielsweise durch Alkylgruppen, ohne hierdurch die Planarität des Systems zu stören.^[18,90] Die Verwendung von 2,1,3-Benzothiadiazol als Akzeptorbaustein brachte beispielsweise eine ganze Reihe von alternierenden Copolymeren mit großem Potential für den Einsatz in OPVCs hervor.^[18,60,71]

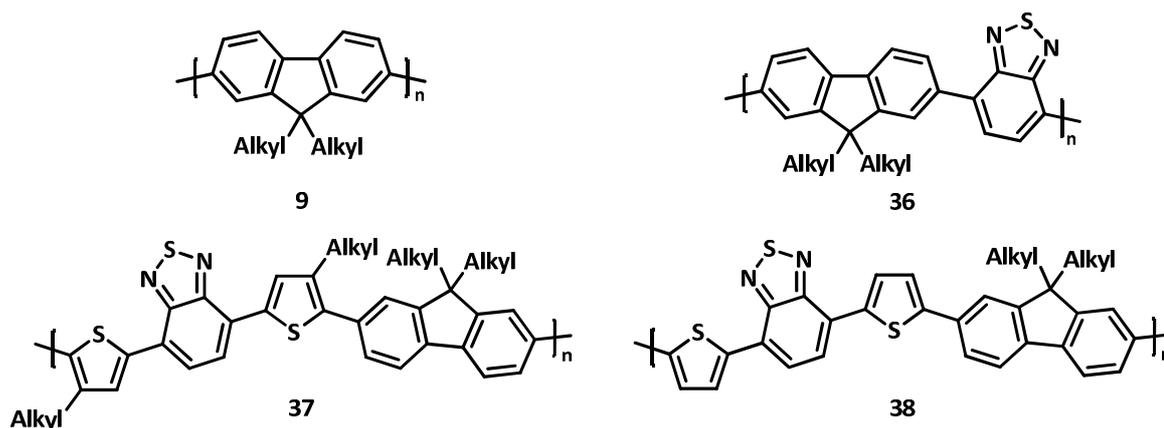


Abbildung 28: Struktur einiger alternierender Donor-Akzeptor-Copolymere mit Alkylfluoren als Donorkomponente.^[18,162]

Die Synthese von Poly[(9,9-dialkylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-2,1,3-benzothiadiazol] (**36**) führte zu einer Senkung des LUMO-Niveaus gegenüber Poly(9,9-dialkylfluoren) (**9**) und damit zu einer Verringerung der Bandlücke auf etwa $E_g = 2,4$ eV.^[18,163] Durch die Senkung des LUMO-Niveaus verbessern sich auch die Elektronentransporteigenschaften.^[18,92,163] Durch die Einbindung von zwei alkylsubstituierten Thiophenspacern zwischen 2,1,3-Benzothiadiazol- und Fluoreneinheiten lässt sich die Löslichkeit von Poly{[9,9-dialkylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(4-alkylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**37**) gegenüber **36** erhöhen. **37** zeigt ambipolare Ladungsträgertransporteigenschaften, die Bandlücke wird weiter auf $E_g = 2,2$ eV verkleinert.^[18,71] Die Alkylketten der Thiophenabschnitte sorgen allerdings für eine leichte Verdrillung der Kette. Wird das alternierende Copolymer hingegen ohne Alkylketten an den Thiophensegmenten als Poly{[9,9-dialkylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**38**) synthetisiert, erhöht sich die Coplanarität des Systems, was die HOMO-LUMO-Energielücke weiter auf ca. $E_g = 1,9$ eV verkleinert.^[18,60,109,164] Die Löslichkeit von **38** gegenüber **37** ist durch das Fehlen der löslichkeitsvermittelnden Seitenketten der Thiophenbausteine herabgesetzt. Der Einsatz von langen oder verzweigten Alkylketten am Fluorenssegment, wie etwa Dodecyl oder 2-Ethylhexyl, kann die Löslichkeit allerdings verbessern und führt zu Polymeren mit höheren Molekulargewichten.^[60,109]

Die ambipolare Natur von **37** und **38** führte zu dem Design von Solarzellen, bei denen die Copolymere sowohl als Elektronendonator als auch als Elektronenakzeptor fungierten. Nachdem OPVCs mit **37** bzw. **38** als Donor- und C₆₀-PCBM als Akzeptorkomponenten mit Effizienzen von bis zu PCE = 2,2 % gefertigt wurden,^[18,60,109] nutzten McNeil *et al.* die zueinander passende Lage und Größe der Bandlücken von **37** und Poly(3-

hexylthiophen) (**25**) aus, um eine All-Polymer-OPVC mit **37** als Akzeptormaterial und **25** als Donorkomponente mit PCE = 1,8 % aufzubauen.^[18,45,71,165]

Die bekannten Synthesen von **37** bzw. **38** erfolgen nach dem AA+BB-Schema. Das Fluorenssegment wird hierfür meist als Diboronsäureester und die Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazoleinheit (**23**) dementsprechend mit zwei Halogenfunktionalitäten eingesetzt.^[18,60,109] Die Synthese dieser Monomere gelingt über vergleichsweise wenige Schritte, die Herstellung des Polymers hingegen erfordert eine sehr genaue Einwaage im Verhältnis 1:1, um möglichst hohe Molekulargewichte zu erzielen.^[1] Wird das konjugierte Polymer hingegen aus einem AB-Monomer hergestellt, kann dieses Problem umgangen werden. Obwohl die Synthese des AB-Monomers aufwendiger ist, lassen sich mit dem Einsatz von AB-Monomeren jedoch Diblockcopolymeren aus zwei konjugierten Blöcken, sogenannte all-konjugierte Blockcopolymeren, gezielter aufbauen.

Im Laufe dieser Arbeit wurde Poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**39**) hergestellt. Um die vergleichsweise geringe Löslichkeit zu kompensieren wurde eine Octyldodecylseitenkette für die 9-Positionen des Fluorenabschnitts gewählt. Die Darstellung des Copolymers **39** erfolgte über eine Stille-Polykondensation eines AB-Monomers.^[132]

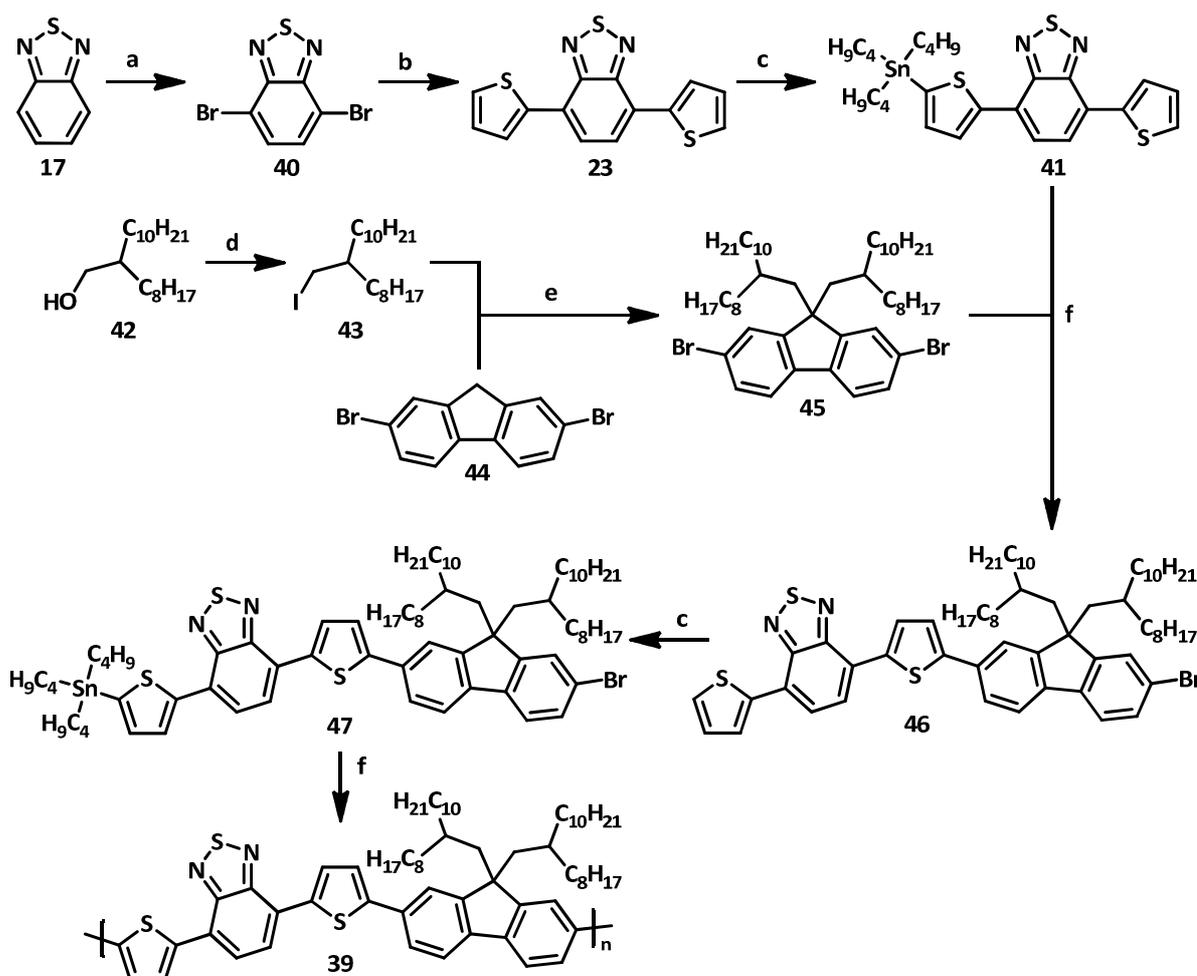


Abbildung 29: Gewinnung von **39** über eine achtstufige Syntheseroute. a) Br_2 , HBr . b) THF, 2-Alk₃Sn-Thiophen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. c) THF, TMP, *n*-BuLi, Bu_3SnCl . d) DCM, PPh_3 , I_2 , Imidazol. e) DMSO, NaOH, $(\text{PhCH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl}$. f) THF, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

Angelehnt an literaturbekannte Vorschriften, wurde **39** über eine achtstufige Synthese gewonnen.^[55,108,116,144,161,166–171] Stille-Kreuzkupplungen wurden bei der Syntheseroute Suzuki-Kreuzkupplungen vorgezogen und Zwischenstufen mit Tributylstannylgruppen verwendet. Diese sollten durch ihre Alkylgruppen einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit der jeweiligen Produkte haben (**41**, **47**) und damit die chromatographische Aufarbeitung der Edukte vereinfachen. Die Trennung von 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (**46**) und 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)-thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (**47**) gestaltete sich, aufgrund des vergleichsweise geringen Einflusses der Tributylstannylgruppe auf die Löslichkeit des gesamten Moleküls, herausfordernd. Zur Verringerung des Aufwandes und um die Gesamtausbeute zu steigern wurde versucht, eine *in situ* generierte Lithiumspezies anstelle der Stannylgruppe in 5-Position des endständigen Thiophenrings von **46** zu erzeugen und diese

einer Vorschrift von Feringa und Mitarbeitern folgend in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung umzusetzen.^[151,172] Mit Hilfe von Lithium-2,2,6,6-teramethylpiperidin (Lithium-TMP) lässt sich **23** regiospezifisch in 5-Position der Thiophenringe quantitativ lithieren.^[108,171] Die Adaption der Reaktionsbedingungen von Feringa und Mitarbeitern für **46** ermöglicht eine Polymerbildung über eine Lithiumaryl-Bromaryl-Kupplung.

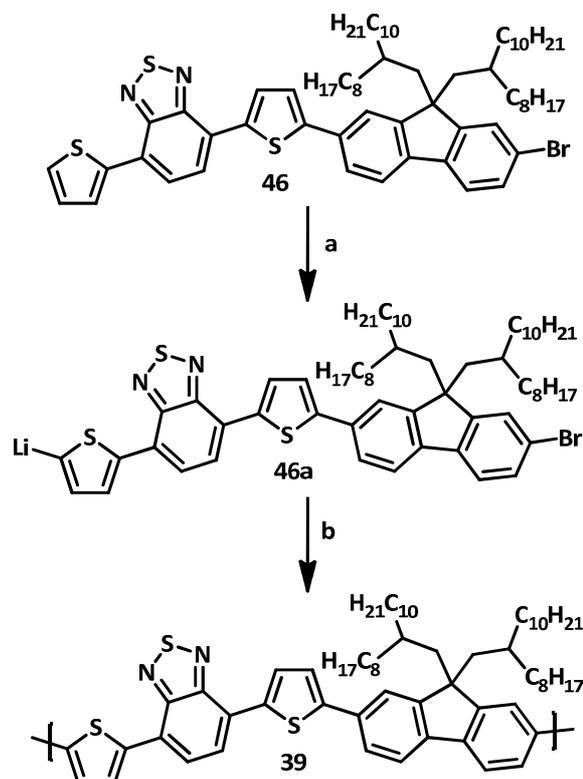


Abbildung 30: Synthese von **39** angelehnt an Feringa *et al.*^[151,172] a) THF, TMP, *n*-BuLi. b) Toluol, Pd[P(*t*-Bu₃)]₂.

2.1.1.3 Polytruxene – Synthese hyperverzweigter Polymere

Für den Aufbau stark verzweigter, aromatischer Polymere sind Truxene als Kernsegment eine potente Wahl. Strukturell zeigen sie eine gewisse Verwandtschaft zu Fluoren. Ihre Form lässt sich als Fluoren mit zwei fusionierten Indeneinheiten beschreiben. Durch die Fixierung der Benzolringe über Methylenbrücken ist Truxen (**48**) planar und zeigt eine C₃-Symmetrie.^[95] Prinzipiell erlaubt die Konjugation der Doppelbindungen und die Planarität des Systems eine Delokalisation der π -Elektronen über das gesamte Molekül. Die mittlere effektive Konjugation ist jedoch durch die *meta*-Position der substituierten Phenylringe bezüglich des mittleren Benzolrings auf hauptsächlich eine Fluoreneinheit beschränkt, da diese Stellung die Anzahl der möglichen Resonanzstrukturen limitiert.^[173] Bei der kovalenten Verknüpfung von Truxenen über ihre 3-, 8- und

13-Positionen, bleibt die Konjugation daher in erster Näherung auf zwei Fluoreneinheiten begrenzt. Oligo- und Polytruxene sind dennoch eine für Anwendungen in der organischen Elektronik interessante Klasse und wurden in verschiedener Form schon erfolgreich als Materialien für OLED- und OPVC-Anwendungen getestet.^[104,174-177]

Aus synthesechemischer Sicht zeigen Truxene ein ähnliches Verhalten wie Fluorene. So lassen sich die Wasserstoffatome in 5-, 10- sowie 15-Position leicht durch je zwei Alkylketten substituieren und die Wasserstoffatome in 3-, 8- sowie 13-Position durch Halogene ersetzen, dies erlaubt weitere Reaktionen der Moleküle.^[95] Ein Beispiel für ein derart modifiziertes Truxen ist 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**).

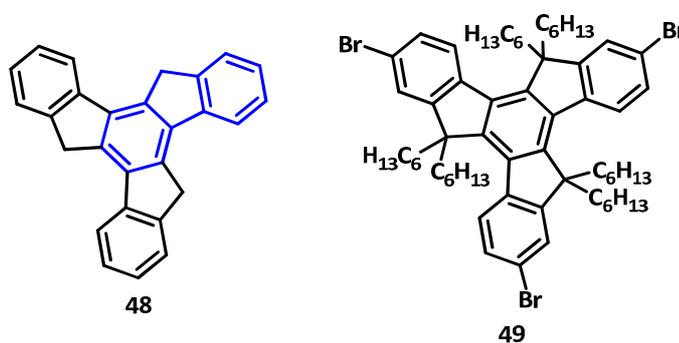


Abbildung 31: Truxen (**48**) und 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**). Eine Fluoreneinheit von **48** ist blau hervorgehoben.

Moleküle wie **49** sind als A₃-Typ geeignet, um verzweigte Polytruxene als sternförmige Moleküle aufzubauen.^[103,178] Sterisch und vor allem synthetisch anspruchsvoller sind Dendrimere auf der Basis von Truxen.^[97] Diese bieten den Vorteil, dass sie monodispers sind und schon nach wenigen Generationen eine hohe Zahl an Endgruppen aufweisen, welche mit anwendungsrelevanten funktionellen Gruppen wie Farbstoffen versehen werden können.^[99,179,180] Während viele der truxenbasierten sternförmigen Oligo- und Polymere sowie Dendrimere kleiner Generationszahl für die Anwendung in organischer Elektronik durch Vakuumdepositionstechniken verarbeitet werden können,^[81,178] haben größere Dendrimere auf der Basis von 5,5,10,10,15,15-Hexaalkyltruxen in der Regel eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und lassen sich aus Lösung prozessieren.^[97,179,180]

Die Herstellung von Dendrimern hoher Generationen ist jedoch sehr aufwendig. Hyperverzweigte Polytruxene hingegen zeichnen sich ebenfalls durch eine hohe Endgruppendichte aus und zeigen sehr gute Löslichkeiten, während ihre Herstellung bei geschickter Wahl der Syntheseroute wesentlich einfacher als die vergleichbarer Dendrimere

ist.^[155,181] In der Literatur lassen sich jedoch nur wenige Veröffentlichungen zu hyperverzweigten Polytruxenen finden.^[174,182]

Da die exklusive Kupplung von A₃-Monomeren zur Ausbildung von unlöslichen Netzwerken führt,^[183,184] kann ein Monomer nach dem Schema von **49** nicht direkt zu löslichen Produkten gekuppelt werden. Hierzu ist die Verwendung von A₂B- bzw. AB₂-Monomeren nötig.^[155,181] Die Synthese einer Mono- bzw. Diboronsäureesterspezies von **49** erlaubt dann den Aufbau von hyperverzweigten Polytruxenen. Wird 3,8-Dibrom-13-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**50**) für den Aufbau des Polymers genutzt, können die freien Polymerenden mit Boronsäurederivaten funktionalisiert werden. Durch die Verwendung von 3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**51**) lassen sich halogenfunktionalisierte Substanzen an die freien Boronsäureesterenden kuppeln.^[155,181]

Im Verlauf dieser Arbeit wurde ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)-bis-(2-phenylpyridin)-iridium(III)]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**52**) über eine Polykondensation von **51** in einer Suzuki-Kreuzkupplung synthetisiert, wobei die Endgruppen des Polymers dann mit [2-(4'-Bromphenyl)pyridin]-bis-(2-phenylpyridin)-iridium(III) (**53**) funktionalisiert wurden.

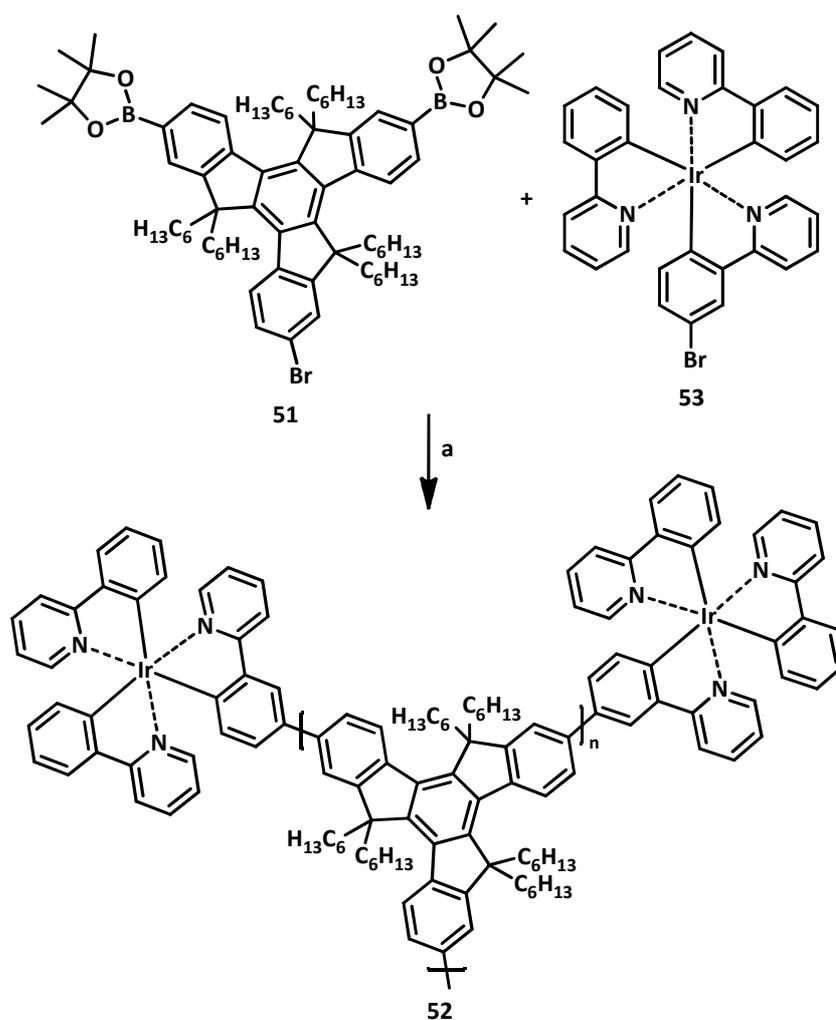


Abbildung 32: Suzuki-Kreuzkupplung von **51** und **53** zu **52**. a) Toluol, KOH, Pd(PPh₃)₄.

Dieser spezielle Iridiumkomplex wurde gewählt, da Untersuchungen an Dendrimer-systemen mit diesem Komplex als peripheren Substituenten gute Ergebnisse für blaue lösungsprozessierbare OLEDs zeigten, unter anderem mit guten Emissions- und Ladungstransporteigenschaften.^[96,179]

Die Synthese von **51** geht von **49** aus und wurde als palladiumkatalysierte Miyaura-Borolierung mit Bis(pinakolato)diboron (**54**) und nachfolgender chromatographischer Aufreinigung durchgeführt. Durch die sehr ähnlichen Löslichkeiten der bei der Synthese von **51** entstehenden Produkte **50**, **51** und 3,8,13-*Tris*-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**55**), gestaltete sich deren Trennung als schwierig und gelang nur über mehrfache chromatographische Aufreinigung.

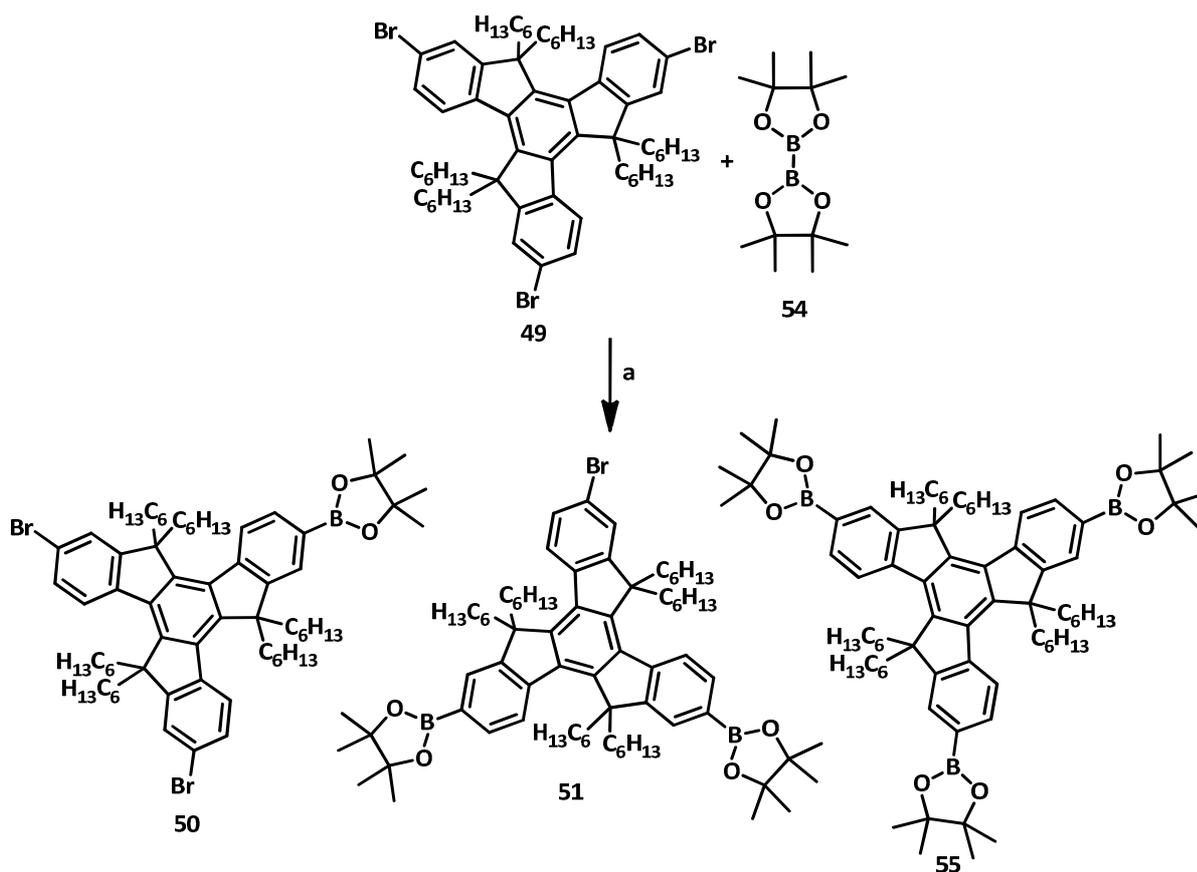


Abbildung 33: Synthese des Boronsäureesterderivats **51** mit den Nebenprodukten **50** und **55**. a) Dioxan, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, die Synthese eines mit einem Emitterchromophor endfunktionalisierten, hyperverzweigten Polytruxens über eine einstufige Yamamoto-Kupplung zu realisieren. Um die Bildung von Netzwerken zu unterbinden, wurde **49** direkt mit dem monofunktionellen Bromderivat des vorgesehenen Endcappers vorgelegt. Hierdurch sollte bei Reaktionsstart direkt ein Gemisch aus A_3 - und A_1 -R-Spezies vorliegen. In derartigen Gemischen aus rigiden Molekülen wie Truxen, lässt sich bei richtigem Mischungsverhältnis der Monomere die Netzwerkbildung weitgehend unterdrücken, hyperverzweigte Polymere werden gebildet.^[184] Die Yamamoto-Kupplung wurde zunächst mit **49** und Brombenzol (**56**) als Endcapper getestet und anschließend mit 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**57**) als Endcapper durchgeführt. Im ersten Fall wird ω -Phenyl-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**58**) und im zweiten ω -[4-(2-thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**59**) gebildet.

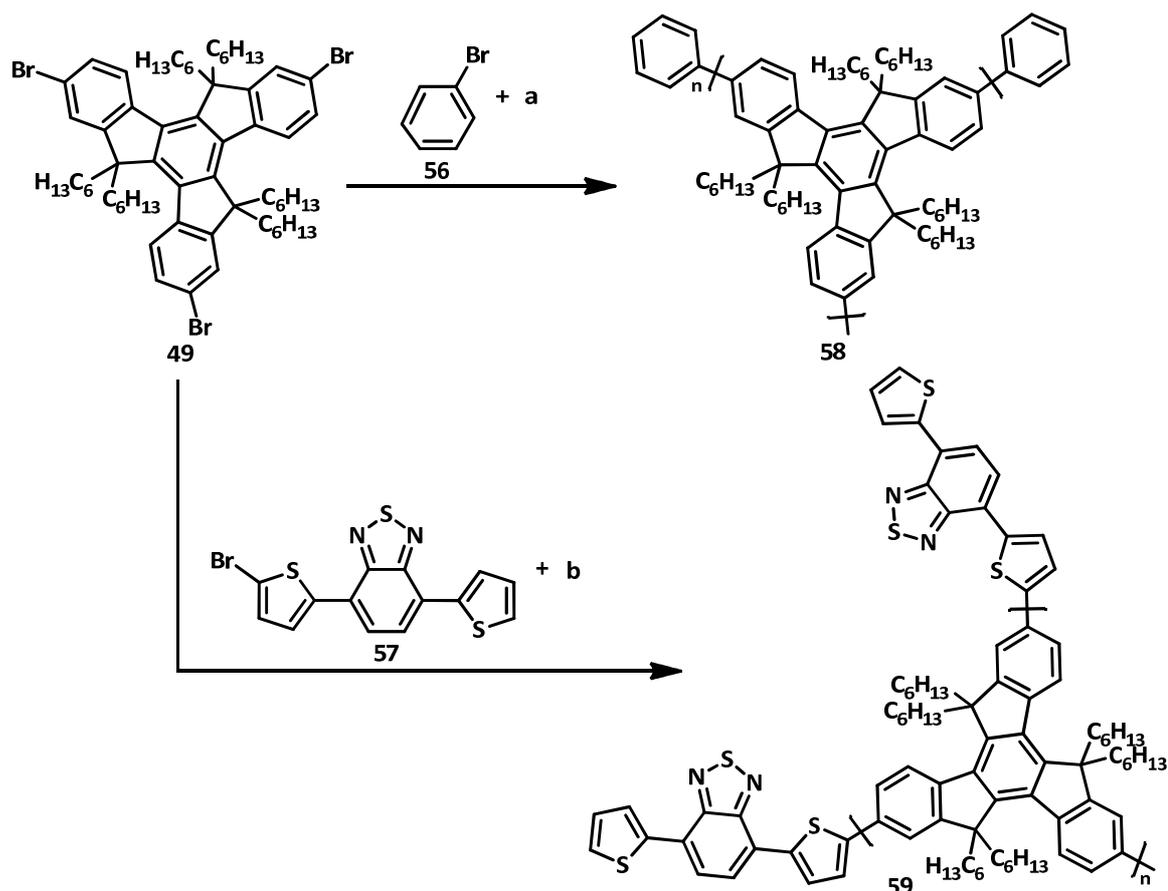


Abbildung 34: Polykondensationen zur Generierung von **58** und **59**. a) THF, COD, bpy, Ni(COD). b) Toluol, COD, bpy, Ni(COD).

2.1.2 Blockcopolymersynthese – Die Verknüpfung der Blöcke

Für die Synthese von all-konjugierten Blockcopolymeren bieten sich im Wesentlichen drei unterschiedliche Methoden an, welche verschiedene Vor- und Nachteile bieten. Zu unterscheiden sind hier die sequentielle Monomeradditions-, die grafting-to- und die grafting-from-Methode.^[134]

Bei der sequentiellen Monomeradditions-Methode wird zunächst ein Polymerblock nach dem Vorbild der GRIM-Methode in einer Katalysatortransfer-Polykondensation erzeugt und nach dem Verbrauch des ersten Monomers ein zweites in die Reaktionslösung überführt, wodurch das Kettenwachstum vom Ende des ersten Blocks weitergeführt wird.^[134,185,186] Die Nutzung dieser Methode ist nur möglich, wenn beide Monomere unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt werden können. Hierbei werden generell Blockcopolymere ohne Homopolymerverunreinigungen und oft mit kleinen Polydispersitätsindizes gebildet, allerdings ist die Methode in der Monomerwahl begrenzt.

Bisher ist noch keine Variante zur Herstellung von Diblockcopolymeren mit alternierenden Copolymerblöcken bekannt.^[134,185,186]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher nur grafting-to- und grafting-from-Methoden genutzt. Für beiden Methoden muss zunächst ein endfunktionalisiertes Homopolymer (Makromonomer) generiert werden, wofür sich monobromterminiertes Poly(3-alkylthiophen) anbietet.^[123,134,141]

Bei der grafting-to-Methode werden Monomere nach dem AB- bzw. A₂+B₂-Schema für die Synthese des einen Polymerblocks umgesetzt und, bevor das erzeugte Homopolymer aufgearbeitet wird, das endfunktionalisierte Makromonomer als Endcapper zugegeben.^[130,134,155] Das Wachstum der aus den AB- bzw. A₂+B₂-Monomeren zuvor gebildeten Polymere wird bei dieser Methode nicht beeinflusst, allerdings ist für ein effektives Endcapping meist ein Überschuss des zuvor gewonnenen, endfunktionalisierten Makromonomers nötig.^[134]

Die grafting-from-Methode entspricht einer Eintopfreaktion. Zuerst wird das endfunktionalisierte Homopolymer generiert, aufgearbeitet und anschließend mit den AB- bzw. A₂+B₂-Monomeren zur Bildung des zweiten Blocks versetzt und umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen für die Bildung von Makromonomer und Diblockcopolymer können hierbei unterschiedlich sein.^[30,69,130,134,155] Das Wachstum des *in situ* generierten Blocks kann jedoch durch die Anwesenheit des Makromonomers beeinflusst werden.^[134,155] Beide grafting-Methoden führen zur Bildung von Gemischen aus Blockcopolymeren und Homopolymeren. Die Trennung dieser Mischungen ist in der Regel aufwendig und bisweilen nicht möglich. Je nach gewünschter Anwendung ist eine komplette Entfernung von Homopolymerverunreinigungen jedoch nicht nötig.^[130,132,134]

2.1.2.1 Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21)

Die Konzeption einer All-Polymer-OPVC mit Poly{[9,9-dialkylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(4-alkylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (37) als Elektronenakzeptor und Poly(3-hexylthiophen) (25) als Elektronendonator mit einer Effizienz von PCE = 1,8 %^[71] weckte das Interesse an der Synthese eines auf diesen Homopolymeren basierenden Blockcopolymers.^[69,132,133,137,138,187,188] Durch die kovalente Bindung der Blöcke aneinander sollen neue Möglichkeiten zur Kontrolle der Mikrophasenseparation

(Dimension und Form der Domänen) eröffnet sowie die morphologische Langzeitstabilität der BHJ-Mischung erhöht werden.^[69,132]

Darling und Mitarbeiter synthetisierten zunächst einen Vorläufer, bei dem sie 2,1,3-Benzothiadiazol (**17**) zufällig in eine Polyfluorenkette einbauten und nach dem grafting-from-Prinzip **25** als Endcapper zusetzten.^[133,187] Bei ihren Untersuchungen fanden sie heraus, dass Exzitonen in den Blockcopolymeren effizienter in Ladungsträger dissoziieren als in Mischungen der beiden Homopolymere.^[133]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**21**) in einer grafting-to-Variante analog der Synthese von Poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**39**) synthetisiert, wobei **25** als makromolekularer Endcapper und 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (**47**) als AB-Monomer verwendet wurden.^[132]

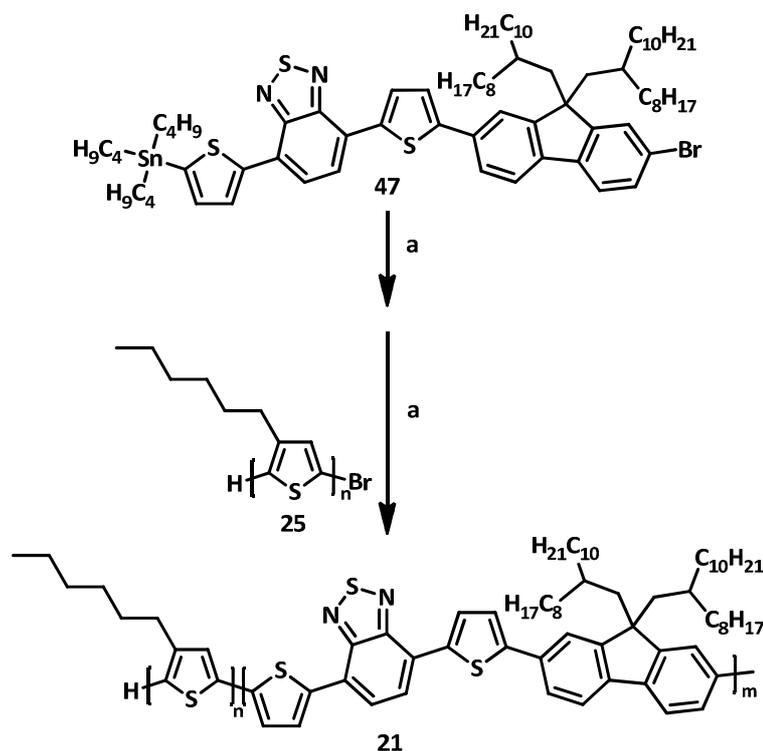


Abbildung 35: Synthese von **21**. a) THF, Pd(PPh₃)₄.

Während eine genauere Analyse der Synthesergebnisse in Kapitel 2.4.1 zu finden ist, soll an dieser Stelle auf eine Veröffentlichung mit der Gruppe von Neil C. Greenham von der University of Cambridge zum Bau von All-Polymer-OPVC hingewiesen werden.

In dieser Veröffentlichung wurde das im Rahmen dieser Arbeit wie zuvor beschrieben hergestellte Blockcopolymer verwendet.^[132] Einige der mit der Gruppe in Cambridge erarbeiteten Ergebnisse sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

In den Bauelement-Experimenten wurde eine Mischung aus 53 %wt **21**, 42 %wt **39** und 5 %wt **25** eingesetzt, da eine Trennung der Komponenten nicht gelang. Im Rahmen der Veröffentlichung wurde **21** als eine Art Phasenvermittler genutzt, um für die aktive Schicht der OPVCs hochgeordnete, morphologisch stabile Nanostrukturen zu erzeugen. Dabei wurden Beimischungen der Homopolymere verwendet, um das Gewichtsverhältnis von **25** und **39** zu variieren. Für ein Gemisch aus 17 Gew.-% **21**, 42 Gew.-% **39** und 42 Gew.-% **25** wurde die bisher beste Energieumwandlungs-Effizienz mit PCE = 1,17 % gefunden. Obgleich dieses Ergebnis etwas schlechter als das einer zum Vergleich gebauten OPVC mit einem Homopolymergemisch aus gleichen Gewichtsanteilen **25** und Poly-(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-di(octyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-bis(4-hexylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**60**) war (PCE = 1,50 %), war das Temperaturverhalten der Schicht mit Blockcopolymerzusatz bemerkenswert. Die Solarzellen wurden jeweils für zehn Minuten bei 130 °C, 160 °C und 200 °C getempert. Während die Solarzelle mit dem Homopolymergemisch ihre optimale Leistung nach dem Erhitzen auf 130 °C zeigte, fiel diese rapide nach dem Erhitzen auf 200 °C auf PCE = 0,61 % ab. Die Solarzelle mit dem Blockcopolymergemisch zeigte hingegen gleichbleibende Effizienzen von PCE = 1,13 – 1,17 %. Die Verringerung der Effizienz der Homopolymer-Solarzelle lässt sich auf das Phasenseparationsverhalten zurückführen.^[132] Für eine Mischung aus **25** und **60** wurde in anderen Studien bereits eine Temperatur von 130 °C über zehn Minuten als Optimum gefunden.^[165] Erfolgt das Tempern bei niedrigeren Temperaturen, bilden sich zu kleine Nanophasen, die für effektive Ladungsträgertrennung oder -transport weniger geeignet sind. Umgekehrt führt ein Tempern über 130 °C zur Ausbildung zu großer Makrophasen, so dass zu viele Exzitonen rekombinieren, bevor sie die Phasengrenzfläche erreichen können.^[189] Im Vergleich dazu zeigte die Blockcopolymermischung eine sehr stabile lamellare Morphologie, mit einem Abstand der Lamellen von ca. 25 nm, wodurch die meisten Exzitonen zu einer Phasengrenze gelangen können. Allerdings weist die geringe Effizienz der Solarzelle auf Verlustkanäle hin.^[132,190] Das unterschiedliche Phasenseparationsverhalten der reinen Homopolymermischungen und der Polymermischungen mit Diblockcopolymeren als Phasenvermittler ist in Abbildung 36 für Polymerfilme aus Chlorbenzol dargestellt.^[132]

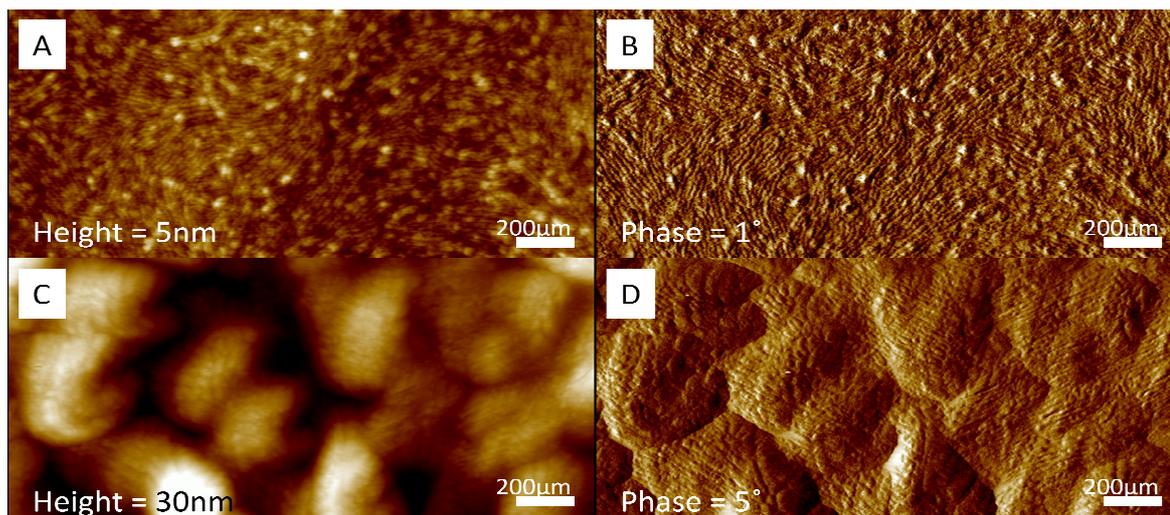


Abbildung 36: AFM-Aufnahmen (height und phase mode) der Oberflächen von Polymerfilmen, formuliert aus Chlorbenzol. A, B) Polymermischung mit Diblockcopolymer (**21**, **25** und **39**) mit feinausgebildeten Mikrofilamenten. C, D) Homopolymermischung (**25** und **39**) mit wesentlich größeren Domänen.^[132]

Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass sich Blockcopolymerse sehr gut als Phasenvermittler in OPVCs zur Ausbildung hochordnender Strukturen mit hoher morphologischer Stabilität nutzen lassen. Gesteigerte Molekulargewichte und eine erhöhte Reinheit im Hinblick auf Homopolymerverunreinigungen könnten jedoch noch zu einer Steigerung der Leistung der OPVCs führen.^[132]

Aufgrund der vergleichsweise schwierigen Gewinnung von **47** wurde zusätzlich zu der Stille-Kreuzkupplungs-Variante eine an die zuvor vorgestellte Gewinnung von **39** nach Feringa *et al.* angelehnte grafting-to-Methode genutzt. Hierbei diente 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (**46**) als Vorläufer für das AB-Monomer, welches *in situ* durch Lithiierung mit Lithium-2,2,6,6-teramethylpiperidin erzeugt wurde. Als makromolekularer Endcapper diente auch hier **25**. Das erhaltene Polymer wurde jedoch bisher nicht wie das über die Stille-Kreuzkupplungsvariante erhaltene Material für die Anwendung in OPVCs getestet.

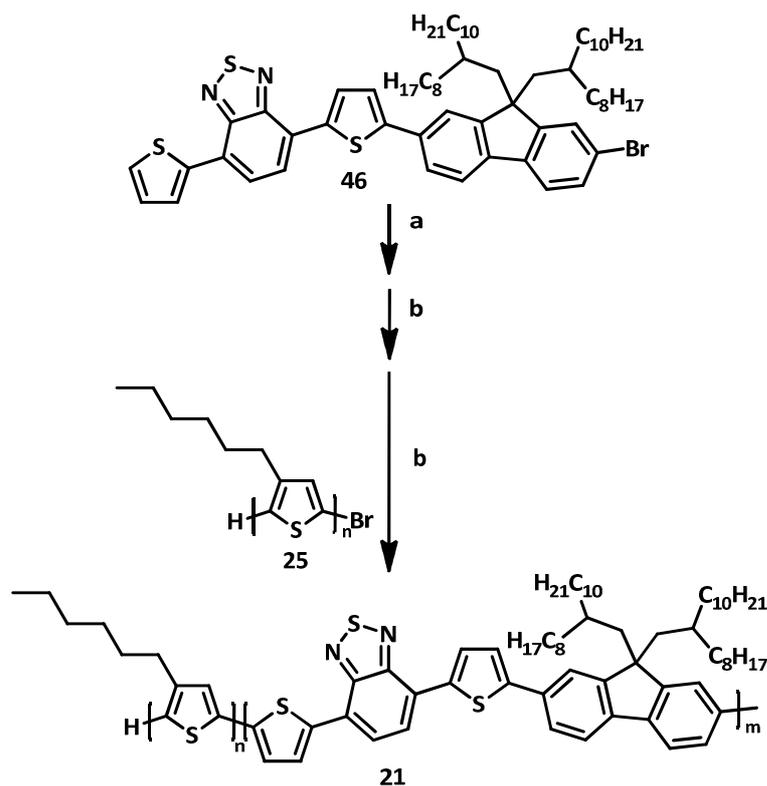


Abbildung 37: Synthese von **21** nach Feringa^[151,172] a) THF, TMP, *n*-BuLi. b) Toluol, Pd[P(*t*-Bu₃)]₂.

Zwei weitere Veröffentlichungen von anderen Gruppen zu ähnlichen Blockcopolymeren sollen kurz vorgeschelt werden.

Sommer *et al.* synthetisierten **60** über eine Suzuki-Kreuzkupplungsvariante in einer grafting-to-Methode mit **25** als makromolekularem Endcapper. Hierbei kamen 2,7-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-9,9-dioctylfluoren und 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol als A₂+B₂-Monomere zum Einsatz.^[188] Es gelang ihnen, das Gemisch aus **60** und seinen Homopolymeren durch präparative Gel-permeationschromatographie in seine Bestandteile zu trennen und so ein reines Diblockcopolymer zu erhalten. Sommer *et al.* konnten allerdings keine Phasenseparation feststellen, dies schrieben sie der erhöhten Mischbarkeit von Donor- und Akzeptorblock durch die zusätzlichen Alkylketten an den Thiophenringen des Akzeptorblocks zu.^[188] Verduzco und Mitarbeiter konnten vor kurzem eine Reihe von blockcopolymerbasierten OPVCs mit Poly{[9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**38**) als Akzeptor- und **25** als Donorblock herstellen.^[69,138] Sie nutzten hierzu, ähnlich wie Sommer *et al.*, eine Suzuki-Kreuzkupplung zur Polykondensation, allerdings in einem grafting-from-Ansatz. Das von ihnen erhaltene Gemisch aus Blockcopolymer und Homopolymeren war, nach Aufarbeitung über Soxhlet-Extraktion, mit

14 Gew.-% **25** verunreinigt und wurde direkt für Deviceexperimente eingesetzt. Der Gewichtsanteil von **25**, gebunden und frei, wurde von Verduzco und Mitarbeitern auf 53 % beziffert. Die All-Polymer-OPVCs mit den höchsten Effizienzen wurden nach zehnminütigem Tempern bei 165 °C unter Ausbildung von hochgeordneten, lamellaren Nanostrukturen erhalten (bis zu PCE = $2,7 \pm 0,4$ %). Eine zum Vergleich gebaute Reihe von Solarzellen mit gleichem Aufbau, aber einer Mischung der Homopolymere in der aktiven Schicht, erzielte nur eine maximale Effizienz von PCE = $1,0 \pm 0,1$ %.^[69,138]

2.1.2.2 Poly(3-alkylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]e

Unterschiedliche sternförmige und dendritische konjugierte Oligo- und Polymere aus organischen Molekülen mit unterschiedlichen HOMO-LUMO-Energieniveaus, nach dem Prinzip aneinander gebundener Donor- und Akzeptorblöcke, wurden in den letzten Jahren verstärkt erforscht.^[104,176,180,191] Die meisten dieser Makromoleküle basieren auf einem sternförmigen Kern, an welchen Oligo- oder Polymere gebunden sind. Für die Anwendung in OPVCs wurde beispielsweise eine Kombination aus einem Truxenkern und Oligothiophenen unterschiedlicher Länge als Arme verwendet.^[104,176,191] Nach einem ähnlichen System wurden Dendrimere mit Oligotruxen Kernsegment und Oligothiophen-Verbindungssegment aufgebaut.^[180] Daraus hergestellte OPVCs zeigten nur geringe Effizienzen mit PCEs unter 1 %, dies ist der unzureichenden Absorption der Oligomere zuzuschreiben.^[180] Um dieses Manko zu beheben, wird derzeit die Synthese sternförmiger Polymere verfolgt, bei denen Truxene als Kern genutzt und Polythiophene an diesen gebunden werden.^[104] Ein konjugiertes, hyperverzweigtes Multiblockcopolymer mit einem stark verzweigten Polytruxenkern und **25** als Endgruppen sollte sich durch eine effiziente Lichtabsorption und isotrope, intermolekulare Ladungsträgertransportwege auszeichnen und für den Einsatz in OPVCs geeignet sein.

Im Kontext dieser Arbeit wurde Poly(3-hexylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**61**) über verschiedene Varianten hergestellt.

Die Synthesen über eine konventionelle Suzuki-Kreuzkupplung erfolgten in enger Zusammenarbeit mit Jan-Moritz Koenen und wurden bereits veröffentlicht.^[155,181] Die Herstellung von **61** erfolgte mit 3-Brom-8,13-*bis*-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**51**) als A₂B-Monomer und **25** als makromolekularem Endcapper sowohl nach der grafting-from- als auch nach der

grafting-to-Methode^[155] und stellt ein Verfahren dar, welches sich schon für andere Blockcopolymeren bewährt hat.^[17,30,141] Ob **25** mit **51** bereits zu Beginn der Reaktion vorgelegt oder erst später zugegeben wird, hat vorrangig Auswirkungen auf die Größe des verzweigten Truxengerüsts und den Grad der Funktionalisierung mit **25**.^[17]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die bisher konventionell geführte grafting-to-Suzuki-Variante zur Herstellung von **61** auf eine mikrowellenbasierte Reaktionsführung übertragen.

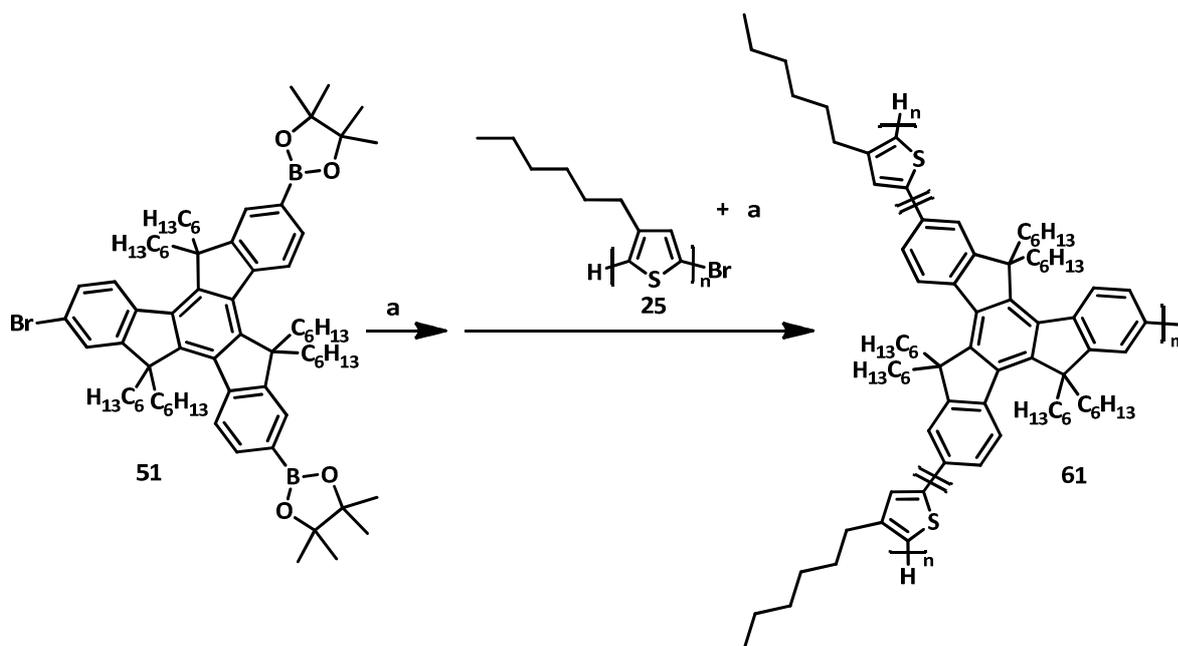


Abbildung 38: Grafting-to-Methoden zur Herstellung von **61**. a) Toluol, KOH, Pd(PPh₃)₄.

Ein interessantes Merkmal von Multiblockcopolymeren wie **61** ist die effiziente Anregungsenergieübertragung vom hyperverzweigten Polytruxen Kern auf die peripheren Polythiophenarme,^[177] in Übereinstimmung mit Untersuchungen zu Polyfluoren-Polythiophen-Blockcopolymeren.^[141] Die Studie zu diesen Energieübertragungsvorgängen wurde von der Arbeitsgruppe von Sérgio Seixas de Melo mit dem konventionell gewonnenen Multiblockcopolymer **61** durchgeführt.^[177]

Zur weiteren Vereinfachung der Synthese von **61** wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit außerdem eine Variante über eine Yamamoto-Reaktion, ähnlich der Herstellung von ω -Phenyl-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**58**) und ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**59**), mit **25** als makromolekularem Endcapper durchgeführt. 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**) wurde dabei als Monomer genutzt und

der Endcapper in einer grafting-from Methode zu Beginn zugesetzt, um die Bildung von quervernetzten Strukturen weitgehend zu unterbinden. Hierdurch entfiel die aufwendige Aufarbeitung von **51**. Zudem wurde Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**62**) ebenfalls über diese Polykondensationsvariante mit **59** als Monomer und Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**26**) als makromolekularem Endcapper nach Yamamoto gewonnen. Das endständige Brom der Seitenketten des Thiophens kann für spätere polymeranaloge Funktionalisierungen, beispielsweise zur Einführung von ionischen Gruppen, genutzt werden.^[17,89,125]

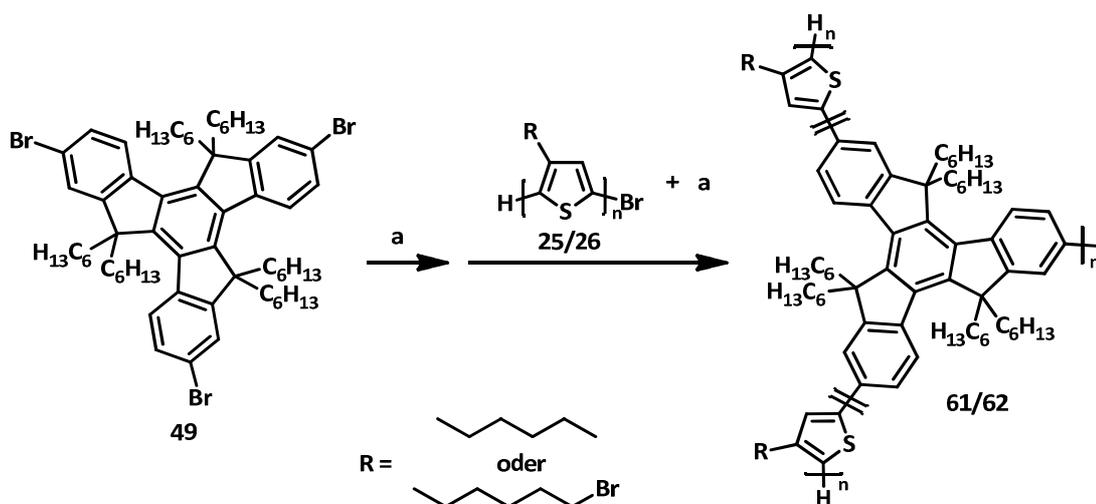


Abbildung 39: Synthese von **61** und **62** über eine Yamamoto-Reaktion. a) Toluol, COD, bpy, Ni(COD).

2.2 Synthese der Monomere – Diskussion der Ergebnisse

Die Synthese der Monomere folgte literaturbekannten Vorschriften bzw. wurde an diese adaptiert, die Ergebnisse werden in diesem Abschnitt diskutiert. Die Ausgangsstoffe waren, bis auf zwei Ausnahmen, kommerziell erhältlich.

3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**) wurde von Jan-Moritz Koenen im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und zur Verfügung gestellt.^[155,181] Bei der Herstellung orientierte er sich an Vorschriften von Koeberg und Mitarbeitern^[95] sowie Leclerc und Mitarbeitern.^[91,192]

4-Bromphenyl-2-pyridin-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III) (**53**) wurde von Eike Heuser in Anlehnung an Arbeiten von Zhao und Mitarbeitern^[193] synthetisiert und bereitgestellt.

2.2.1 Monomere zur Herstellung des Polythiophen-Makromonomers

Die Gewinnung von 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (**31**) bzw. 2,5-Dibrom-6-hexylthiophen (**30**) erfolgte durch eine regioselektive Bromierung des Thiophens in 2- und 5-Position mit *N*-Bromsuccinimid (NBS).^[132,157,194] Im Fall von **31** ging dem die Generierung von 3-(6-Bromhexyl)thiophen (**35**) aus 3-Bromthiophen (**33**) und 1,6-Dibromhexan (**34**) über eine Lithiierung in 3-Position voraus.^[124,141,157] **34** wurde dabei in dreifachem Überschuss zugesetzt, um die Bildung von ungewünschten Nebenprodukten zu unterbinden.

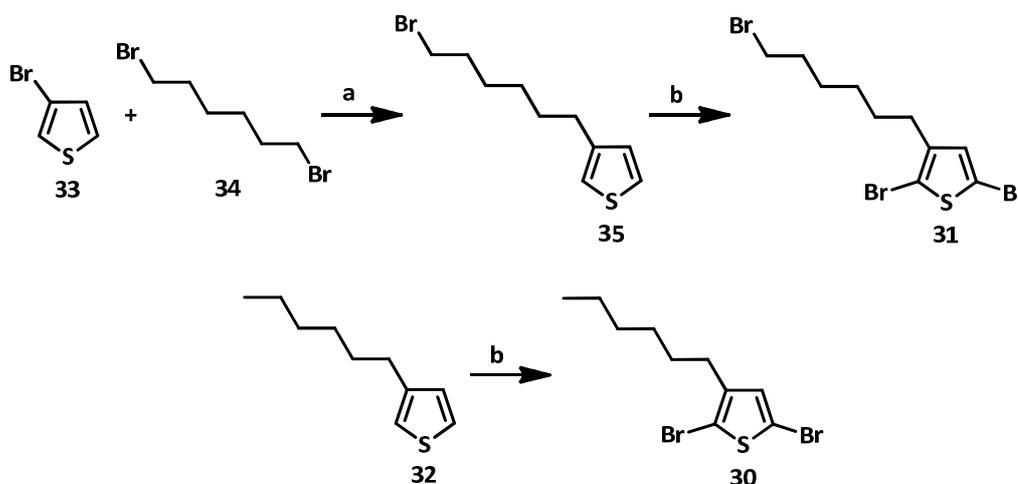


Abbildung 40: Syntheseroute zur Darstellung von **31** und **32**. a) Hexan, THF, *n*-BuLi, THF. b) DMF, NBS.

35 wurde in einer Ausbeute von 64 % nach säulenchromatographischer Reinigung mit Hexan über Kieselgel erhalten. Das gewonnene Öl zeigt nach GC-MS-Untersuchungen ein Masse/Ladungszahl-Verhältnis (m/z) von $m/z = 246$ bzw. $m/z = 248$ in Übereinstimmung mit dem erwarteten Molekulargewicht. Das Verhältnis der unterschiedlichen Werte zueinander war dabei ungefähr 1:1, was durch die natürliche Isotopenverteilung von ⁷⁹Brom und ⁸¹Brom hervorgerufen wird. Die NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale der Alkylketten und Thiophenringe mit jeweils drei Wasserstoff- und vier Kohlenstoffsignalen im aromatischen und je sechs im aliphatischen Bereich. Das Vorliegen von sechs aliphatischen Signalen bestätigt die erfolgreiche Substitution des Broms in 3-Position von **33**.

Die zweifache Bromierung von **35** lieferte, ebenfalls nach chromatographischer Reinigung mit Hexan über Kieselgel, **31** in einer Ausbeute von 45 %. Auch hier stimmten m/z mit 404 und 406 als Hauptsignale im Verhältnis 1:1 der GC-MS-Messung mit den erwarteten Molekulargewichten überein, auch die Signale mit m/z von 402 und 408 waren zu

erkennen, ebenfalls mit einem Verhältnis von 1:1, allerdings nur mit einem Drittel der Signalstärke der Peaks mit $m/z = 404$ und $m/z = 406$. Dieses Muster von 1:3:3:1 entspricht der Intensitätsverteilung von Massenpeaks einer Substanz mit drei Bromatomen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vereinfachen sich im aromatischen Bereich auf ein Singulett für das Wasserstoffatom in 4-Position des Thiophenrings, während die Signale der 2- und 5-Position im $^{13}\text{C-NMR}$ durch die Bromatome von 125,1 ppm und 119,9 ppm nach 110,5 ppm und 108,1 ppm tieffeldverschoben sind.

30 wurde analog zu der Reaktion von **35** zu **31** gewonnen, allerdings mit einer wesentlich besseren Ausbeute von 88 %. Auch hier stimmt das über GC-MS ermittelte m/z von 326 als Hauptpeak mit dem Molekulargewicht von **30** überein. Die Peaks bei $m/z = 324$ und $m/z = 328$ mit jeweils halber Intensität des Hauptsignals sind ebenfalls im Massenspektrum abgebildet. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt nur ein aromatisches Signal bei 6,78 ppm für das Wasserstoffatom in 4-Position des Thiophenrings und vier aliphatische Signale, wobei das Signal im Bereich von 1,23 – 1,41 ppm von drei Wasserstoffatomen erzeugt wird. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden die Signale der α -Kohlenstoffe erwartungsgemäß von 125,0 ppm und 119,7 ppm nach 110,3 und 107,9 ppm tieffeldverschoben.

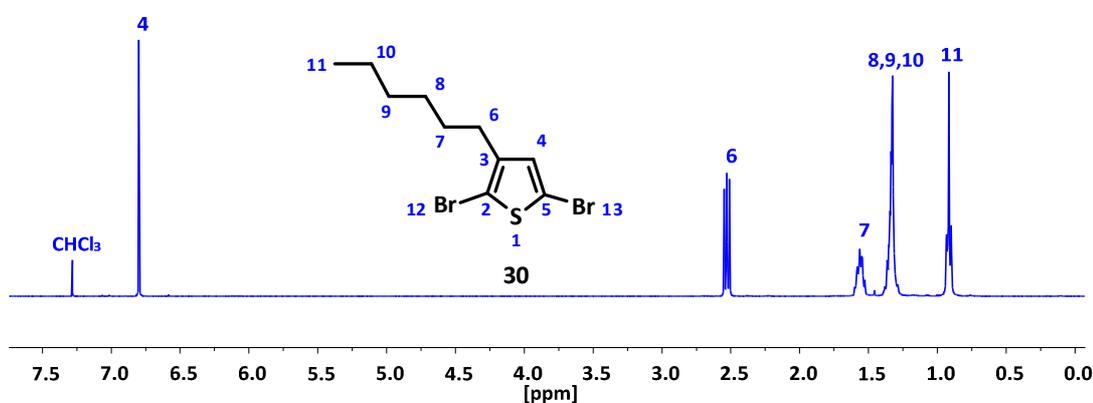


Abbildung 41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und **30**.

2.2.2 Darstellung der Donor-Akzeptor-Monomere

4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (**40**) wurde unter harschen Bedingungen aus 2,1,3-Benzothiadiazol (**17**) durch eine selektive Bromierung der 4- und 7-Position mit elementarem Brom in siedender Bromwasserstoffsäure gewonnen.^[55,132,166] Durch eine zweifache Stille-Kreuzkupplung mit 2-Tributylstannylthiophen (**63**) wurden die Halogene durch Thiophen substituiert.^[132,144,167,168] Das entstandene 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**23**) diente als Edukt für die asymmetrischen Moleküle 4-(2-Tri-

butylstannylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**41**) und 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**57**). Die Synthese von **57** verlief analog der Bromierung von Alkylthiophenen mit NBS, allerdings nur mit einem leichten Überschuss des Halogens, um die Bildung der dibromierten Spezies zu minimieren.^[167,195,196] Die Gewinnung von **41** gelang über die Lithiierung von **23**. Lithium-2,2,6,6-teramethylpiperidin (Lithium-TMP) wurde *in situ* als sterisch anspruchsvolle, nicht-nukleophile Base generiert und substituierte bei einer Temperatur von -78 °C regioselektiv das Proton in 5-Position der Thiophenringe von **23**. Durch Zusatz von Trialkylstannylchloriden ließ sich das Intermediat in eine stabile Stannylspezies umwandeln.^[55,108,132,171]

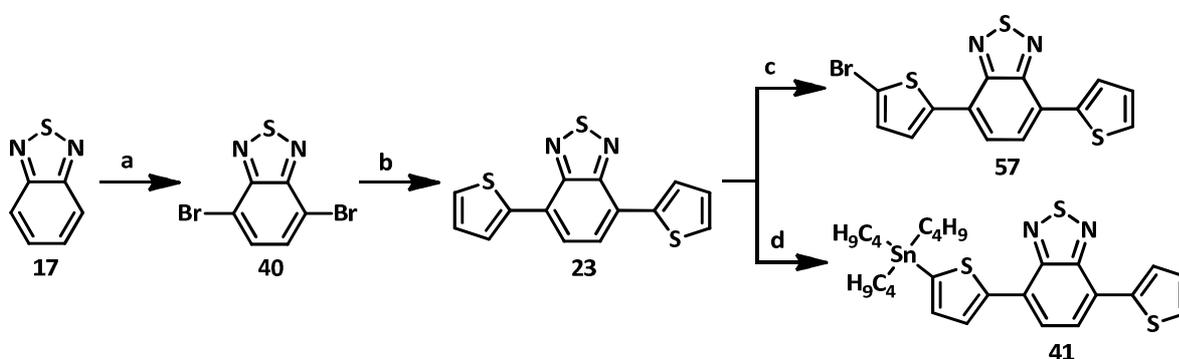


Abbildung 42: Synthese von **41** und **57**. a) Br_2 , HBr . b) THF, 2- Bu_3Sn -Thiophen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. c) DMF, NBS. d) THF, TMP, *n*-BuLi, Bu_3SnCl .

Die Bromierung von **17** gelang mit guter Ausbeute von 81 %. Das mit GC-MS ermittelte Masse/Ladungszahl-Verhältnis (m/z) stimmt mit dem erwarteten Molekulargewicht von **40** überein. Zwei Peaks bei $m/z = 292$ und $m/z = 296$ werden mit halber Intensität neben dem Hauptpeak bei $m/z = 294$ im Massenspektrum gefunden. Das ^1H -NMR zeigt nur ein Singulett bei 7,74 ppm, während im ^{13}C -NMR drei Peaks vorhanden sind. Während **17** ein Signal bei 121,6 ppm für die Kohlenstoffatome in 4- bzw. 7-Position generierte, war dieses bei **40** auf 113,9 ppm verschoben.

Für die zweifache Stille-Kreuzkupplung von **40** zu **23** wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel genutzt, wodurch **23** in einer Ausbeute von 94 % erhalten wurde. Die Masse von 300 g/mol wird durch das entsprechende m/z über GC-MS-Untersuchungen gefunden. Die NMR-Spektren stimmen mit den erwarteten Signalen überein. Durch die Spiegelebene zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nur vier Signale, von denen das des zentralen 2,1,3-Benzothiadiazols bei 7,89 ppm und die der Thiophenringe bei 8,14 ppm, 7,48 ppm und

7,23 ppm liegen. Das ^{13}C -NMR zeigt sieben Aryl-Signale, wobei das Signal der 4- bzw. 7-Position des 2,1,3-Benzothiadiazolabschnittes aufgrund der Hochfeldverschiebung durch die Thiophensubstituenten bei 126,0 ppm zu finden ist.

Die Bromierung von **23** zu **57** gelang mit einer Ausbeute von 59 %, wobei eine Untersuchung mittels APLI-MS ein passendes m/z mit zwei etwa gleich intensiven Peaks von $m/z = 378$ und $m/z = 380$ in Übereinstimmung mit der natürlichen Isotopenverteilung von Brom ergibt. Die NMR-Spektren sind durch die Asymmetrie des Moleküls wesentlich komplexer als die von **23**. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt sechs unterschiedliche Signale für arylische Wasserstoffe, von denen das Multiplett zwischen 7,77 ppm und 7,84 ppm von zwei Wasserstoffatomen erzeugt wird. Das ^{13}C -NMR weist 14 unterschiedliche Signale aus, das Signal des Kohlenstoffatoms, an welchem der Wasserstoff durch Brom substituiert ist, ist deutlich auf 114,9 ppm tieffeldverschoben.

Während die Gewinnung von **41** durch die Nutzung von Lithium-TMP selektiv in der α -Position zum Schwefel der Thiophenringe erfolgte, ließ sich die Entstehung eines distannylierten **23** nicht verhindern. Die Ausbeute von **41** lag daher lediglich bei 26 %. Das Rohgemisch der Reaktion enthielt **23**, **41** und die Distannylspezies ungefähr in einem Verhältnis von 1:1:1. Für die Gewinnung von **41** wurde Lithium-TMP äquimolar zu **23** eingesetzt. Durch die Verwendung eines Unterschusses des Lithiumorganyls und Rückgewinnung des Edukts, ließe sich die Ausbeute sicherlich erhöhen. Da das distannylierte Nebenprodukt jedoch abseits der vorliegenden Arbeit für andere Projekte Verwendung fand, wurde dennoch nach der oben beschriebenen Methode verfahren. Die massenspektrometrische Untersuchung des Produkts erfolgte durch APCI-MS. Das gemessene Spektrum der Verbindung zeigt einen Hauptpeak bei $m/z = 590$, in Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht von **41**. Zudem sind elf weitere Massenpeaks jeweils im Abstand von eins zu erkennen, deren Intensitätsverhältnis zu der Verteilung der natürlich vorkommenden Zinnisotope passt. Die NMR-Spektren werden wie bei **57** komplexer. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale aromatischer Wasserstoffatome, von denen das Dublett bei 7,90 ppm von zwei Wasserstoffatomen hervorgerufen wird und durch die Anwesenheit des Zinns Satellitenpeaks zeigt. Die Sattelitenpeaks sind auch für das Signal bei 7,31 ppm zu erkennen, welches von dem Wasserstoffatom in α -Stellung zur Stannylgruppe hervorgerufen wird. Ein weiterer Beleg für die erfolgreiche Gewinnung von **41** sind zudem die Signale der Alkylketten am Zinn mit dem erwarteten Verhältnis der Signalintensitäten. So werden aliphatische Signale von je sechs

Wasserstoffatomen bei 1,41 ppm und im Bereich von 1,74 ppm bis 1,51 ppm sowie 1,16 ppm bis 1,24 ppm gefunden. Das Tripletts bei 0,95 ppm wird von den neun endständigen Wasserstoffatomen der Butylketten hervorgerufen. Das ^{13}C -NMR zeigt wie zu erwarten 14 aromatische und vier aliphatische Signale.

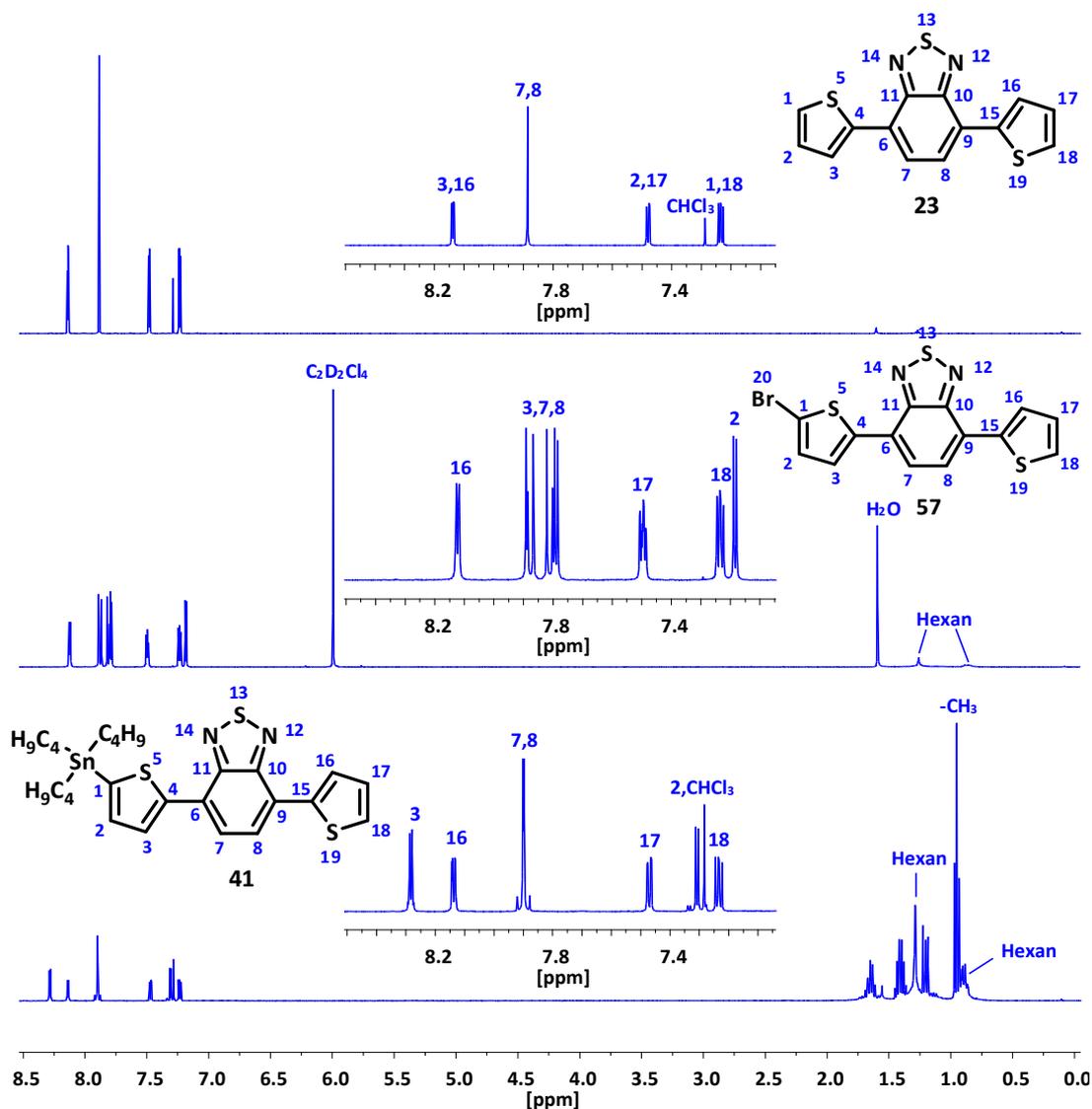


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektren von **23** (oben), **57** (mittig) und **41** (unten). Die Vergrößerungen zeigen jeweils den aromatischen Bereich, die Aufspaltung der Signale von **57** und **41** gegenüber **23** ist gut zu erkennen.

Zur Synthese von 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (**46**) wurde zunächst 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren (**45**) aus kommerziell erhältlichem 2,7-Dibromfluoren (**44**) aufgebaut. Die Hydroxygruppe von 2-Octyldodecanol (**42**) wurde in einer Appel-Reaktion durch Iod substituiert und so 1-Iod-2-octyldodecan (**43**) gebildet.^[116,170] Nach der Deprotonierung von **44** in 9-Position mit Natriumhydroxid als Base, konnte **43** als

Alkylierungsmittel dienen.^[161,169] Für die Stille-Kreuzkupplung zu **46** mit Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) als Katalysator, wurden **45** und **41** in einem Verhältnis von 3:2 eingesetzt, um die Bildung von 2,7-Bis[[4-(thiophen-2-yl)-7-(thiophen-2-yl)]-2,1,3-benzothiadiazol]-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren zu vermeiden.

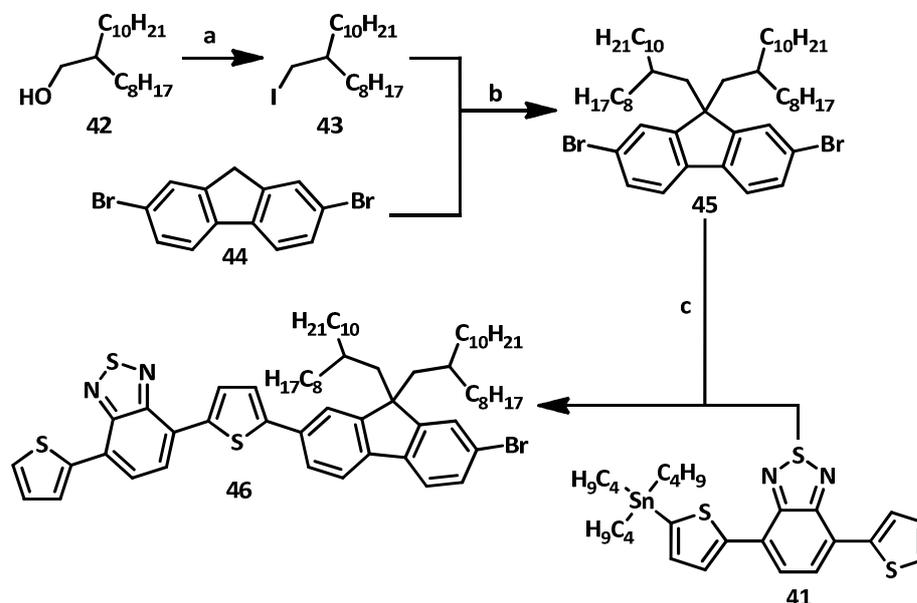


Abbildung 44: Synthese von **41**. a) DCM, PPh_3 , I_2 , Imidazol. b) DMSO, NaOH, $(\text{PhCH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl}$. c) THF, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

Die Gewinnung von **43** gelang mit einem Umsatz von 98 %. Untersuchungen mittels GC-MS weisen dem erhaltenen Öl $m/z = 281$ in Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht von **43** zu. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwartete signifikante Verschiebung des Signals der zur substituierten Hydroxygruppe α -ständigen Wasserstoffatome von 3,55 ppm bei **42** auf 3,31 ppm bei **43**. Das Signal der Hydroxygruppe selbst ist nicht mehr zu finden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist die deutliche Verschiebung des halogenierten Kohlenstoffatoms von 65,7 ppm nach 38,7 ppm zu beobachten.

Die doppelte Alkylierung von **44** gelang mit einer Ausbeute von 72 % nach chromatographischer Reinigung. Die Ermittlung der Masse gelang über APCI-MS und der intensivste Peak des Massenspektrums zeigt $m/z = 885$. Zudem sind drei weitere Massenpeaks bei m/z von 883, 886 und 887 mit jeweils halber Intensität des Hauptpeaks zu beobachten. Dieses Muster stimmt mit dem erwarteten Molekulargewicht unter Berücksichtigung der Isotopenverteilungen überein. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt ebenfalls den erfolgreichen Umsatz zu **45**. Während die Signale der Wasserstoffatome im aromatischen Bereich kaum eine Veränderung erfahren, ist das Fehlen des Signals bei 3,79 ppm, welches bei **44** durch die Wasserstoffatome des Brückenkohlenstoffs in

9-Position verursacht wird, ein Indiz für die erfolgreiche Alkylierung. Die Signale der aliphatischen Wasserstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft des Aromaten werden zudem gegenüber **43** tieffeldverschoben, das Signal der Wasserstoffatome in 1-Position der Seitenketten um 1,33 ppm nach 1,96 ppm und das Signal der Wasserstoffatome des tertiären Kohlenstoffs um 0,63 ppm nach 0,53 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist erwartungsgemäß eine Verschiebung des aliphatischen, quaternären Kohlenstoffsignals von 36,2 ppm nach 55,5 ppm zu sehen.

Die anschließende Stille-Kreuzkupplung zu **46** gelang mit einer Ausbeute von 27 %, bezogen auf **41**. Die Masse der Verbindung ließ sich über APLI-MS ermitteln, wobei das Massenspektrum die vier intensivsten Signale bei m/z-Werten von 1103, 1104, 1105 und 1106 zeigt. Im Vergleich zu dem Hauptsignal bei m/z = 1105 zeigen die anderen drei Signale eine Intensität von 50 – 60 % des Hauptpeaks in Übereinstimmung mit der erwarteten Masse und Massenverteilung von **46**. Die NMR-Spektren des Produktes zeigen sowohl die Signale der aliphatischen Atome von **45**, als auch die erwartete Anzahl an Signalen im aromatischen Bereich. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich acht aromatische Signalgruppen, von denen die Signale von 7,69 – 7,74 ppm sowie 7,47 – 7,50 ppm jeweils von drei Wasserstoffatomen und das Signal von 7,91 – 7,95 ppm von zwei Wasserstoffatomen verursacht werden. Die Aufspaltung der Signale des Fluorenabschnitts ist ein Indiz für die erfolgreiche Kupplung. Ebenso lassen sich 26 aromatische Signale im ^{13}C -NMR aufgrund der Asymmetrie des Moleküls ausmachen. Das ^1H -NMR zeigt außerdem eine leichte Hochfeldverschiebung des Signals der Wasserstoffatome in 1-Position der Seitenketten. Diese spalten bei **46** in je ein Dublett von Dublett bei 2,01 ppm und 2,09 ppm auf.

Die Gewinnung des Monomers **47** gelang schließlich analog der Synthese von **41** über eine selektive Lithiierung der 5-Position des endständigen Thiophenrings. *In situ* generiertes Lithium-TMP diente als sterisch anspruchsvolle Base und Lithiumquelle.^[108] Die abschließende Einbringung der Stannylgruppe erfolgte mit Tributylstannylchlorid.^[197] Obgleich die tributylsubstituierte Zinnspezies nicht so reaktiv wie die entsprechenden Trimethylderivate sind, ermöglichte die durch die Butylgruppen erhöhte Löslichkeit von **47** gegenüber **46** erst die chromatographische Trennung von Edukt und Produkt.

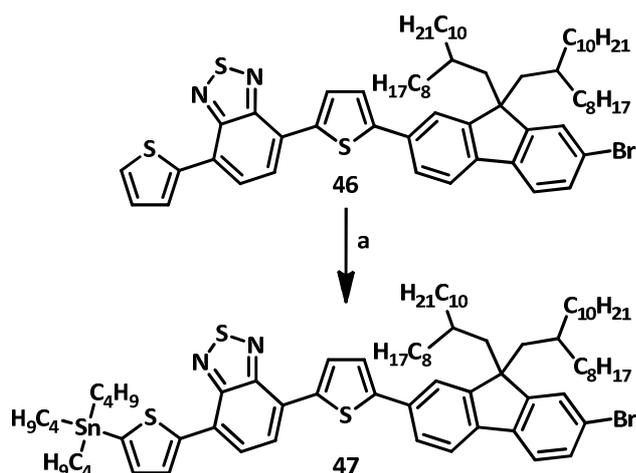


Abbildung 45: Stannylierung von **46**. a) THF, TMP, *n*-BuLi, Bu₃SnCl.

Die Synthese von **47** gelang in einer Ausbeute von 44 %. Edukt und Produkt hatten nur eine leicht unterschiedliche Löslichkeit, dies machte eine wiederholte chromatographische Trennung erforderlich. Die Ausbeute des letzten Schrittes war, unter der Annahme, dass sich das Lithiumintermediat von **46** quantitativ bildet, relativ gering.^[108] Massenspektrometrische Untersuchungen waren durch das hohe Molekulargewicht von **47** nicht möglich. Der Nachweis der erfolgreichen Bildung von **47** gelang jedoch mittels NMR-Spektroskopie. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, zusätzlich zu den Signalen der 2-Oktyldodecylseitenkette, aliphatische Signale der hinzugekommenen Butylgruppen als Multipletts bei 1,62 – 1,70 ppm, 1,01 – 1,30 ppm sowie als Sextett bei 1,42 ppm und als Teil des Signals von 0,73 ppm – 1,01 ppm. Das Signal des nun fehlenden Wasserstoffatoms, zuvor bei 7,25 ppm als Dublett von Dublett, ist nicht mehr zu finden. Die aromatischen Signale der verbliebenen Wasserstoffatome des endständigen Thiophenrings werden zudem deutlich verschoben. Das Signal des Wasserstoffatoms in direkter Nachbarschaft der Stannylgruppe wird von 7,48 ppm auf 7,32 ppm verschoben und das andere Signal des Thiophenrings von 8,17 ppm auf 8,30 ppm. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -37,6 ppm, ein Beleg für die Bildung von **47**.

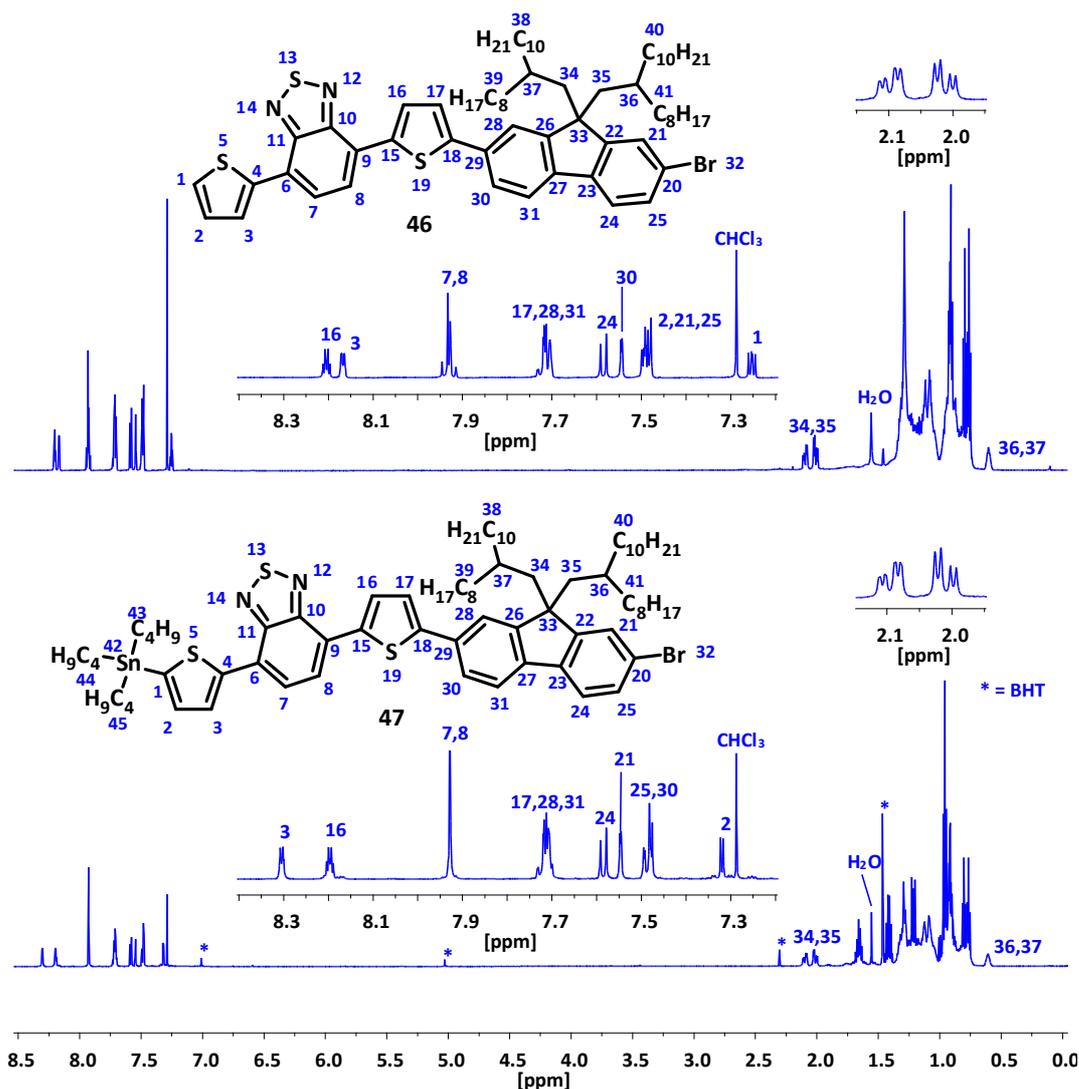


Abbildung 46: ¹H-NMR-Spektren von **46** (oben) und **47** (unten). Butylhydroxytoluol (BHT) war dem in der Reaktion verwendeten THF als Stabilisator zugesetzt.

2.2.3 Synthese der Truxenderivate

Die Gewinnung des A₂B-Monomeres 3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**51**) für die auf der Suzuki-Miyaura-Reaktion basierenden Polykondensationen zu hypervverzweigten Polytruxenen erfolgte durch eine Miyaura-Borolierung von 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**) mit Bis(pinakolato)diboron (**54**) und [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]-palladium(II)dichlorid als Katalysator.^[155,181,198-200]

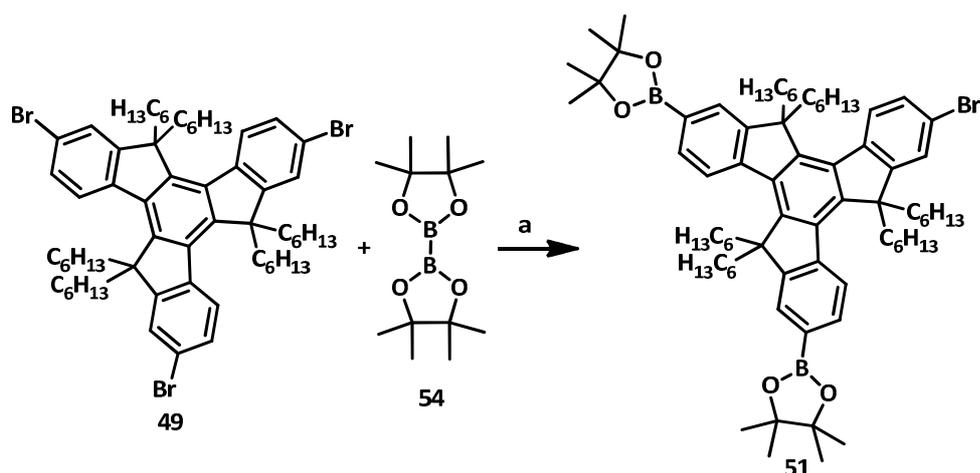


Abbildung 47: Miyaura-Borolierung von **49** zu **51**. a) Dioxan, CH_3CO_2K , $PdCl_2(dppf)$.

Die Synthese von **51** gelang mit einer Ausbeute von 6 %. Die geringe Ausbeute ist auf die anspruchsvolle Trennung des Produktes von den entstehenden Nebenprodukten zurückzuführen. Die bei der Reaktion ebenfalls entstehenden Mono- und Triboronsäureester zeigten, durch den nur geringen Einfluss der Boronsäureestergruppen auf die Löslichkeit, ein sehr ähnliches Elutionsverhalten. Eine Vielzahl an Trennläufen war nötig, um **51** zu isolieren. Das Masse-Ladungszahlverhältnis (m/z) des Produkts wird per FD-MS auf $m/z = 1177$ beziffert. Untersuchungen mittels APLI-MS zeigen eine Isotopenaufspaltung mit drei etwa gleich intensiven Hauptpeaks bei $m/z = 1177$, $m/z = 1178$ und $m/z = 1179$ und einem weiteren Peak mit etwa halber Intensität bei $m/z = 1180$, dies stimmt mit der erwarteten Aufspaltung der Massenpeaks überein. Durch die Substitution zweier Bromatome wird die Symmetrie des Moleküls aufgehoben, wodurch die NMR-Spektren von **51** gegenüber **49** komplexer werden. Im 1H -NMR-Spektrum lassen sich das Verhältnis von Boronsäureester- zu Brom-Funktionen über die Integrale der Signalgruppen von 7,80 – 7,91 ppm und 7,55 – 7,60 ppm nachweisen. Das Dublett, welches das Tribromderivat **49** bei 8,18 ppm zeigt, wird bei **51** in drei Dubletts aufgespalten. Zusätzlich zu den neuen aromatischen Signalen, treten in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erwartungsgemäß die Signale der Pinakolestergruppe auf.

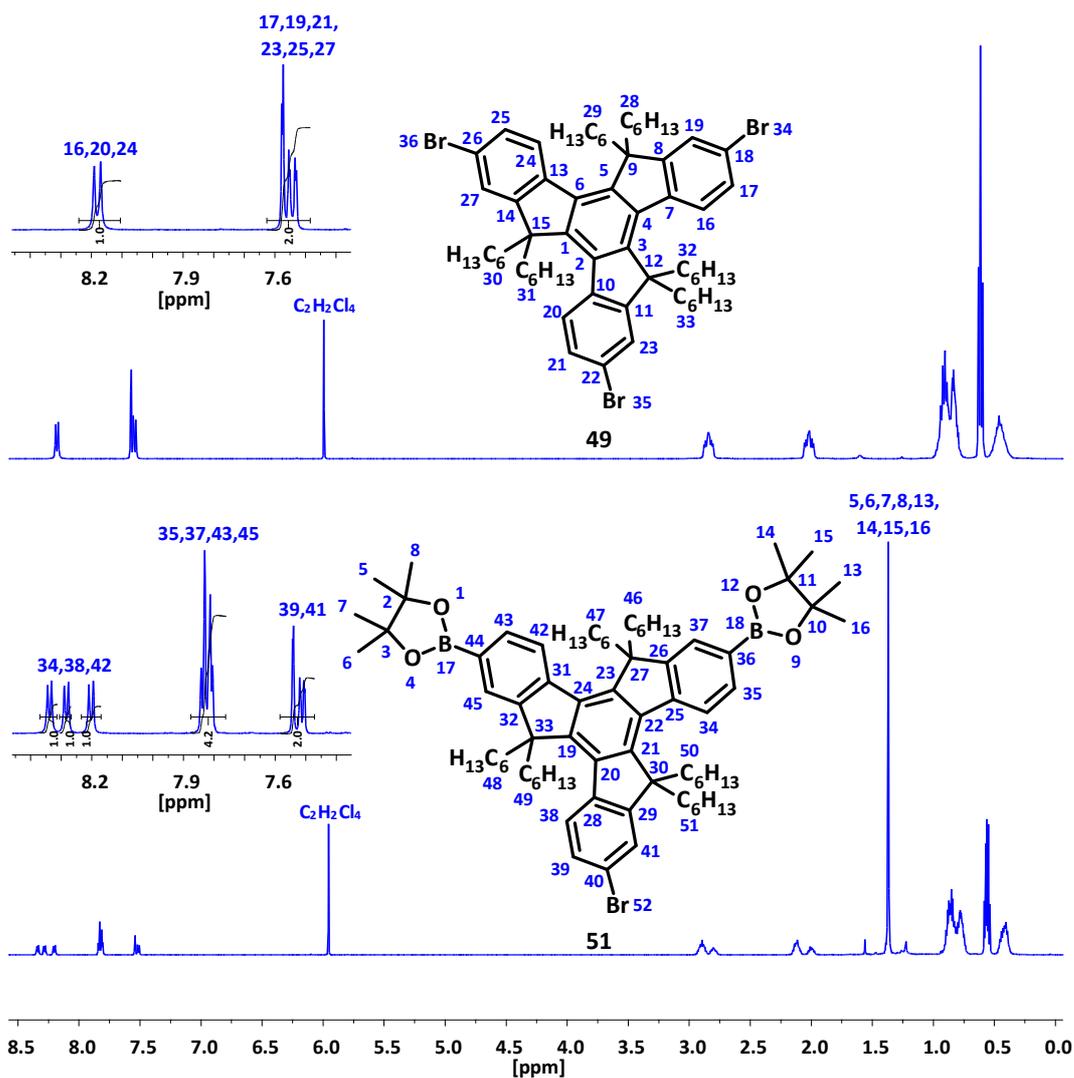


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **49** (oben) und **51** (unten). Die Vergrößerung verdeutlicht die Aufspaltung der Signale bei **51** gegenüber dem Edukt **49**.

2.3 Synthese der Homopolymere

Die Ergebnisse der in Kapitel 2.1.1 einführend vorgestellten Polymersynthesen werden im Folgenden detailliert vorgestellt und diskutiert.

2.3.1 Poly(3-alkylthiophen)

Wie in Kapitel 2.1.1.1 dargelegt, erfolgte die Synthese von Poly(3-hexylthiophen) (**25**) über die GRIM-Methode nach McCullough oder Thelakkat.

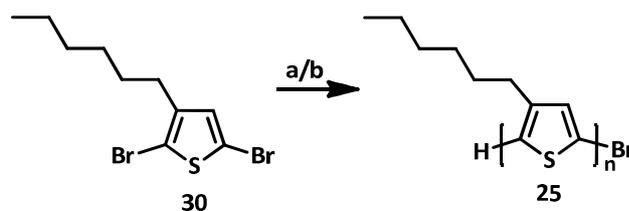


Abbildung 49: Syntheschema zur Darstellung von **25**. a) Nach McCullough: 1.: THF, 0,97 mol% *t*-BuMgCl, 80 °C, 2 h; 2.: Ni(dppp)Cl₂, 30 min., HCl. b) THF, 0,97 mol% *t*-BuMgCl, RT, 24 h; 2.: Ni(dppp)Cl₂, 30 Min, HCl.

Für die spätere Synthese der Blockcopolymeren wurde **25** gezielt mit unterschiedlichen Molekulargewichten hergestellt. 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**30**) wurde dazu zunächst mit 0,97 Äquivalenten *t*-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt und anschließend mit Nickel(II)-[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid als Katalysator in unterschiedlicher Menge (1,1 – 3,9 Mol%) polykondensiert. Nach Abbruch der Reaktion mit 5 M Salzsäure wurde das Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt und mittels Soxhlet-Extraktion sukzessive mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan, Dichlormethan und Chloroform fraktioniert bzw. von niedermolekularen Verunreinigungen befreit. In Abhängigkeit von der Molmasse des gewonnenen Polymers, wurde die Hauptfraktion in unterschiedlichen Lösungsmitteln erhalten. Bei beiden Synthesevarianten differierte die Ausbeute an gewonnenem Polymer, bei der Reaktionsführung nach McCullough wurde beispielsweise ein Polymer mit Molekulargewichten M_n von 11300 g/mol bzw. M_w von 11900 g/mol (GPC mit PS-Kalibrierung) in der Dichlormethanfraktion erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf **30**, betrug dabei 32 %. Ein nach Thelakkat gewonnenes Polymer war relativ gleichmäßig auf die Dichlormethan- (M_n von 13600 g/mol bzw. M_w von 14500 g/mol) und die Chloroformfraktion (M_n von 15900 g/mol bzw. M_w von 16700 g/mol) aufgeteilt. Bei diesem Polymer betrug die Ausbeute der Dichlormethanfraktion 18 % und die der Chloroformfraktion 24 %, folglich betrug die Gesamtausbeute an **25** 42 %. Zusammengefasst wurden folgende Polymerfraktionen als makromolekulare Endcapper für die Synthese der Blockcopolymeren gewonnen:

Polymer	Methode	Produkt		
		M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
P3HT	McC.	11300	11900	1,05
P3HT	McC.	6900	7400	1,07
P3HT	The.	4600	4900	1,07
P3HT	The.	5100	5500	1,08
P3HT	The.	13600	14500	1,07

Tabelle 1: Synthesemethode und Molekulargewichte der für die Blockcopolymerensynthesen verwendeten Polythiophen-Makromonomere (P3HT – Poly(3-hexylthiophen); McC. – nach McCullough; The. – nach Thelakkat). Die Molekulargewichte wurden mittels GPC bestimmt (PS-Kalibrierung).

Die GPC-Messungen erfolgten gegen Polystyrolstandards und geben lediglich die Relativwerte, nicht die Absolutwerte wieder. Die orientierende GPC-Methode neigt zur Überbestimmung der Molekulargewichts-Werte für kettensteife Polymere, eine Absolutbestimmung kann beispielsweise über eine Auswertung von Endgruppensignalen der NMR-Spektren erfolgen. Da bei der späteren Synthese der Di- und Multiblockcopolymeren teilweise keine exakte Bestimmung der Molekulargewichte mittels NMR-Analyse möglich war, wurden die Makromonomere dennoch über die GPC-Ergebnisse kategorisiert. Die NMR-Analyse wird im Folgenden am Beispiel des *via* McCullough erhaltenen **25** mit einem durch GPC-Messung ermittelten Molekulargewicht M_n von 11300 g/mol erläutert.

Die ^1H -NMR-Spektren des gewonnenen Polymers zeigen zunächst die für Polymere typische Signalverbreiterung. Zwei hervorzuhebende Signalgruppen liegen bei ca. 7,0 ppm und ca. 2,8 ppm. Während das intensive aromatische Signal bei 7,01 ppm von den Wasserstoffatomen der Thiophenringe der Polymerketten herrührt, ist bei 6,93 ppm ein schwacher, von den 2-ständigen Wasserstoffatomen der terminalen Thiophenringe erzeugter Peak, zu erkennen. Das Signal bei 2,82 ppm wird durch die α -ständigen Methylenwasserstoffatome der Seitenketten erzeugt. Vorgelagert bei 2,65 ppm zeigt das Spektrum ein Triplett mit geringer Intensität, welches von den Seitenketten der wasserstoffterminierten Polymerendgruppen generiert wird. Das etwas weiter hochfeldverschobene Triplett bei 2,63 ppm wird von α -Wasserstoffatomen der Seitenkette des bromterminierten Kettenendes verursacht.^[153,158,201] Das Verhältnis der Integrale der Signale um 6,93 ppm zu denen von 2,63 – 2,65 ppm ist erwartungsgemäß etwa 1:4 und das der Hauptsignale bei 7,01 ppm und 2,84 ppm zueinander 1:2. Über das Verhältnis von Endgruppen- zu Kettensignalen von etwa 54:1 lässt sich der Polymerisationsgrad von **25** auf etwa 55 Wiederholungseinheiten beziffern. Das über ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelte Molekulargewicht von **25** beläuft sich somit auf rund 9200 g/mol, ein Unterschied von -21 % gegenüber den GPC-Ergebnissen.^[132]

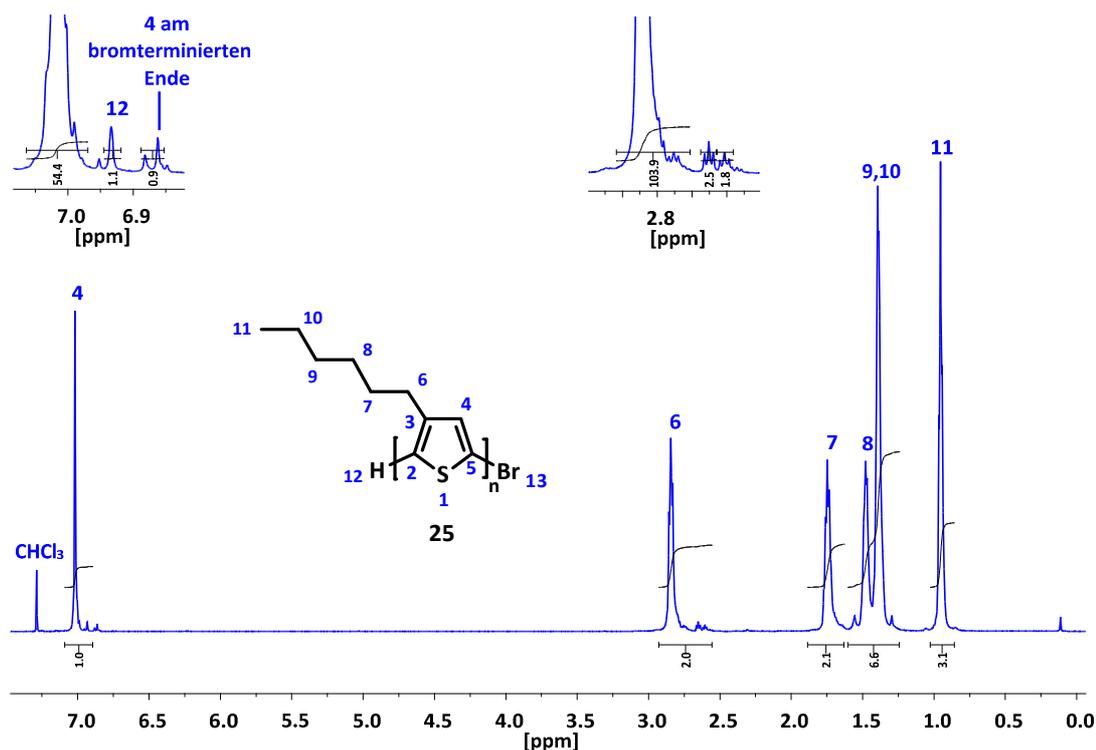


Abbildung 50: ^1H -NMR von **25**. Die Vergrößerungen zeigen die charakteristischen Peaks des endständigen Wasserstoffatoms des Polymerrückgrats sowie der α -Wasserstoffatome der Seitenketten der terminalen Thiophenringe.

Das Multipllett bei 6,85 – 6,90 ppm wird von den Wasserstoffatomen der bromterminierten Thiophenringe erzeugt. Durch das Intensitätsverhältnis dieses Signals zu dem bei 6,93 ppm lässt sich das Verhältnis monobromterminierter Polymerketten zu beidseitig mit Wasserstoff terminierten Ketten auf etwa 9:1 beziffern.^[153,188,201] Das Verhältnis der Integrale der beiden Triplets bei 2,65 und 2,63 ppm zueinander beträgt 2,5:1,8. Da das erstere Signal durch zwei wasserstoffterminierte Kettenenden hervorgerufen wird, muss das Verhältnis auf 2,15:1,8 korrigiert werden. Der Anteil an monobromterminiertem **25** lässt sich mit Hilfe der aliphatischen Signalgruppe auf etwa 84:16 berechnen. Beide über ^1H -NMR-Spektren ermittelte Werte stimmen in Näherung mit massenspektrometrischen Untersuchungen mittels MALDI-TOF für ein auf gleiche Weise hergestelltes **25** gut überein. Hierbei wurden bromterminierte Polymerketten in einem Anteil von 92 – 93 % gefunden.^[132]

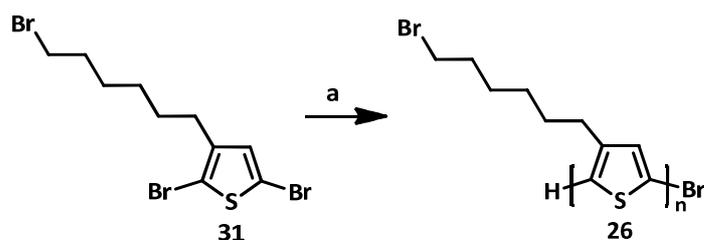


Abbildung 51: Syntheschema zur Herstellung von Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**26**). a) THF, 0,97 mol% *t*-BuMgCl, RT, 24 h; 2.: Ni(dppp)Cl₂, 30 Min, HCl.

Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**26**) wurde aus 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (**31**) analog der für **25** beschriebenen Methode nach Thelakkat gewonnen, wobei **26** in der Ethylacetatfraktion in einer Ausbeute von 27 % erhalten wurde. GPC-Untersuchungen ergaben Molekulargewichte M_n von 4600 g/mol bzw. M_w von 5000 g/mol. NMR-Untersuchungen zeigen die erwarteten Signale, wobei das Signal der aromatischen Wasserstoffatome bei 6,96 ppm und das der 2-Position des Wasserstoff-terminierten Thiophenrings bei 6,91 ppm überlappen, wodurch hier keine genaue Intensitätsbestimmung erfolgen kann. Bei 2,66 – 2,86 ppm ist das Hauptkettensignal der zum Thiophen α -ständigen Methylenwasserstoffatome der Seitenketten zu sehen, das Endgruppensignal ist als Multiplett bei 2,63 – 2,55 ppm zu erkennen. Die Bestimmung des Verhältnisses von Endgruppen- zu Kettensignalen zu etwa 10:1 zeigt, dass **26** aus ca. elf Wiederholungseinheiten besteht, einem Molekulargewicht von rund 2700 g/mol entsprechend, ein Unterschied von -44 % gegenüber den GPC-Ergebnissen. Ein signifikanter Unterschied zu **25** wird im NMR-Spektrum von **26** durch die veränderte Seitenkette hervorgerufen. Das Signal der zum Brom der Seitenkette α -ständigen Wasserstoffatome im ¹H-NMR-Spektrum ist beispielsweise bei 3,40 – 3,50 ppm zu erkennen. Zudem sind zwei zusätzliche Signale bei 7,14 ppm und 3,00 ppm zu sehen, vermutlich von Defekten bei der Verknüpfung hervorgerufen.^[201]

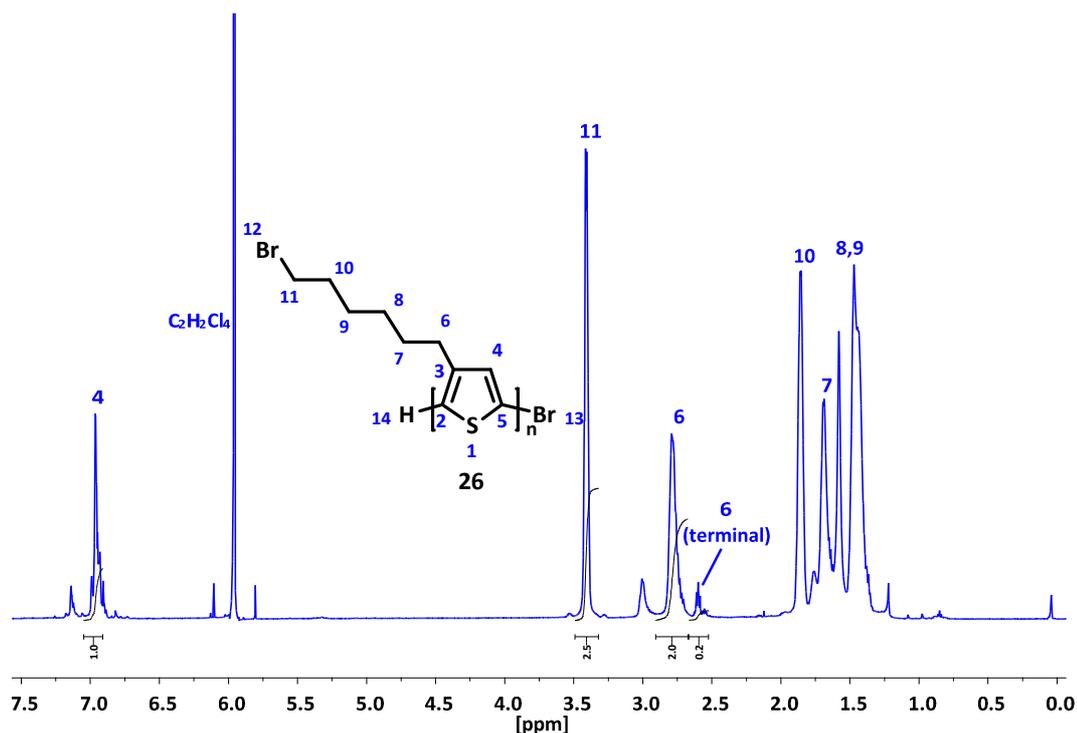


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum von **26**.

Optische Untersuchungen der Polymere **25** und **26** zeigen für Polythiophene typische Absorptions- und Emissionsspektren mit einem Absorptionsmaximum bei ca. 450 nm und einem Emissionsmaximum bei ca. 575 nm. Bei **25** mit höherem Molekulargewicht ist das Absorptionsmaximum wie zu erwarten leicht bathochrom verschoben. Durch das geringe Molekulargewicht von **26** sind dessen Absorptions- und Emissionsspektren hypsochrom gegenüber denen von **25** verschoben.

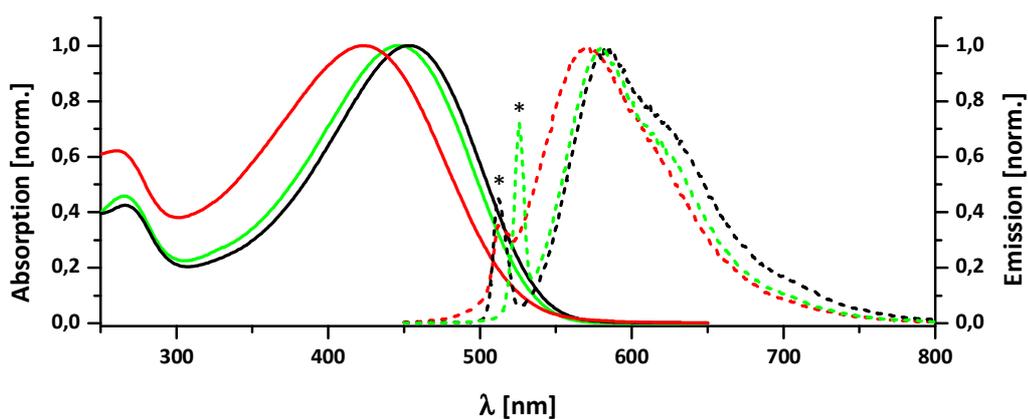


Abbildung 53: UV-Vis- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie, angeregt bei 254 nm) von **25** und **26** in Chloroform. Schwarz: **25**, $M_n = 11300$ g/mol (GPC). Grün: **25**, $M_n = 4500$ g/mol (GPC). Rot: **26**, $M_n = 4600$ g/mol (GPC) (* – doppelte Anregungswellenlänge).

2.3.2 Poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39)

Alternierendes Poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39) wurde über eine Stille-Kreuzkupplungsvariante und über eine Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung gewonnen.

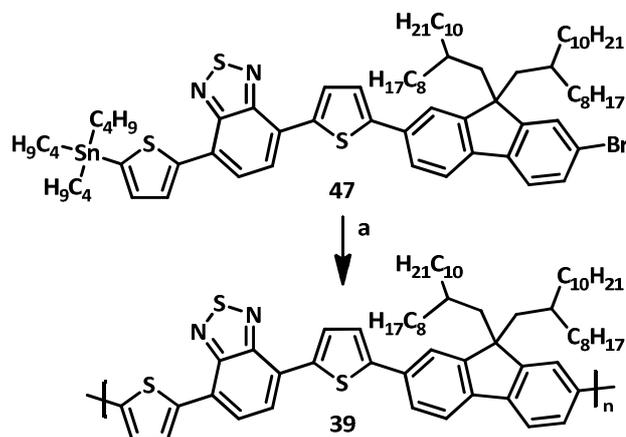


Abbildung 54: Gewinnung von **39** über eine Stille-Kreuzkupplung. a) THF, Pd(PPh₃)₄.

Für die Synthese von **39** über eine Stille-Kreuzkupplung wurde 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (**47**) als AB-Monomer in einer mikrowellengestützten Synthese mit Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) als Katalysator umgesetzt. Die Rohprodukte wurden mittels Soxhlet-Extraktion fraktioniert und von niedermolekularen Verunreinigungen befreit, wobei nacheinander Methanol, Ethylacetat, *n*-Hexan und Dichlormethan verwendet wurden. In der Dichlormethanfraktion wurde **39** mit einer Ausbeute von 61 % als violetter Feststoff mit einem Molekulargewicht M_n von 15400 g/mol bzw. M_w von 20600 g/mol (GPC) erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, neben der Verbreiterung der Signale, vier Signalgruppen im aromatischen Bereich. Das Signal bei 8,19 ppm wird dabei von den dem 2,1,3-Benzothiadiazol zugewandten Thiophenwasserstoffen erzeugt. Das schwache Signal bei 8,05 – 8,09 ppm stammt von Thiophenwasserstoffatomen terminaler 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol-Gruppen.^[132,188] Das Verhältnis von 7,3:1,0 entspricht einem Molekulargewicht von etwa 8600 g/mol, im Vergleich zu M_n von 15400 g/mol der GPC-Analyse. Die aliphatischen Signale der Wasserstoffatome in α -Position zum Fluoren sind als Multipllett von 1,89 – 2,30 ppm zu erkennen. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind wie erwartet 13 aromatische Signale in Folge der symmetrischen Anordnung der Kohlenstoffatome innerhalb der Polymerkette zu sehen.

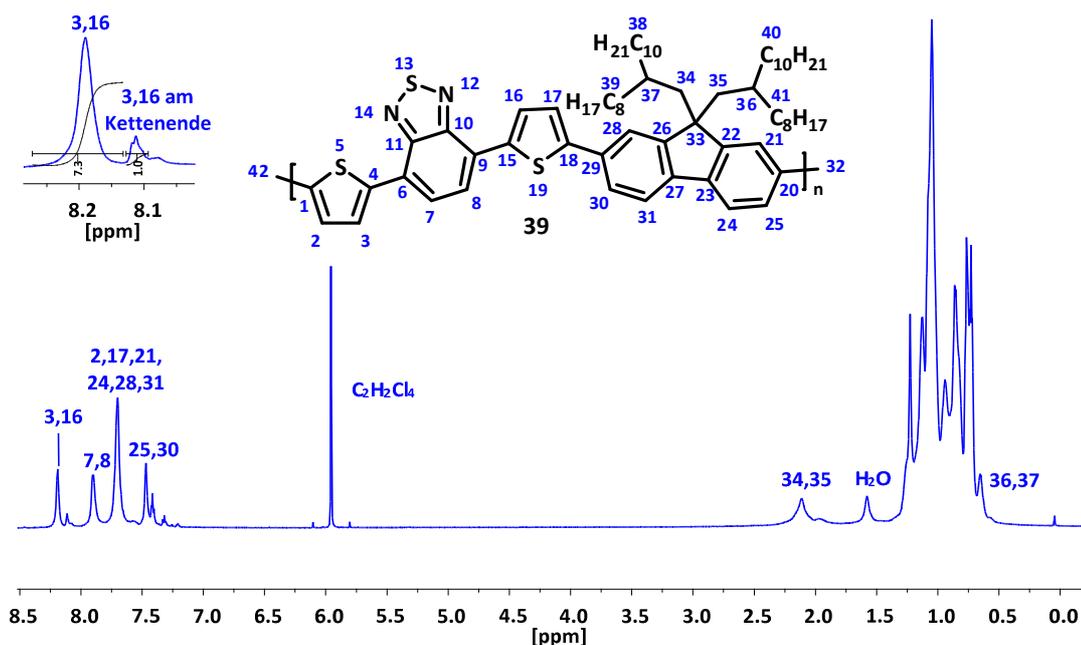


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum des über eine Stille-Kreuzkupplung hergestellten **39**. Die Vergrößerung zeigt die von den Wasserstoffatomen **3** und **16** erzeugte Signalgruppe, wobei das schwächere Signal bei etwa 8,10 ppm von endständigen Thienylgruppen erzeugt wird.

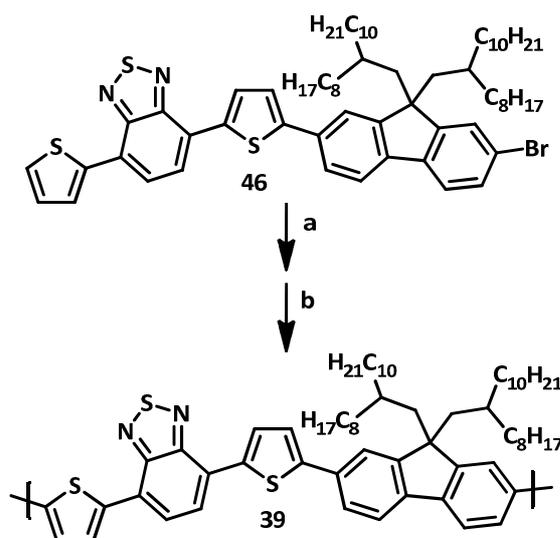


Abbildung 56: Synthese von **39** über eine Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung, angelehnt an Feringa.^[151,172] a) THF, TMP, *n*-BuLi. b) Toluol, Pd[P(*t*-Bu)₃]₂.

Bei dem über die palladiumkatalysierte Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung nach Feringa gewonnenen **39** wurde 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)-fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (**46**) zunächst mit Lithium-TMP intermediär zu 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(lithiumyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (**46a**) umgesetzt und dieses mit Bis(tri-*t*-butylphosphino)palladium(0) polykondensiert. Nach Fraktionierung über Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, Dichlormethan und Chloroform wurde **39**

in der Dichlormethan- und der Chloroformfraktion erhalten. Die Ausbeuten lagen bei 18 % für die Dichlormethan- bzw. 9 % für die Chloroformfraktion. Untersuchungen mittels GPC weisen dem Polymer aus der Dichlormethanfraktion Molekulargewichte M_n von 14100 g/mol bzw. M_w von 34700 g/mol und dem der Chloroformfraktion M_n von 16600 g/mol bzw. M_w von 64900 g/mol zu. Die Polymere beider Fraktionen zeigen eine geringere Löslichkeit als das über die Stille-Kreuzkupplung erhaltene **39**, wahrscheinlich durch das Vorliegen höhermolekularer Anteile (vgl. höhere M_w -Werte) und dadurch hervorgerufene Aggregationseffekte. Hierdurch ist die Untersuchung des Polymers mittels NMR-Spektroskopie eingeschränkt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signalgruppen noch relativ deutlich, das Verhältnis der Endgruppensignale zu den Signalen der inneren 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazolabschnitte lässt sich jedoch nicht exakt bestimmen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind nur die Signale im aliphatischen Bereich deutlich zu erkennen. Die starke Verbreiterung der Signale könnte unter Umständen auf Fehlverknüpfungen hinweisen, ebenso wie das Auftreten zusätzlicher Signale im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums (z.B. bei ca. 7,55 ppm).

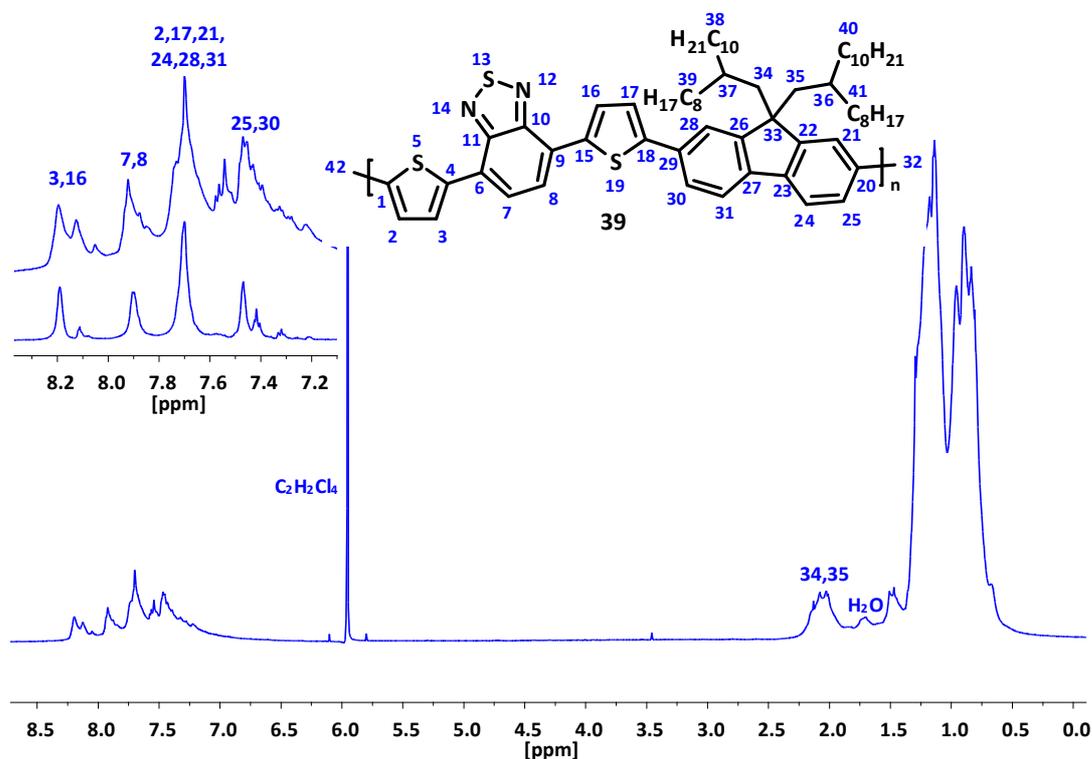


Abbildung 57: ^1H -NMR der DCM-Fraktion von **39** der Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung. Die Vergrößerung zeigt den aromatischen Bereich des Spektrums, das obere Spektrum stammt von dem Polymer aus der Feringa-Variante während zum Vergleich derselbe Bereich aus dem Spektrum des über die Stille-Kreuzkupplung erhaltenen Polymers abgebildet ist.

Eine optische Analyse der über die Stille-Kreuzkupplung erhaltenen Polymere in Chloroformlösung zeigt die erwarteten Absorptionsmaxima von **39** bei 386 nm bzw. 541 nm bzw. das Emissionsmaximum bei 649 nm. Im Vergleich dazu zeigen die Polymerfraktionen aus der Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung bei den Absorptionsspektren eine hypsochrome Verschiebung, die Maxima der Dichlormethanfraktion liegen bei 369 nm bzw. 520 nm, die der Chloroformfraktion bei 369 nm bzw. 514 nm. Die Emissionsspektren zeigen eine verbreiterte Bande mit einem Maximum bei 649 nm.

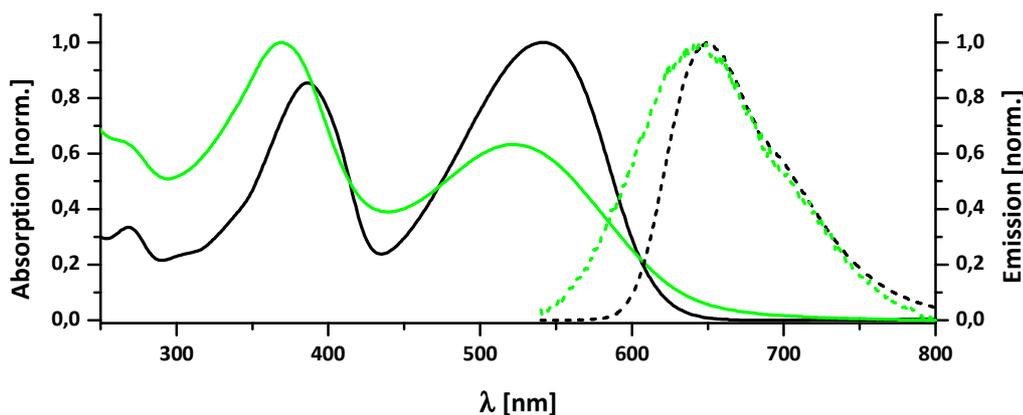


Abbildung 58: UV-Vis- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie, angeregt bei 260 nm) der Dichlormethanfraktionen von **39** in Chloroform. Schwarz: **39** über Stille-Kreuzkupplung. Grün: **39** über Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung.

2.3.3 Hyperverzweigte, ω -funktionalisierte Poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]e

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe hyperverzweigter, ω -funktionalisierter Poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]e hergestellt. Während die Synthese derartiger Polymere über Suzuki-Kreuzkupplungen bereits bekannt ist,^[155,181] wurde ein neues Verfahren über eine Yamamoto-Kupplung getestet. Bei diesen Reaktionen lag die effiziente Bildung der Polymere im Vordergrund, daher wurden der Katalysator Bis(cyclooctadien)nickel(0) sowie der Hilfsligand 2,2'-Bipyridin im Überschuss eingesetzt.

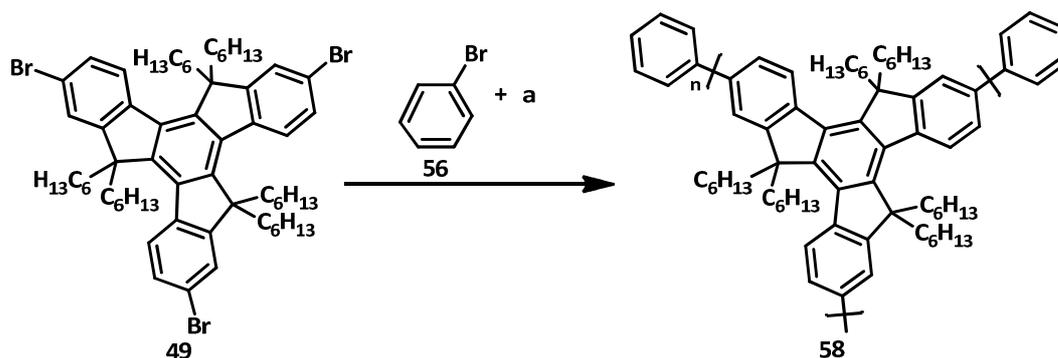
2.3.3.1 ω -Phenyl-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (58)

Abbildung 59: Synthese von **58**. a) THF, COD, bpy, Ni(COD).

Zunächst wurde ein phenylterminiertes ω -Phenyl-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**58**) durch eine A₃+A-Polykondensation von 2,7,12-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**) mit Brombenzol (**56**) als monofunktionalem Endcapper nach Yamamoto in einem Mikrowellenreaktor synthetisiert. Die Edukte wurden zusammen vorgelegt, um die Bildung von vernetzten Strukturen der A₃-Substanz zu minimieren, das Molverhältnis von A₃- zu A-Komponente entsprach 4:1. Das erhaltene Rohpolymer wurde mittels Soxhlet-Extraktion fraktioniert und von niedermolekularen Verunreinigungen befreit, wobei nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform verwendet wurden. Das Polymer wurde in der Ethylacetatfraktion in einer Ausbeute von 49 % und der Chloroformfraktion in einer Ausbeute von 24 % erhalten (Gesamtausbeute 73 %). Die vergleichsweise gute Löslichkeit war ein Hinweis darauf, dass keine Vernetzungen auftraten. Größenbestimmungen über GPC-Untersuchungen weisen dem Polymer der Ethylacetatfraktion ein M_n von 10800 g/mol bzw. M_w von 39300 g/mol, dem der Chloroformfraktion M_n von 60700 g/mol bzw. M_w von 152000 g/mol zu. Terminale (mit Brom oder Phenylgruppen substituierte), lineare bzw. dendritische Struktureinheiten erzeugen unterschiedliche Signale in den NMR-Spektren, dies führt zu breiten Signalen in den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren. Eine exakte Zuordnung ist nicht möglich, die Signale stimmen allerdings mit Literaturdaten gut überein. So sind die breiten Multipletts von 8,18 – 8,92 ppm, 7,65 – 8,14 ppm und 7,29 – 7,47 ppm typisch für Poly(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)e.^[155,181]

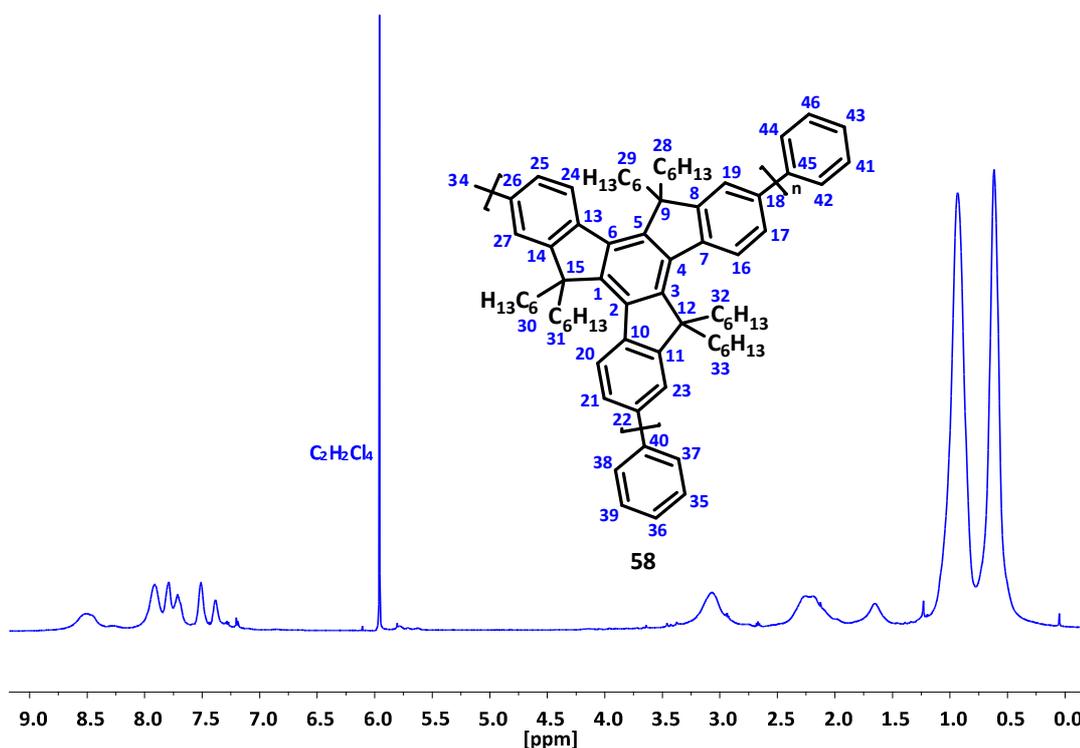


Abbildung 60: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Chloroformfraktion von **58**.

Optische Untersuchungen zeigen für Polytruxene typische Absorptionsspektren mit einem Maximum bei 344 nm für die Chloroformfraktion. Das Emissionsspektrum zeigt ein Emissionsmaximum bei 385 nm mit vibronischen Seitenbanden bei 407 nm und 427 nm. Die Emissionsbande bei 385 nm wird vom 0-0-Übergang hervorgerufen, die Banden bei 407 und 427 nm vom 0-2 bzw. 0-1-Übergang.

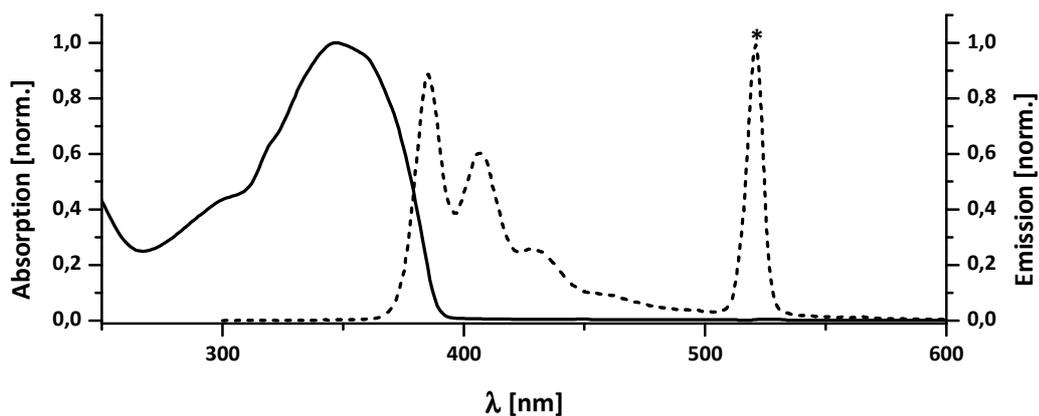


Abbildung 61: UV-Vis- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie, angeregt bei 260 nm) der Chloroformfraktion von **58** in Chloroform (* – doppelte Anregungswellenlänge).

2.3.3.2 ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (59)

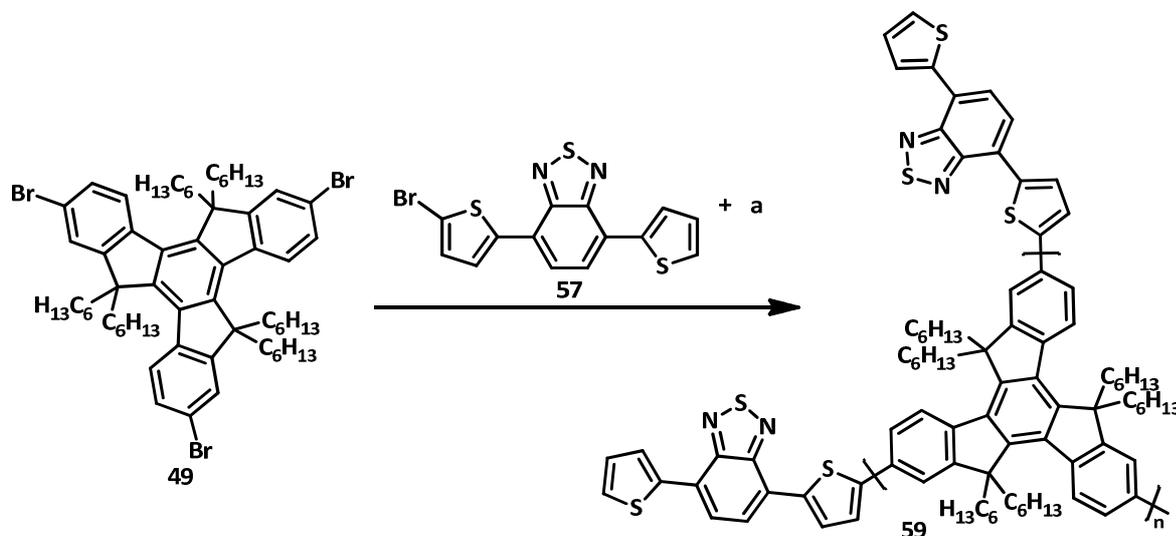


Abbildung 62: Polykondensation zur Synthese von 59. a) Toluol, COD, bpy, Ni(COD).

Die Synthese von Polytruxenen mit peripheren 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazoleinheiten wurde mit 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**57**) als Endcapper und **49** als A₃-Komponente über eine Yamamoto-Kupplung durchgeführt. Um die Ausbildung von Netzwerken zu verhindern, wurden **49** und **57** im Molverhältnis von 4:1 in einer Eintopfreaktion umgesetzt. Die Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion erfolgte mit Methanol, Aceton und Ethylacetat, ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**59**) wurde in der Ethylacetatfraktion in einer Ausbeute von 6 % erhalten. Des Weiteren war die Acetonfraktion mit einer Ausbeute von 29 % recht massereich, enthielt jedoch nur niedermolekulare Verbindungen und wurde verworfen. Durch die recht gute Löslichkeit ist davon auszugehen, dass keine Vernetzung stattfand. Hochtemperatur-GPC-Messungen weisen dem Polymer Molekulargewichte M_n von 22100 g/mol bzw. M_w von 102000 g/mol zu. NMR-Untersuchungen zeigen wie bereits bei **58** stark verbreiterte Signale, was eine exakte Zuordnung nicht möglich macht. Das intensive Signal von 7,77 – 8,10 ppm im ¹H-NMR-Spektrum ist charakteristisch für die Wasserstoffatome des 2,1,3-Benzothiadiazolsegments. Daneben sind die für Polytruxene typischen Signalgruppen von 7,55 – 7,74 ppm und 8,28 – 8,73 ppm deutlich zu erkennen, ein Indiz für die erfolgreiche Synthese von **59**. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt eine Zunahme der Zahl der Signale gegenüber **58**.

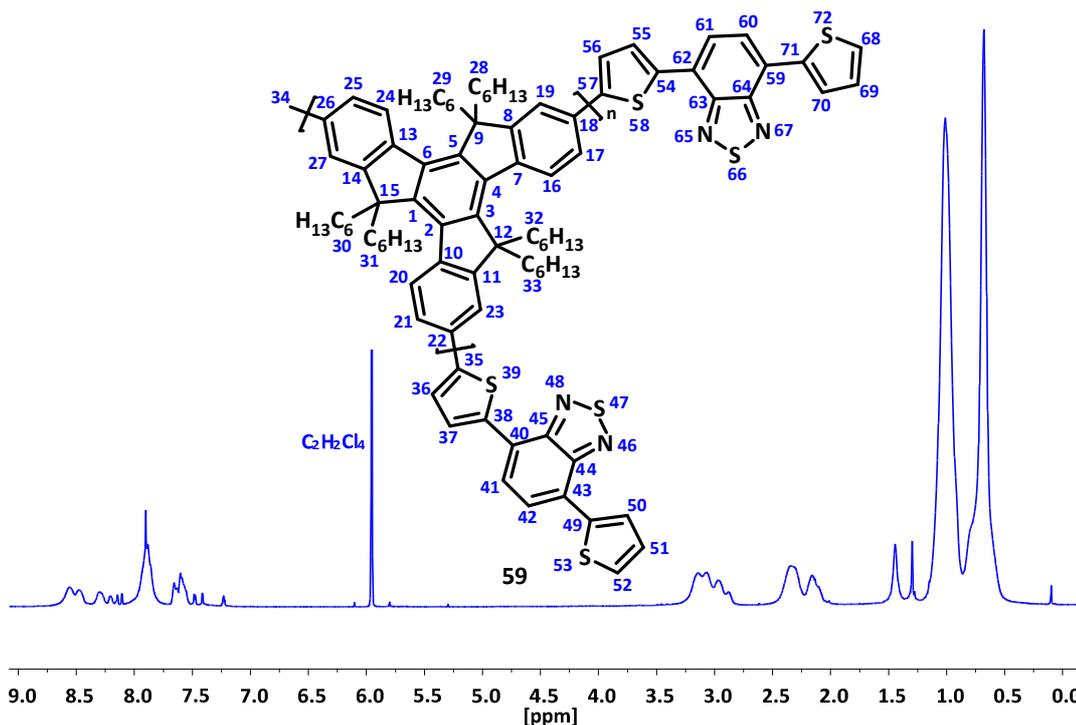


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum von **59**.

UV-Vis-Spektroskopische Messungen zeigen eine starke Absorptionsbande des Polytruxenkerns mit einem Maximum bei 356 nm und einer wesentlich schwächeren Bande bei 507 nm. Letztere wird durch die Absorption der endständigen Farbstoffgruppen hervorgerufen. Im Vergleich zum Emissionsspektrum von **58** zeigt das Emissionsspektrum von **59** eine zweite, breite Bande mit einem Maximum bei 624 nm, ebenfalls durch die an das Polytruxengerüst gebundenen Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol-Chromophore hervorgerufen. Bei der Aufnahme von Anregungsspektren für **59** sind Banden beider Polymersegmente (Polytruxen und Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol) bei einer Detektion im Fluoreszenzmaximum des Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazols, sowohl in dem guten Lösungsmittel Chloroform als auch in dem schlechten Lösungsmittel Methylcyclohexan, zu erkennen, ein Hinweis auf einen effizienten Energietransfer vom Polytruxenkern zu den peripheren Chromophoren. Bei einer Detektion im Fluoreszenzmaximum des Polytruxens ist hingegen nur das zum Polytruxenkern gehörige Anregungsspektrum zu sehen.

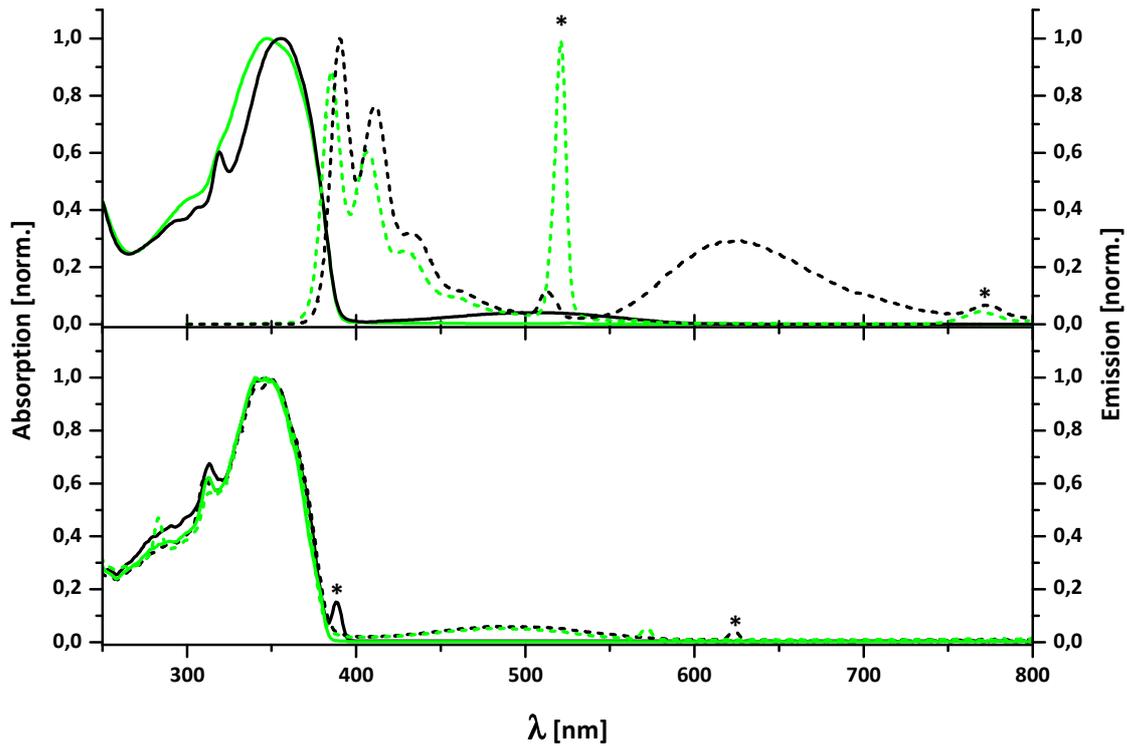


Abbildung 64: Oben: UV-Vis- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien, angeregt bei 260 nm) von **59** (schwarz) und **58** (grün) in Chloroform. Unten: Fluoreszenz-Anregungsspektren von **59** in CHCl₃ (schwarz) und Methylcyclohexan (grün). Detektion bei 389 nm (schwarze, durchgezogene Linie), 623 nm (schwarze, gestrichelte Linie), 382 nm (grüne, durchgezogene Linie) bzw. 575 nm (grüne, gestrichelte Linie) (* – Detektions- bzw. doppelte oder dreifache Detektionswellenlänge).

2.3.3.3 ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (52)

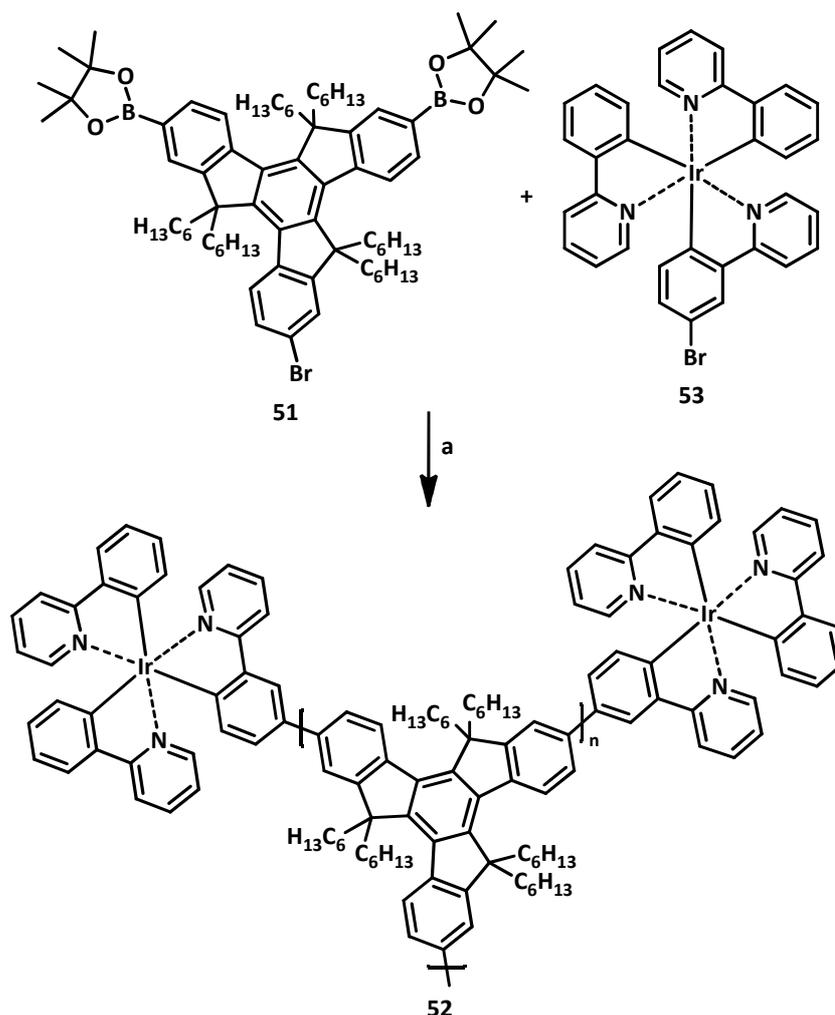


Abbildung 65: Suzuki-Kreuzkupplung von **51** und **53** zu **52**. a) Toluol, KOH, Pd(PPh₃)₄.

Die Herstellung des mit einem Iridiumkomplex funktionalisierten ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**52**) wurde über eine Suzuki-Kreuzkupplung mit 3-Brom-8,13-*bis*-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**51**) und [2-(4'-Bromphenyl)pyridin]-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III) (**53**) realisiert. **53** wurde von Eike Heuser in Anlehnung an Arbeiten von Zhao und Mitarbeitern^[193] synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die Reaktion erfolgte in einem Mikrowellenreaktor mit Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) als Katalysator, wobei 4,1 mol% **53** direkt mit dem AB₂-Monomer **51** vorgelegt wurden. Hierdurch sollte der Iridiumkomplex möglichst effizient in das hyperverzweigte Polymer eingebaut werden. Das Rohpolymer wurde mittels Soxhlet-Extraktion fraktioniert bzw. von niedermolekularen Verunreini-

gungen befreit, wobei nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform verwendet wurden. Das Zielpolymer wurde in der Ethylacetat- und der Chloroformfraktion erhalten. Die Ethylacetatfraktion enthielt dabei das Produkt in einer Ausbeute von 37 % und die Chloroformfraktion in einer Ausbeute von 12 %. Im Anschluss ließen sich die Polymere nur noch schwer lösen. Die Elutionskurven der GPC-Messungen zeigen für beide Fraktionen eine bimodale Verteilung, wobei Teile der Kurven außerhalb des Kalibrierungsbereichs liegen, auch Hochtemperaturmessungen brachten keine besseren Ergebnisse. Die Ethylacetatfraktion zeigt Molekulargewichte M_n von 2900 g/mol bzw. M_w von 63400 g/mol, die Chloroformfraktion M_n von 6300 g/mol bzw. M_w von 164300 g/mol, beide mit sehr hoher Polydispersität.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **52** zeigt mehrere Signalgruppen aus breiten Signalen. Während sich die Signale des hyperverzweigten Truxenkerns und des Iridiumkomplexes teilweise überlagern, ist im Bereich von 6,59 – 7,11 ppm deutlich eine Multipllett zu erkennen, welches im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polytruxen **58** nicht vorhanden ist, gleichwohl aber in dem des Iridiumkomplexes. Mehrere scharfe Signale, u.a. bei 2,65, 3,14, 7,58 und 7,73 ppm weisen auf Verunreinigungen des erhaltenen Polymers hin, möglicherweise nicht umgesetzte Monomere oder Oligomere, welche bei der Aufreinigung mit ausgefällt wurden. Dies würde auch die niedrigen M_n -Werte erklären.

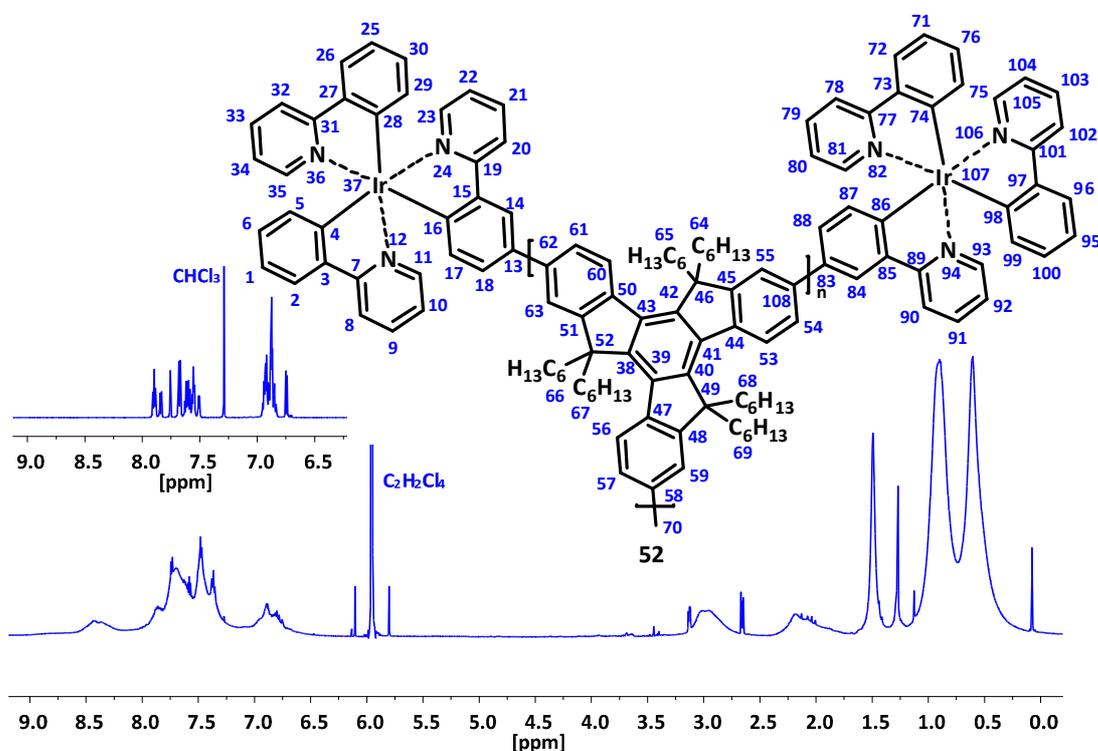


Abbildung 66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **52**, der Ausschnitt links stammt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Iridiumkomplexes **53**.

Das Absorptionsspektrum von **52** ist formal eine Überlagerung der Absorptionsspektren von Polytruxen **58** und Iridiumkomplex **53** mit einem Hauptmaximum bei 326 nm. Die Schulter bei etwa 370 nm im Absorptionsspektrum von **52** wird von dem Iridiumkomplex hervorgerufen. Das Fluoreszenzspektrum von **52** in Chloroform zeigt sowohl Banden des Polytruxenkerns mit Maxima bei 385 nm und 403 nm, als auch des endständigen Iridiumkomplexes mit einem Maximum bei 526 nm. Die Emissionsspektren zeigen eine Besonderheit: Im guten Lösungsmittel Chloroform sind die Banden beider Polymerkomponenten zu erkennen, im schlechten Lösungsmittel Methylcyclohexan hingegen nur die Emissionsbande des Polytruxenkerns, eventuell durch eine Fluoreszenzlöschung durch Aggregation bedingt. Anregungsspektren von **52**, gemessen in beiden Lösungsmitteln, ergeben Spektren, die in Form und Lage der Maxima der Absorptionsspektren von **52** sehr ähnlich sind.

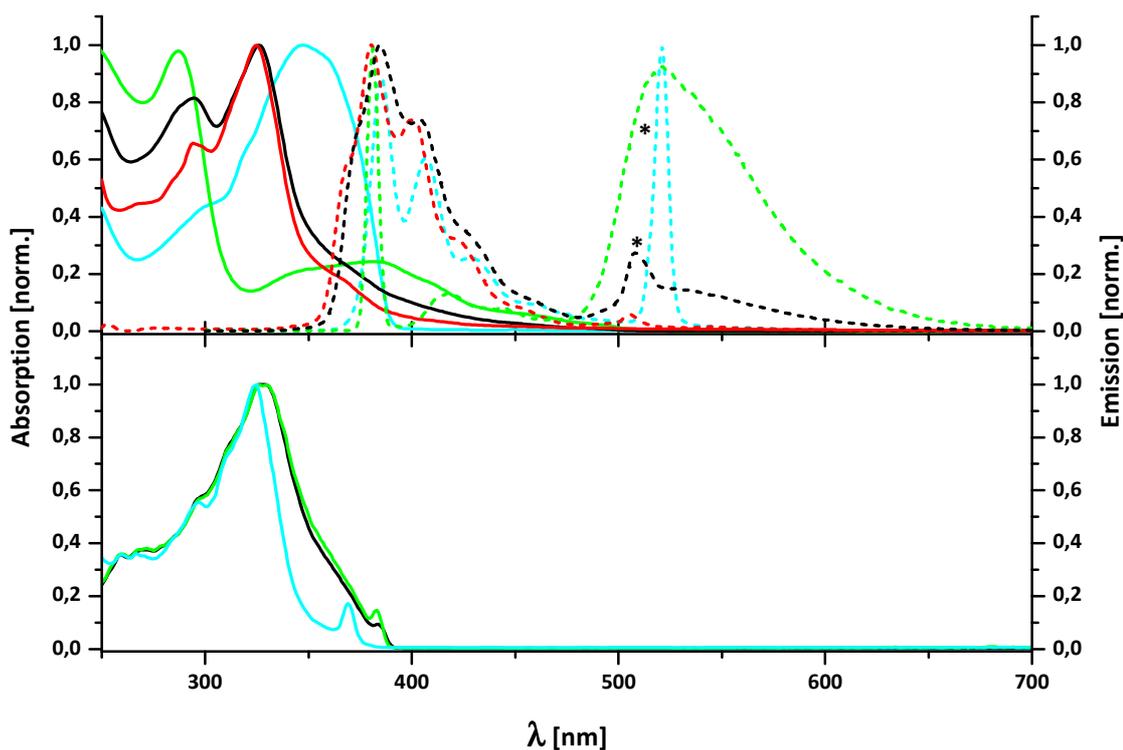


Abbildung 67: Optische Spektren der Ethylacetatfraktion von **52**. **Oben:** UV-Vis- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien, angeregt bei 254 nm (schwarz, rot) bzw. 260 nm (blau) und 381 nm (grün)) von **52** (schwarz), **58** (türkis) und **53** (grün) in Chloroform sowie **52** in Methylcyclohexan (rot). **Unten:** Anregungsspektren von **52** in CHCl₃, detektiert bei 385 nm (schwarz) und 768 nm (grün) sowie in Methylcyclohexan, detektiert bei 368 nm (türkis) (* – doppelte Anregungswellenlänge).

2.4 Blockcopolymere

Die Ergebnisse der in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Blockcopolymersynthesen sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

2.4.1 Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21)

Die Synthese von Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21) gelang sowohl über eine Stille-Kreuzkupplungs-Variante als auch über eine palladiumkatalysierte Lithiumaryl-Bromaryl-Kupplung. In beiden Fällen wurde das Blockcopolymer allerdings in einer Mischung mit Homopolymer-Verunreinigungen erhalten.

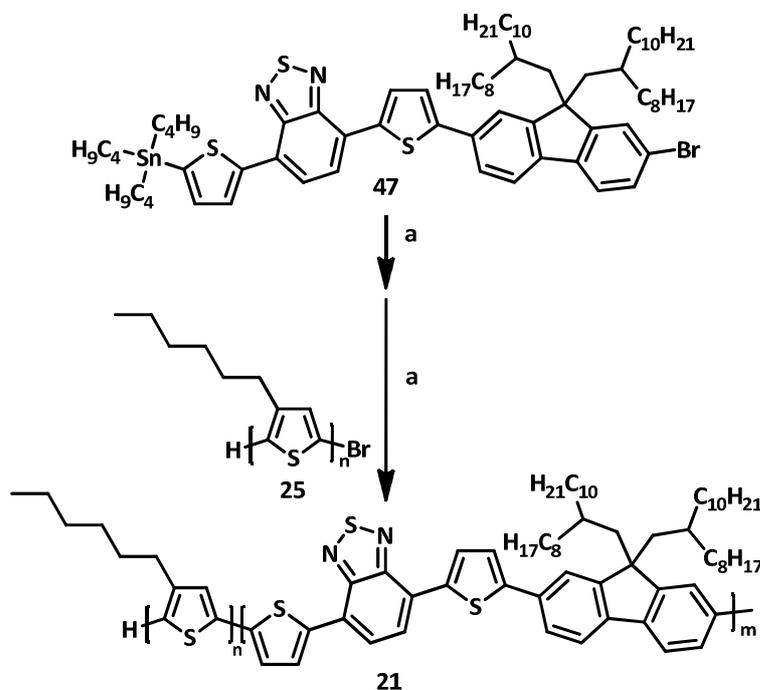


Abbildung 68: Synthese von 21. a) THF, Pd(PPh₃)₄.

Bei der Synthese über die Stille-Kreuzkupplung wurde Poly(3-hexylthiophen) (25) mit einem Molekulargewicht M_n von 11300 g/mol bzw. M_w von 11900 g/mol (GPC) als makromolekularem Endcapper verwendet. Der Endcapper wurde nach der grafting-to-Methode mit einem Anteil von 2,5 mol% bezogen auf 47 eingesetzt. Das Polymer wurde mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, *n*-Hexan und Dichlormethan fraktioniert. Das in der Dichlormethanfraktion in einer Ausbeute von 41 % erhaltene Produkt hat laut GPC ein Molekulargewicht M_n von 14600 g/mol bzw. M_w von

19000 g/mol. Bei der GPC-Messung wurde gleichzeitig bei unterschiedlichen Detektionswellenlängen für die verschiedenen Absorptionsmaxima der beiden Blöcke gemessen. Dabei ergeben sich für beide Detektionswellenlängen unterschiedliche Elutionskurven, was auf die Anwesenheit von Homopolymeren schließen lässt. Detektiert wurde bei einer Wellenlänge von 380 nm, bei welcher beide Polymerblöcke absorbieren, und bei 540 nm, wo Poly(3-alkylthiophen)e nicht absorbieren.

MALDI-TOF Untersuchungen konnten nur die Anteile an Polythiophen-Homopolymer **25** detektieren, wobei der Anteil von monobromiertem **25** etwa ein Drittel betrug.

Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen die Signale beider Polymerblöcke. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt das Intensitätsverhältnis des Signals der dem 2,1,3-Benzothiadiazol zugewandten Wasserstoffatome der 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazolabschnitte bei 8,21 ppm zu dem schwachen Endgruppenpeak von 8,10 – 8,18 ppm Auskunft über die Länge des Akzeptorblocks. Das Verhältnis von 7,7:1,0 lässt auf ein Molekulargewicht des Akzeptorblocks von 8900 g/mol schließen, allerdings als Mischung von Diblock- und Homopolymer. Zur Abschätzung, wie viel Polythiophen im Blockcopolymer gebunden vorliegt, wurden die Signalgruppen bei 7,01 ppm und um 6,90 ppm näher betrachtet. Das vom Edukt **25** abweichende Intensitätsverhältnis der aromatischen Signale bei 6,92 ppm und 7,01 ppm sowie 6,92 ppm und 6,85 ppm lässt Rückschlüsse auf den Anteil des im Blockcopolymer gebundenen Polythiophens zu.^[201] Der Gesamtanteil von **25** in der Polymermischung lässt sich durch das Intensitätsverhältnis der Signale bei 7,01 ppm und 8,21 ppm zu 32 % berechnen. Unter Zuhilfenahme der MALDI-TOF-MS-Untersuchungen zum Verhältnis der verschiedenen Endgruppen in **25** ergibt sich, dass 5 % des 32%-igen Polythiophenanteils in der Polymermischung Homopolymer **25** und 27 % im Diblockcopolymer gebundenes Polythiophen sind. Im Umkehrschluss liegen, ein Molekulargewicht von ca. 8900 g/mol für den Akzeptorblock angenommen, 26 % Akzeptorblock im Blockcopolymer gebunden und 42 % ungebunden als Homopolymer **39** vor. Dies ergibt insgesamt eine Mischung aus 53 % Diblockcopolymer **21**, 5% Polythiophen **25** und 42 % Akzeptorblockpolymer **39**.^[132]

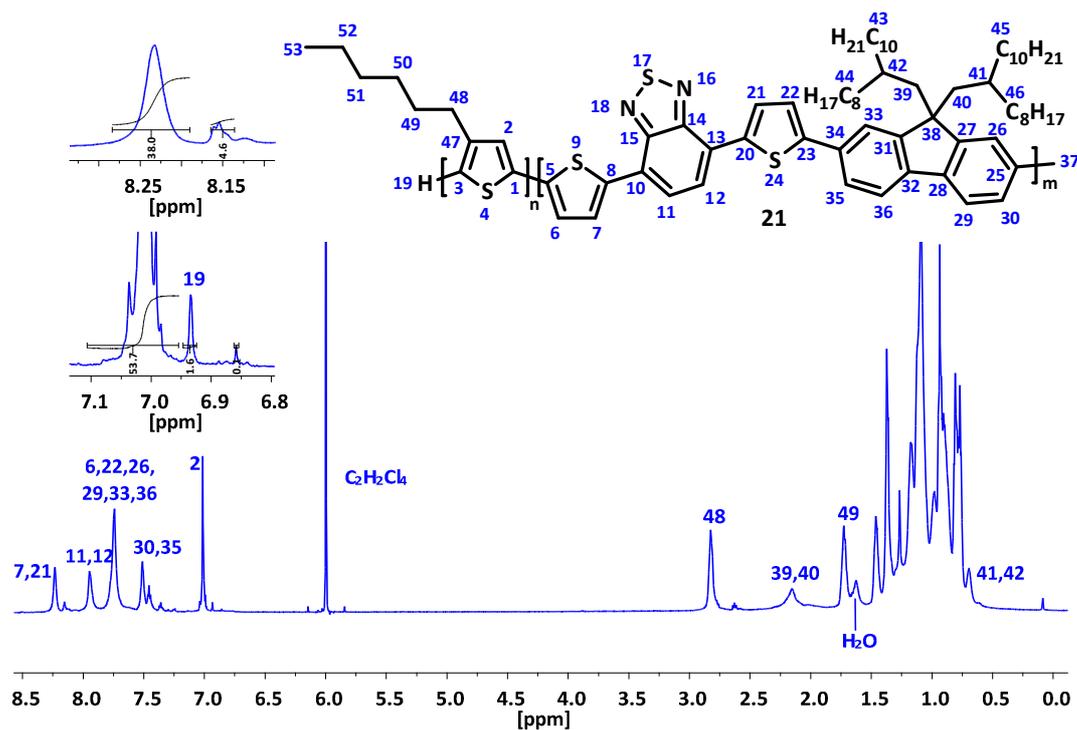


Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Produktmischung der Stille-Kreuzkupplungsvariante.

Die Absorptionsspektren der erhaltenen Polymermischung gleichen einer Überlagerung der Homopolymerspektren. Mit Hilfe einer Messreihe aus Mischungen der Homopolymere in unterschiedlichen Mengenanteilen in THF, lässt sich der über NMR-Untersuchungen ermittelte Wert von 32 % Polythiophen (gebunden und ungebunden) an der Gesamtmischung bestätigen. Im Fluoreszenzspektrum ist eine Emissionsbande mit einem Maximum bei 619 nm zu erkennen. Eine kleine Emissions-Schulter bei ca. 550 nm wird vermutlich von ungebundenem **25** hervorgerufen.

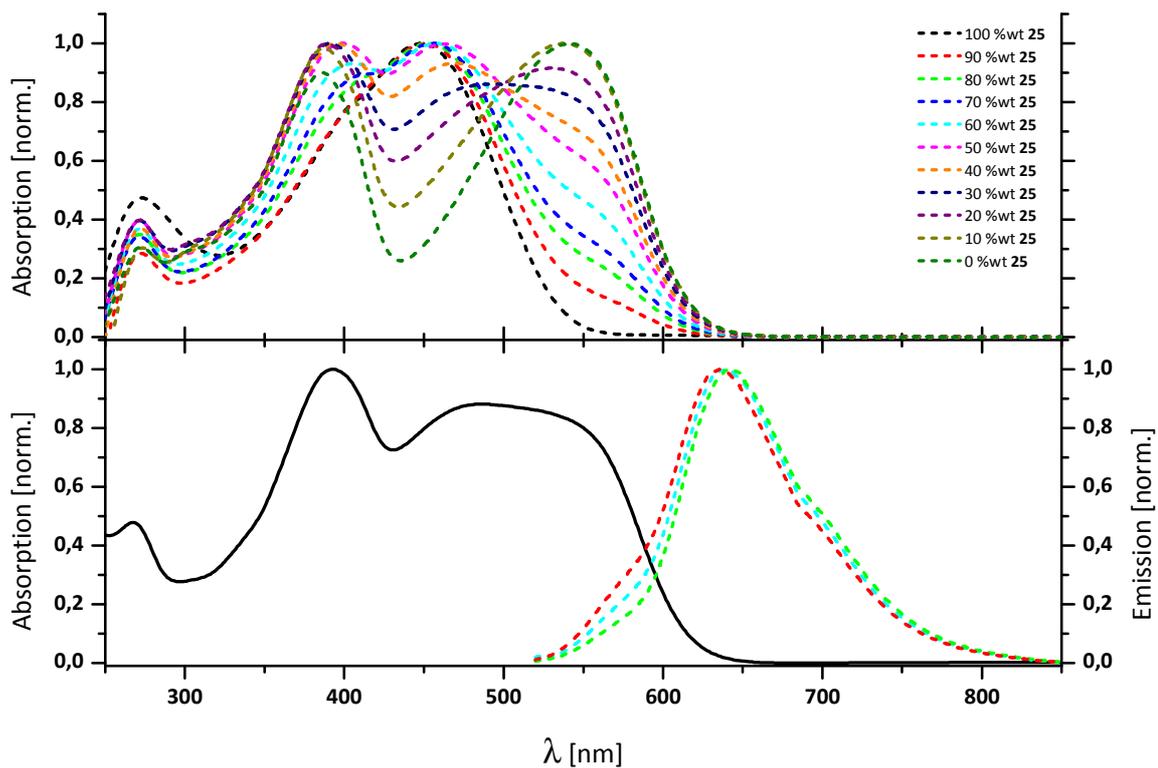


Abbildung 70: Optische Spektren des Reaktionsgemisches der Stille-Kreuzkupplung. **Oben:** Absorptionsspektren unterschiedlicher Mischungen der Homopolymere **25** und **39** in THF. **Unten:** UV-Vis-Spektrum (durchgezogene Linie) sowie Emissionsspektren (gestrichelte Linien) des Reaktionsgemisches in THF, angeregt bei 260 nm (türkis), 385 nm (grün) und 475 nm (rot).

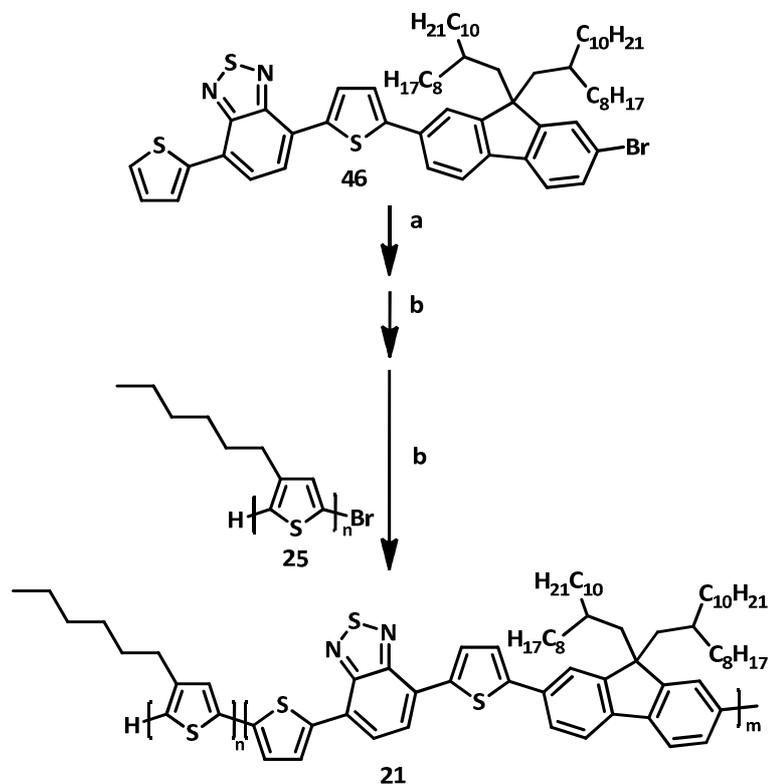


Abbildung 71: Synthese von **21** über eine Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung. a) THF, TMP, *n*-BuLi. b) Toluol, Pd[P(*t*-Bu)₃]₂.

Bei dem über die Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung nach Feringa synthetisierten Produkt wurde 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (**46**) zunächst mit einem Überschuss Lithium-TMP lithiiert, polykondensiert und schließlich in einer grafting-to-Variante mit 4,7 mol% **25** als makromolekularem Endcapper versetzt. Das Rohprodukt wurde mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Dichlormethan fraktioniert. Neben der Dichlormethanfraktion mit einer Ausbeute von 10 % als Zielfraktion wurde eine Ethylacetatfraktion mit Akzeptorblockoligomeren mit einer Ausbeute von 74 % erhalten. Diese wurde aufgrund der geringen Molekulargewichte M_n von 3900 g/mol bzw. M_w von 6500 g/mol (GPC) verworfen. Das als makromolekularer Endcapper verwendete **25** hat laut GPC Molekulargewichte M_n von 13600 g/mol bzw. M_w von 14500 g/mol. Das über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Molekulargewicht beläuft sich hingegen auf 7700 g/mol, 45 Wiederholungseinheiten entsprechend, und war zu ca. 90 % monobromterminiert.

Das Produktgemisch hat laut GPC Molekulargewichte M_n von 12400 g/mol bzw. M_w von 20200 g/mol. GPC-Messungen bei unterschiedlichen Detektionswellenlängen lieferten Elutionskurven mit verschobenen Peakmaxima, ein Hinweis auf das Vorliegen eines Gemisches aus **21** und den Homopolymeren **25** und **39**. Die geringe Löslichkeit des Produkts führte zu schwierig auswertbaren NMR-Spektren. Anhand der aromatischen Signale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lässt sich ermitteln, dass über 90 % des Polythiophens in das Blockcopolymer eingebunden sind. Die Intensität der Signalgruppen von Donor- und Akzeptorblöcken ergeben ein Akzeptor-Donor-Verhältnis von ca. 1:2. So ergibt sich ein Homopolymeranteil von ca. 3 – 4 % für das Polythiophen **25**, in weitgehender Übereinstimmung mit dem Produkt der Stille-Kreuzkupplung. Aussagen über den Anteil der Akzeptorblock-Homopolymere **39** sind aus den schlecht aufgelösten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht ableitbar.

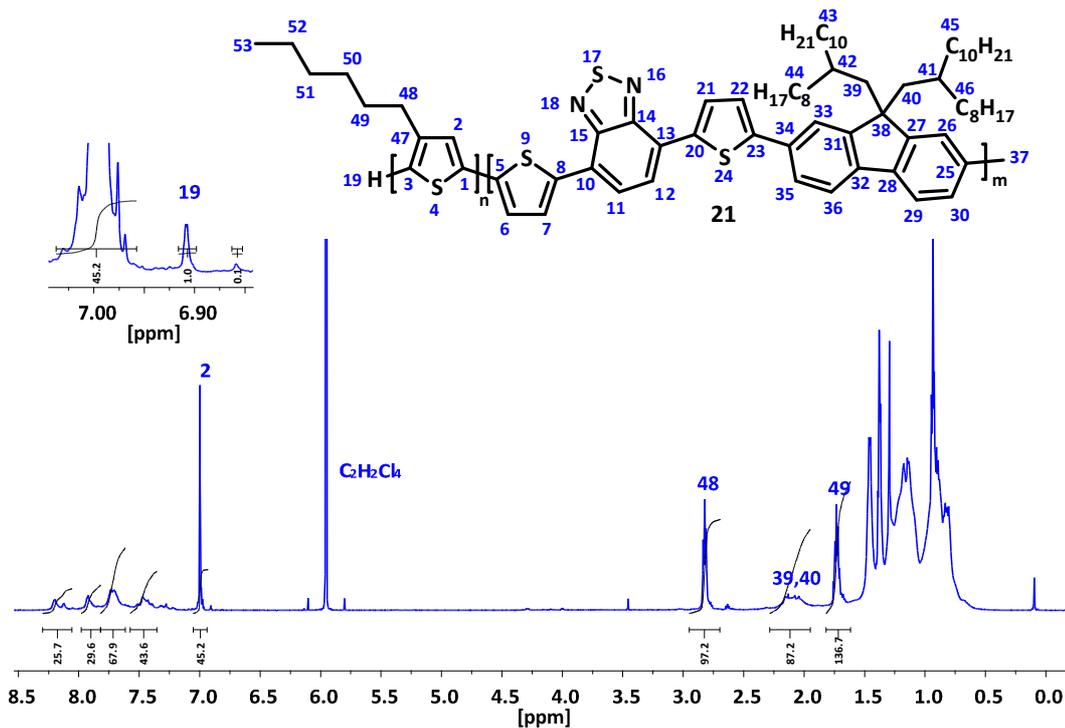


Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektrum des Produktes der Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung.

Das Absorptionsspektrum des Reaktionsproduktes der Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung in Chloroform zeigt eine Kurve, welche aus der Überlagerung der Absorptionen der einzelnen Blöcke entsteht. Das Maximum des Emissionsspektrums liegt erwartungsgemäß bei ca. 630 nm.

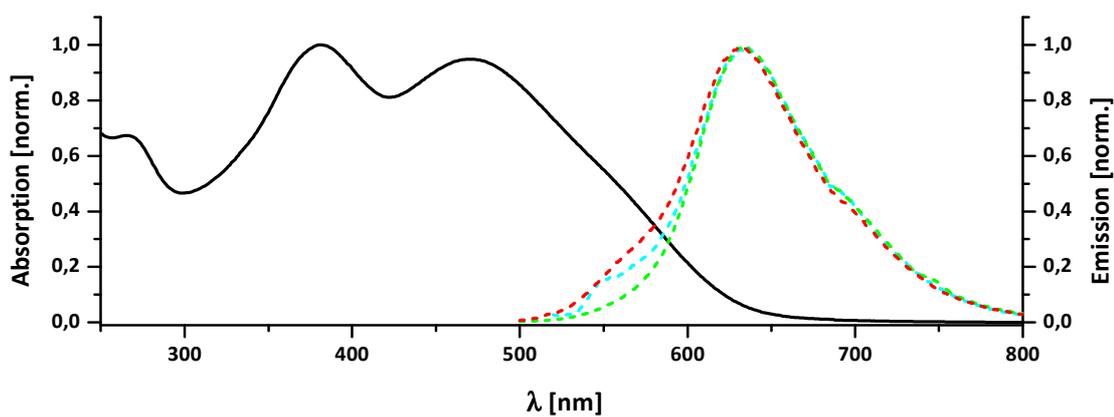


Abbildung 73: Absorptions- (durchgezogene Linie) sowie Emissionsspektren (gestrichelte Linien) des Reaktionsproduktes der Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung in CHCl_3 . Anregung bei 254 nm (türkis), 374 nm (grün) und 450 nm (rot).

2.4.2 Poly(3-alkylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]e

Ein Teil der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurde in Zusammenarbeit mit Jan-Moritz Koenen erhalten und bereits teilweise veröffentlicht.^[155,177,181]

Die Synthese von Poly(3-hexylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**61**) wurde zunächst über eine konventionelle grafting-to Suzuki-Kreuzkupplungsvariante mit bromterminiertem Poly(3-hexylthiophen) (**25**) als makromolekularem Endcapper und 3-Brom-8,13-*bis*-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**51**) als AB₂-Monomer durchgeführt.^[155,181] Die Synthese wurde anschließend auf eine mikrowellenbasierte Reaktionsführung übertragen.

Zur Vereinfachung der Synthese wurde zudem eine grafting-from Polykondensationsvariante nach Yamamoto mit 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**) und **25** als makromolekularem Endcapper durchgeführt. Diese Variante wurde zudem genutzt, um Poly[(3-(6-bromhexyl)thiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**62**) mit bromterminiertem Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**26**) als makromolekularem Endcapper zu erzeugen.

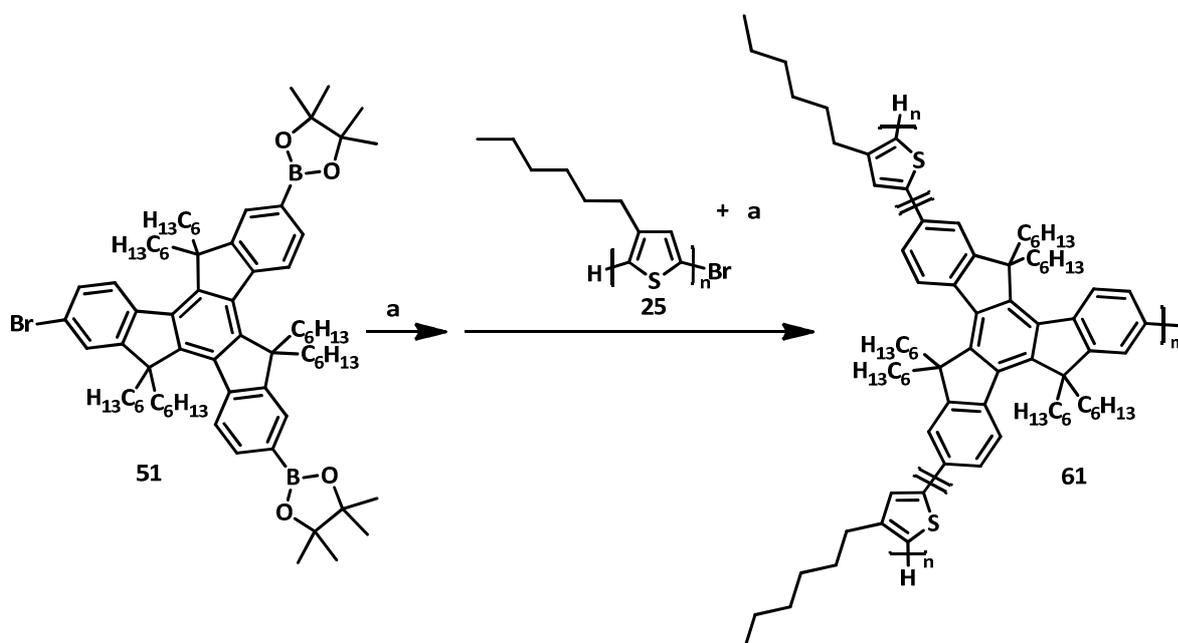


Abbildung 74: Grafting-to-Methoden zur Herstellung von **61**. a) Toluol, KOH, Pd(PPh₃)₄.

Für die konventionelle Suzuki-Kreuzkupplung wurde **25** mit Molekulargewichten M_n von 6900 g/mol bzw. M_w von 7400 g/mol (GPC) in einem Anteil von 44 mol% als End-

capper verwendet. Die Reinigung erfolgte zunächst mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton und Chloroform. Die Chloroformfraktion wurde schließlich über präparative GPC fraktioniert und **61** mit Molekulargewichten M_n von 57600 g/mol bzw. M_w von 137000 g/mol in einer Ausbeute von 28 % erhalten. Die GPC-Elutionskurven unter Detektion verschiedener Wellenlängen stimmten gut überein, was auf den Erhalt des reinen, hyperverzweigten Multiblockcopolymeres **61** hinweist.

Bei der mikrowellenbasierten Reaktionsführung wurde **25** mit Molekulargewichten von M_n von 4600 g/mol bzw. M_w von 4900 g/mol (GPC) in einem Anteil von 41 mol% als makromolekularem Endcapper verwendet. Das erhaltene **61** wurde über Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Dichlormethan fraktioniert. Die Molekulargewichte des in der Dichlormethanfraktion mit einer Ausbeute von 44 % erhaltenen Produktes betragen M_n von 11000 g/mol bzw. M_w von 17500 g/mol. Ohne weitere Reinigung durch präparative GPC zeigen die GPC-Elugramme Unterschiede bei verschiedenen Detektionswellenlängen, ein Hinweis auf das Vorliegen eines Gemisches aus Multiblockcopolymeren und Homopolymeren.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die aromatischen Signale des Polythiophens stark verbreitert bei 7,22 – 7,65 ppm sowie die aliphatischen Signale der Seitenketten gut zu erkennen. Die aromatischen Signale des Truxenkerns sind schwächer als breite Multipletts bei 8,22 – 8,86 ppm und 7,64 – 8,19 ppm zu erkennen.

Bei dem über die mikrowellenbasierte Variante gewonnenen **61** zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der Polythiophenblöcke mit hoher Intensität, die Signale der Polytruxen-Kohlenstoffe sind hingegen wesentlich schwächer. Im aromatischen Bereich ist das Thiophensignal des Polymerrückgrates gut bei 6,85 – 7,21 ppm zu erkennen, das Signal der bromterminierten Endgruppe ist nicht mehr zu finden, was auf den vollständigen Einbau der Polythiophenblöcke in das Multiblockcopolymer schließen lässt. Das geringe Molekulargewicht und die große Intensität der Thiophensignale gegenüber den Truxensignalen im NMR zeigen jedoch an, dass vermutlich Polymere mit einem kleinen Truxenkern aus lediglich ein bis zwei Wiederholungseinheiten und zwei bis drei Polythiophenarmen entstanden sind.

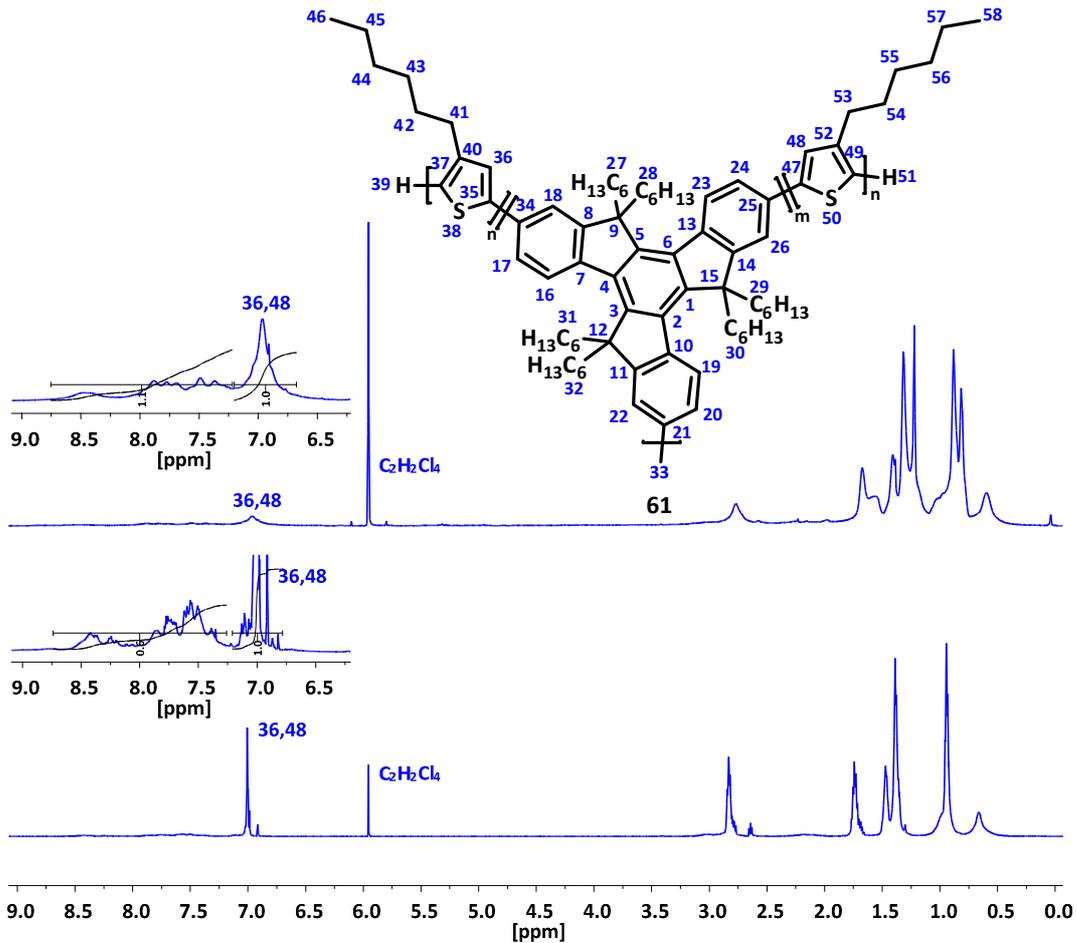


Abbildung 75: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des über die Suzuki-Kreuzkupplungen synthetisierten **61**. (**Oben:** Konventionelle Variante nach GPC-Reinigung. **Unten:** Mikrowellenbasierte Methode.) Die Vergrößerungen zeigen den aromatischen Bereich mit den Signalen des Truxenkerns.

Die Absorptionsspektren der Multiblockcopolymerer gleichen einer Überlagerung der Homopolymerspektren. Der Vergleich mit Mischungen der Homopolymere in unterschiedlichen Gewichtsanteilen zeigt, dass das über die konventionelle Suzuki-Kreuzkupplung synthetisierte **61** zu 50 – 60 % aus Polythiophenblöcken besteht. Das Produkt der mikrowellenbasierten Suzuki-Kreuzkupplung hat dagegen einen Polythiophenanteil von etwa 80 %, wobei hier unklar bleibt, wie viel Homopolymer enthalten ist. Die Emissionsspektren beider Polymere zeigen bei einer Anregung bei 254 nm nur eine Emissionsbande mit einem Maximum bei 577 nm. Form und Lage dieser Bande stimmen mit der Emissionsbande von **25** überein. Das Fehlen einer Polytruxen-basierten Emissionsbande ist dabei ein erstes Indiz für einen Energietransfer vom Polytruxenkern auf die peripheren Polythiophenarme.

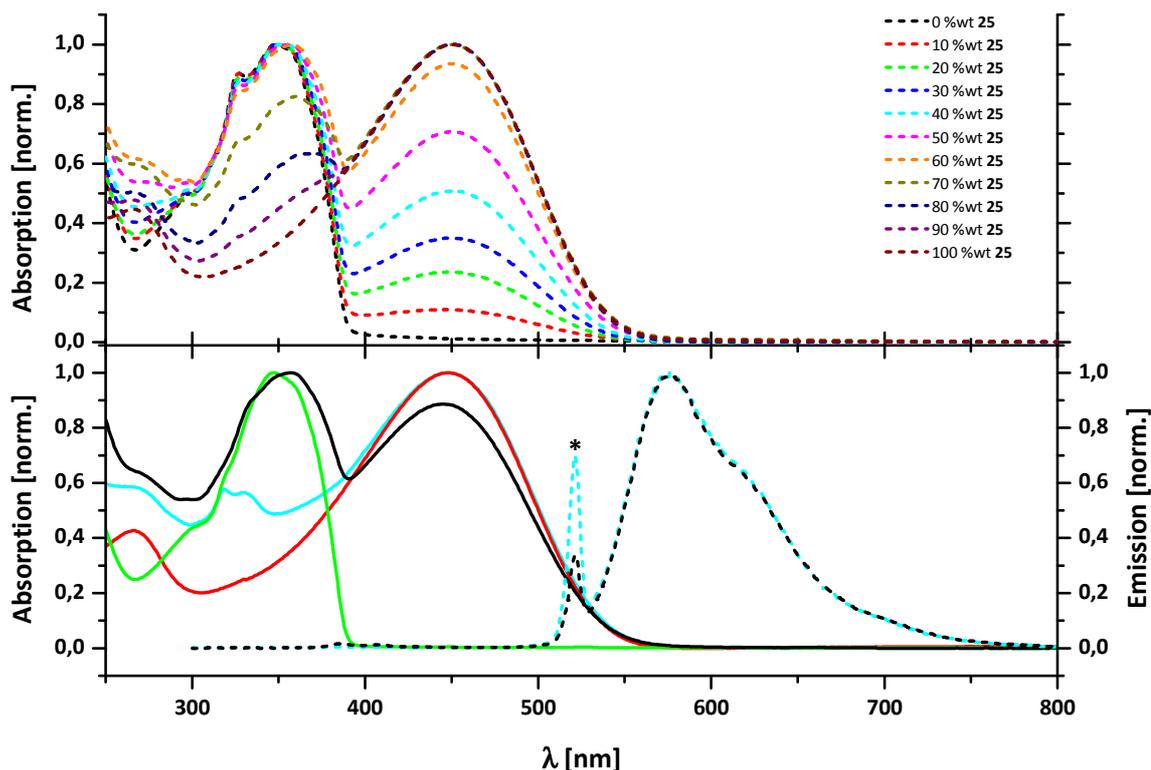


Abbildung 76: Optische Spektren von **61**, gewonnen über Suzuki-Kreuzkupplungsvarianten. **Oben:** Absorptionsspektren unterschiedlicher Mischungen der Homopolymere **25** und **58** in CHCl_3 . **Unten:** UV-Vis-Spektren (durchgezogene Linien) sowie Emissionsspektren (gestrichelte Linien, Anregung bei 254 nm) von **61**, hergestellt über die konventionelle Methode (schwarz) oder über die mikrowellenbasierte Variante (türkis) sowie zum Vergleich von **25** (rot) und **58** (grün), alle gemessen in CHCl_3 (* – Doppelte Anregungswellenlänge).

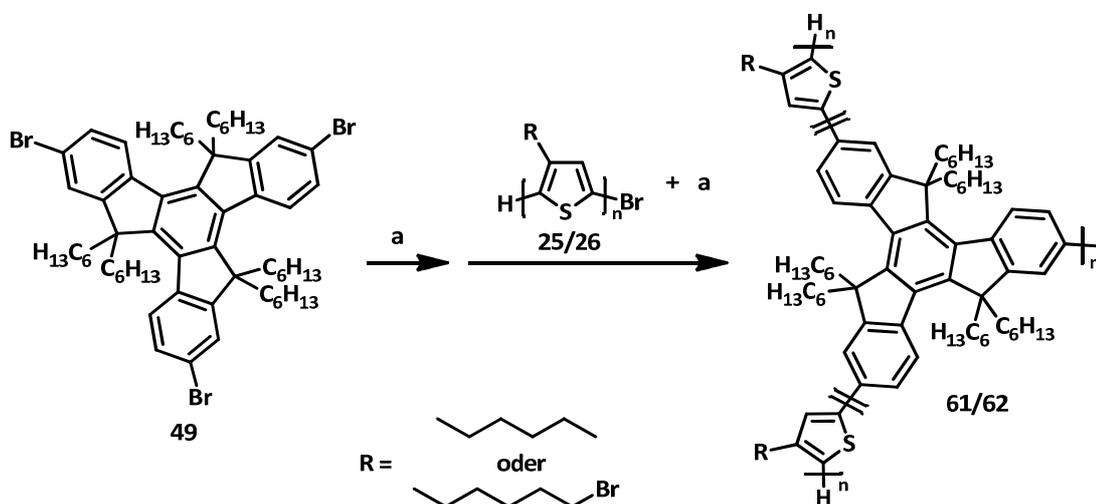


Abbildung 77: Synthese von **61** und **62** über eine Yamamoto-Route. a) Toluol, COD, bpy, Ni(COD).

Bei der Synthese von **61** und **62** über eine Yamamoto-Variante wurden **25** bzw. **26** als bromterminierte, makromolekulare Endcapper in einer grafting-from-Methode eingesetzt, das Verhältnis von **49** als A_3 -Monomer zum Endcapper betrug jeweils 2,5:1,0. Die erhaltenen Rohpolymere wurden über Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Dichlormethan fraktioniert. Beide Polymere waren in den

Dichlormethanfraktionen enthalten, wobei **61** mit einer Ausbeute von 52 % und **62** mit einer Ausbeute von 27 % erhalten wurde. GPC-Untersuchungen beider Polymere bei unterschiedlichen Detektionswellenlängen liefern Elutionskurven mit multimodalen Verteilungen, ein Hinweis auf das Vorliegen von Gemischen aus Homo- und Multiblockcopolymeren. Laut GPC zeigt Polymer **61** ein Molekulargewicht M_n von 15200 g/mol bzw. M_w von 39300 g/mol, **62** hatte ein M_n von 18400 g/mol bzw. ein M_w von 110500 g/mol. Beide über die Yamamoto-Kupplung gewonnenen Polymere zeigen eine schlechte Löslichkeit und vor allem **62** neigt stark zur Aggregation.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **61** zeigt die erwarteten Signale von Polytruxenkern und Polythiophenarmen, obgleich die Truxensignale relativ schwach sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **62** wurde bei erhöhter Temperatur (350 K) gemessen und zeigt ebenfalls die erwarteten Signale von Polytruxenkern und Polythiophenarmen.

Abbildung 78 zeigt die optischen Spektren der Multiblockcopolymere **61**, hergestellt in einer Yamamoto-Kupplung, wobei die Absorptions- und Emissionsspektren denen des Suzuki-Kreuzkupplungs-Produktes weitgehend ähneln. Auffällig ist jedoch ein geringer Polytruxen-Anteil des Yamamoto-Kupplungsprodukts (siehe Absorptionsbande bei 350 nm), was auf einen Polytruxenkern mit geringem Molekulargewicht schließen lässt.

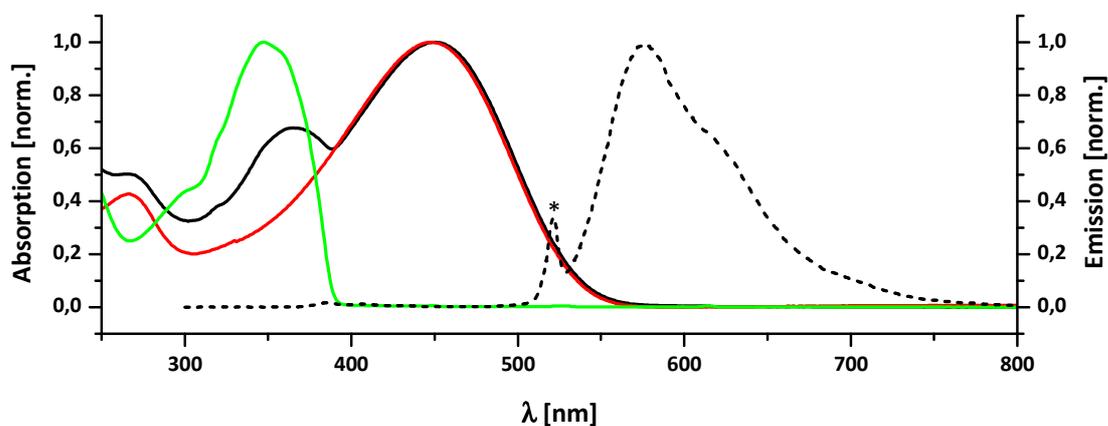


Abbildung 78: Optische Spektren von **61** in CHCl_3 , gewonnen über eine Yamamoto-Kupplung. UV-Vis-Spektren (durchgezogene Linien) sowie Emissionsspektrum (gestrichelte Linien, Anregung bei 254 nm) von **61** (schwarz) sowie zum Vergleich von **25** (rot) und **58** (grün), alle gemessen in CHCl_3 (* – doppelte Anregungswellenlänge).

3 Zusammenfassung und Ausblick

Eine Reihe von konjugierten Diblock- und hyperverzweigten Multiblockcopolymeren sowie ihre Homopolymere konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei wurden neue Synthesestrategien entwickelt.

Ein Diblockcopolymer Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**21**) wurde synthetisiert und erfolgreich als Phasenvermittler in einer All-Polymer-OPVC getestet.^[132] Der erhaltene Blend aus Diblockcopolymer und Homopolymer könnte mittels präparativer GPC weiter gereinigt werden, um reines Diblockcopolymer zu erhalten.

Die Synthese von Poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**39**) gelang über eine palladiumkatalysierte Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung nach Feringa. Diese Methode wurde auch erfolgreich auf die Synthese von Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**21**) übertragen, die erste berichtete Anwendung der von Feringa und Mitarbeitern entwickelten Methode auf die Synthese von konjugierten Blockcopolymeren. Auch hier könnte das erhaltene Gemisch aus Blockcopolymer und Homopolymeren noch über präparative GPC aufgereinigt werden, um reines **21** zu erhalten. Ein Test des Materials in OPVCs steht noch aus.

Die Darstellung von ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**52**) führte ebenfalls zu einem Produkt mit geringer Löslichkeit, was die Charakterisierung erschwerte. Aufgrund seines hohen Anteils an Iridium-Chromophor bietet sich **52** für Device-Experimente als aktives Material in OLEDs an.

Die Synthese von ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**59**) in einer A₃+A-Polykondensation nach Yamamoto eröffnet durch die vereinfachte Syntheseführung den Weg für die Herstellung weiterer mit Chromophoren endfunktionalisierten Polytruxene, beispielsweise mit Perylenen als Endgruppe.

Auch die Herstellung von hyperverzweigten Multiblockcopolymeren über verschiedene Synthesevarianten gelang. Die konventionelle Suzuki-Kreuzkupplungsvariante lieferte nach präparativer GPC-Reinigung ein hochreines Poly(3-hexylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**61**), welches vielversprechende Ergebnisse in Energietransfer-Experimenten zeigte.^[177] Das im Kontext dieser Arbeit über eine mikrowellenbasierte Suzuki-Kreuzkupplung synthetisierte **61** sowie das mittels Yamamoto-Variante hergestellte **61** könnte durch präparative GPC weiter aufgereinigt und spektroskopisch untersucht werden.

Die Synthese von Poly[(3-(6-bromhexyl)thiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**62**) ergab ein hyperverzweigtes Polymer mit geringer Löslichkeit. Eine Auftrennung des erhaltenen Polymerblends aus Multiblockcopolymer und Homopolymeren über präparative GPC wäre daher schwierig. Nach Umwandlung des Broms der Thiophenseitenketten in eine ionische Gruppe, beispielsweise durch Quarternisierung mit Triethylamin, wäre eine Reinigung beispielsweise mittels Dialyse möglich. Das entstehende amphiphile, hyperverzweigte Multiblockcopolymer könnte dann auf sein Aggregationsverhalten untersucht werden. In diesem Zusammenhang wäre auch die Synthese von Poly[(3-alkylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaalkyltruxen)]]-Derivaten mit Bromhexylketten am Polytruxenkern und Hexylketten an den Polythiophenarmen sowie eine Variante mit Bromhexylketten an beiden Blöcken denkbar.

4 Experimenteller Teil

4.1 Vorbemerkungen

4.1.1 Chemikalien

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung direkt eingesetzt und entsprachen *p.a.* oder HPLC-Reinheit. Wenn notwendig wurden Lösungsmittel nach Standardmethoden absolutiert und unter Argon über 4-Å-Molekularsieb aufbewahrt. Entgaste Lösungsmittel wurden durch die mindestens dreistündige Durchleitung von Argon unter beständigem Rühren gewonnen.

Das in dieser Arbeit verwendete 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**) wurde von Jan-Moritz Koenen im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und zur Verfügung gestellt.^[155,181] Die Herstellung orientiert sich an Vorschriften von Koeberg *et al.*^[95] und Leclerc *et al.*^[91,192].

Der Iridiumkomplex (**53**), welcher für die Darstellung der mit Iridiumkomplexen funktionalisierten, hyperverzweigten Polytruxene (**52**) verwendet wurde, ist von Eike Heuser in Anlehnung an Arbeiten von Zhao *et al.*^[193] synthetisiert und bereitgestellt worden.

4.1.2 Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie:

Für die Analyse der Substanzen mittels NMR-Spektroskopie wurden ein Avance 400 MHz bzw. ein Avance III 600 MHz Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker verwendet. Temperatur und Frequenz während der Messung sind in dem jeweiligen Charakterisierungsabschnitt angeführt. Die Angabe der Messwerte erfolgt nach dem Muster: **NMR** (Messfrequenz, deuteriertes Lösungsmittel, Temperatur): δ [ppm] = δ -Wert (Spinmultiplizität, ggf. Spinkopplung, Anzahl der Kerne, Lokalisierung im Molekül).

Bei der Zuordnung der Spinmultiplizität werden folgende Abkürzungen verwendet: b – breit; d – Dublett; dd – Dublett vom Dublett; ddd – Dublett vom Dublett vom Dublett; dq – Dublett vom Quartett; dt – Dublett vom Triplet; m – Multiplett; s – Singulett; sext – Sextett; t – Triplet.

Die Nummerierung der Atome in den abgebildeten Molekülen erfolgt nicht nach den Empfehlungen der IUPAC.

Massenspektrometrie:

GC-MS: Die GC-MS-Experimente wurden entweder an einem Shimadzu GC-17a oder einem Agilent 5975 Massendetektor, jeweils mit einem Shimadzu GCMS-QP 5050 und einer FS-OV1-CB-0,25-Säule mit Helium als Trägergas bei einer Injektionstemperatur von 280 °C, durchgeführt.

APLI: Die Massenanalyse per APLI wurde mit einem micrOTOF-Massenspektrometer der Firma Bruker realisiert. Dieses war mit einer an der Bergischen Universität Wuppertal gebauten APLI-Quelle und einem Kr-F*-ATLEX-SI-Laser der Firma ATL ausgestattet.

APCI: Die Massenanalyse über APCI erfolgte mit einem micrOTOF-Massenspektrometer der Firma Bruker. Zur Ionisation wurde eine Corona Entladungsnadel als APCI-Quelle genutzt, welche ebenfalls an der Bergischen Universität Wuppertal konzipiert wurde.

FD-MS: Die FD-Massenexperimente wurden an einem Massenspektrometer Sektorfeld MS, ZAB2-SE-FPD von VG Instruments am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

Der Übersichtlichkeit halber werden nur die intensivsten Massenpeaks angegeben. Dabei wird das Masse/Ladungszahl-Verhältnis ganzzahlig gerundet.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Analytische GPC mit THF erfolgte mit einem PSS/Agilent SECurity System. Als Detektoren fungierten ein DA-Detektor (ALS G1329A) bzw. ein RI-Detektor (G1362A). Bei Analysen mit Chloroform und Toluol wurde ebenfalls ein PSS/Agilent SECurity System genutzt, allerdings mit einem UV-Detektor (VWD G1329A ALS) bzw. einem RI-Detektor (C1362A). Als Säulen wurden jeweils zwei 8 x 300 mm GPC-Säulen und jeweils eine 8 x 50 mm Vorsäule, gepackt mit 5 µm Partikeln, verwendet. Für Messungen in THF wurden PSS-SDV-analytical-linear-M-Säulen und für Messungen in Chloroform und Toluol MZ-Gel-SDplus-linear-Säulen genutzt.

Hochtemperatur-Messungen (135 °C) wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Für die Untersuchungen stand hier eine Waters Alliance 2000 GPC-Anlage mit einer Vorsäule vom Typ PLgel-Guard und einer PLgel-MIXED-B-Säule, beide von der Firma Agilent, zur Verfügung. Als Laufmittel fungierte 1,3,5-Trichlorbenzol (PhCl₃) und die Signale wurden mit einem RI-Detektor

aufgezeichnet.

Alle Messungen wurden gegen Polystyrolstandards von PSS mit einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie:

Die Absorptionsspektren wurden mit einem V670 Spektrophotometer der Firma Jasco aufgenommen.

Fluoreszenz-Spektroskopie:

Die Fluoreszenz- und Photolumineszenzspektren wurden mit einem CARY-Eclipse-Fluoreszenz-Spektrophotometer der Firma Varian gemessen. Die lokalen Maxima sind jeweils für eine universelle Anregung der Aromaten im Bereich um 254 nm aufgelistet.

Thermogravimetrie (TGA):

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden mit einem TGA/DSC1-STAR-System von Mettler Toledo durchgeführt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):

DSC Analyse erfolgte an einem DSC1-STAR-System von Mettler Toledo.

Mikrowellenreaktor:

Für mikrowellengestützte Synthesen wurde ein Initiator-Classic-Mikrowellenreaktor der Firma Biotage genutzt.

Säulenchromatographie:

Säulenchromatographische Reinigungen der Substanzen wurde entweder mit Schwerkraftsäulen oder mit Hilfe von Flash-Chromatographie-Systemen, einem Isolera-One der Firma Biotage bzw. einem Reveleris-X2 der Firma Grace, durchgeführt.

Bei den Schwerkraftsäulen diente Geduran-Si-60-Kieselgel von VWR mit einer Korngröße von 63 – 200 μm bzw. pH-neutrales Aluminiumoxid mit einer Korngröße von 50 – 200 μm und der Aktivitätsstufe 1 der Firma Macherey-Nagel als Festphase. Letzteres wurde zusätzlich mit 100 mL Wasser pro Kilogramm Aluminiumoxid deaktiviert.

Zur Reinigung mit Hilfe der Flash-Chromatographie-Systeme wurden vorgepackte Säulen vom Typ Reveleris-Silica der Firma Grace mit Kieselgel einer durchschnittlichen Korngröße von 39 μm verwendet.

4.2 Monomersynthesevorschriften

4.2.1 Synthese der Thiophenmonomere

4.2.1.1 3-(6-Bromhexyl)thiophen (35)

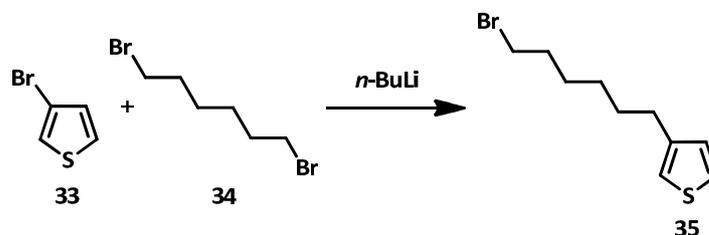


Abbildung 79: Synthese von 3-6-Bromhexylthiophen (35).

Durchführung:^[124,141,157]

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden 22,0 g (132,8 mmol) 3-Bromthiophen (33) in 200 mL trockenem Hexan vorgelegt. Nach Kühlen auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 83 mL (132,8 mmol) einer 1,6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft, wobei die Temperatur konstant auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wird. Nach zehn Minuten wird die Reaktionslösung mit 40 mL trockenem THF verdünnt, nach weiterem Rühren für eine Stunde wird die Lösung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Schließlich werden 80 mL 1,6-Dibromhexan (33) (527,9 mmol) zugegeben, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt.

Durch Aufnahme der organischen Phase mit Diethylether, Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat, gefolgt von der Entfernung des Lösungsmittels, wird ein Öl als Rohprodukt erhalten. Dieses wird durch säulenchromatographische Reinigung mit Hexan über Kieselgel gereinigt. Das Produkt ist ein schwachgelbes Öl.

Ausbeute: 21,0 g (85,5 mmol); 64 %.

Charakterisierung:

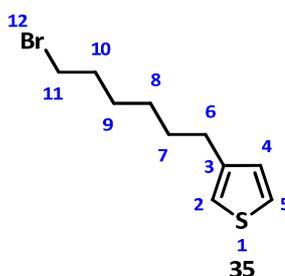


Abbildung 80: 3-6-Bromhexylthiophen (35).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,27 (dd, $^3/4J = 4,9/2,0$ Hz, 1H, 2); 6,99 – 6,90 (m, 2H, 4, 5); 3,43 (t, $^3J = 6,8$ Hz, 2H, 11); 2,68 (t, $^3J = 7,6$ Hz, 2H, 6); 1,95 – 1,83 (m, 2H, 10); 1,78 – 1,62 (m, 2H, 7); 1,57 – 1,45 (m, 2H, 9); 1,44 – 1,34 (m, 2H, 8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 142,8; 128,2; 125,1; 119,9; 33,9; 32,7; 30,3; 30,1; 28,4; 28,0.

GC-MS (CI): $m/z = 246; 248$.

4.2.1.2 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (31)

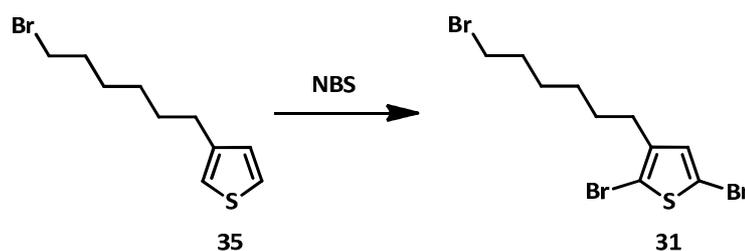


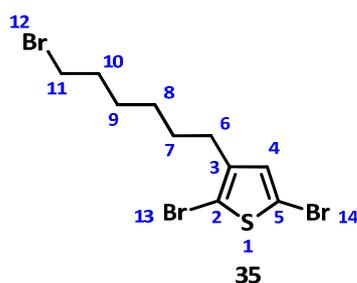
Abbildung 81: Darstellung von 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (31).

Durchführung:^[132,157,194]

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 6,0 g (24,3 mmol) 3-(6-Bromhexyl)thiophen (35) und 50 mL wasserfreies DMF bei -20 °C vorgelegt. Unter Rühren werden 9,0 g (51,0 mmol) NBS, suspendiert in 100 mL wasserfreiem DMF, langsam zugetropft und das Gemisch für weitere dreißig Minuten bei -20 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Das Gemisch wird auf Eis gegeben und die organische Phase mit Dichlormethan aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Hexan über Kieselgel und liefert ein schwachgelbes Öl.

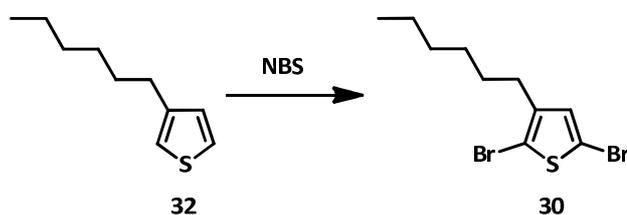
Ausbeute: 4,4 g (10,9 mmol); 45 %.

Charakterisierung:**Abbildung 82:** 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (**35**).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6,80 (s, 1H, **4**); 3,43 (t, ³J = 6,8 Hz, 2H, **11**); 2,58 – 2,52 (m, 2H, **6**); 1,94 – 1,85 (m, 2H, **10**); 1,64 – 1,51 (m, 2H, **7**); 1,51 – 1,45 (m, 2H, **9**); 1,42 – 1,33 (m, 2H, **8**).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 142,6; 130,9; 110,5; 108,1; 33,8; 32,6; 29,3 (2S); 28,2; 27,9.

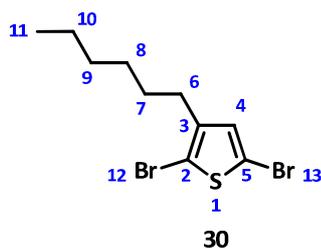
GC-MS (CI): m/z = 404; 406.

4.2.1.3 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (30)**Abbildung 83:** Synthese von 2,5-Dibromhexylthiophen (**30**).**Durchführung:**^[132,157,194]

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 15,0 g (89,2 mmol) 3-Hexylthiophen (**32**) in 150 mL trockenem DMF gelöst und auf -20 °C gekühlt. 33,4 g (187,4 mmol) NBS in 100 mL trockenem DMF werden langsam unter Rühren zugetropft. Nach 30 Minuten wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegeben und die organische Phase mit Dichlormethan aufgenommen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Hexan über Kieselgel gereinigt. Als Produkt wird ein schwachgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 25,5 g (78,8 mmol); 88 %.

Charakterisierung:**Abbildung 84:** 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**30**).

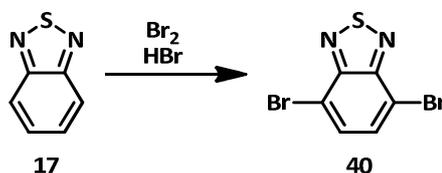
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6,78 (s, 1H, **4**); 2,56 – 2,48 (m, 2H, **6**); 1,64 – 1,49 (m, 2H, **7**); 1,41 – 1,23 (m, 6H, **8 – 10**); 0,89 (t, ³J = 6,8 Hz, 3H, **11**).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 143,0; 131,0; 110,3; 107,9; 31,6; 29,5 (2S); 28,8; 22,6; 14,1.

GC-MS (CI): m/z = 326.

4.2.2 Synthese der linearen Donor-Akzeptor-Monomere und des zur Endfunktionalisierung der Polytruxene verwendeten Chromophors

4.2.2.1 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (**40**)

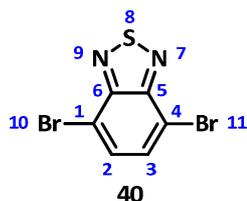
**Abbildung 85:** Synthese von 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (**40**).

Durchführung:^[55,132,166]

Zu einem Gemisch aus 30,0 g (220,6 mmol) 2,1,3-Benzothiadiazol (**17**) in 300 mL einer 45%igen, wässrigen HBr-Lösung wird unter intensivem Rühren eine Lösung aus 33,5 mL (661,7 mmol) Brom in 65 mL 45%iger, wässriger HBr-Lösung getropft. Unter Rühren werden weitere 700 mL 45%ige, wässrige HBr-Lösung zugeführt und das Gemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Überschüssiges Brom wird mit einer Natriumdisulfitlösung reduziert und der Rückstand abfiltriert. Nach Neutralwaschen mit Wasser wird das Rohprodukt zunächst aus Methanol und dann mehrfach aus Ethanol umkristallisiert. Als Produkt werden gelbe, nadelartige Kristalle erhalten.

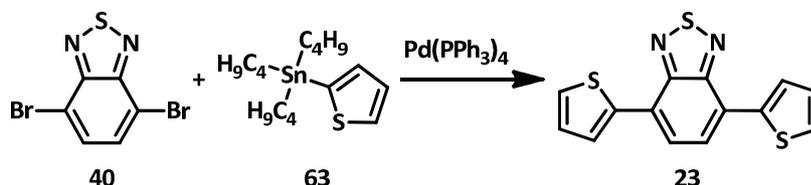
Ausbeute: 51,9 g (176,5 mmol); 81 %.

Charakterisierung:**Abbildung 86:** 4,7-Dibrom-2,1,3-Benzothiadiazol (**40**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,74 (s, 2H, **2**, **3**).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 152,9; 132,3; 113,9.

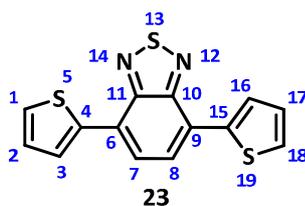
GC-MS (CI): m/z = 294.

4.2.2.2 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (23**)****Abbildung 87:** Darstellung von 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**23**).**Durchführung:**^[132,144,167,168]

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 5,0 g (17,0 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (**40**) und 60 mg (90 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) unter Schutzgas vorgelegt und in 50 mL wasserfreiem THF gelöst. Die Lösung wird auf 80 °C erhitzt und 11,3 mL (35,7 mmol) 2-Tributylstannylthiophen (**63**) zugetropft. Die Lösung wird zwei Tage bei 80 °C gerührt.

Die Reaktionslösung wird mit Chloroform aufgenommen und sukzessive mit 1 M Salzsäure, Wasser und gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und das Rohprodukt zunächst aus Ethanol umkristallisiert. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung mit einem Hexan-Toluol-Gemisch (4:1) über deaktiviertes Aluminiumoxid. Als Produkt werden tiefrote Kristalle erhalten.

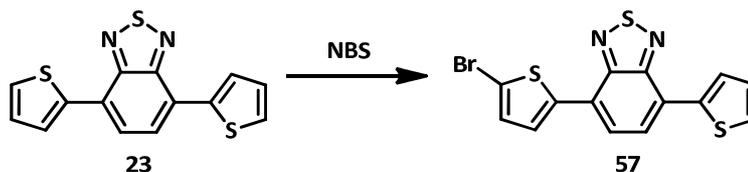
Ausbeute: 4,8 g (15,9 mmol); 94 %.

Charakterisierung:Abbildung 88: 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**23**).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,14 (dd, $^3/4J = 3,7/1,1$ Hz, 2H, **3**, **16**); 7,89 (s, 2H, **7**, **8**); 7,48 (dd, $^3/3J = 5,1/1,1$ Hz, 2H, **2**, **17**); 7,23 (dd, $^3/4J = 5,1/3,7$ Hz, 2H, **1**, **18**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 152,6; 139,4; 128,0; 127,5; 126,8; 126,0; 125,8.

GC-MS (CI): $m/z = 300$.

4.2.2.3 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (57**)**Abbildung 89: Synthese von 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**57**).**Durchführung:**^[167,195,196]

Unter Lichtausschluss werden 2,0 g (6,7 mmol) 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**23**) in 30 mL DMF gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine Suspension aus 1,3 g (7,3 mmol) NBS in 30 mL DMF wird langsam zugetropft. Zunächst wird für dreißig Minuten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegeben und die organische Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem Hexan-Toluol-Gemisch (9:1) über Kieselgel gereinigt. Als Produkt wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1,5 g (3,9 mmol); 59 %.

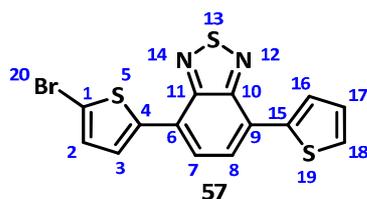
Charakterisierung:

Abbildung 90: 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (57).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,15 – 8,10 (m, 1H, 16); 7,92 – 7,85 (m, 1H, Ar-H); 7,84 – 7,77 (m, 2H, Ar-H); 7,52 – 7,47 (m, 1H, 17); 7,26 – 7,21 (m, 1H, 18); 7,18 (d, $^3J = 4,0$ Hz, 1H, 2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 152,7; 152,5; 140,9; 139,4; 131,1; 128,5; 128,1; 127,6; 127,4; 126,5; 126,0; 125,5; 125,1; 114,9.

APLI-MS: $m/z = 378; 380$.

4.2.2.4 4-(2-Tributylstannylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (41)

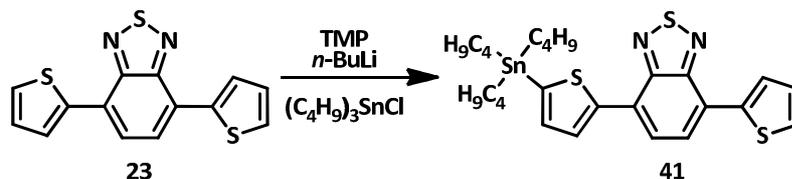


Abbildung 91: Darstellung von 4-(2-Tributylstannylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (41).

Durchführung:^[55,108,132,171]

Unter Inertbedingungen werden bei -78 °C 2,5 g (17,6 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 50 mL trockenem THF vorgelegt. 10,0 mL (16,0 mmol) einer 1,6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan werden der Lösung langsam zuge tropft, wobei die Temperatur konstant gehalten wird. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, 15 Minuten gerührt und die Lösung erneut auf -78 °C gekühlt. Eine vorgekühlte Lösung aus 4,8 g (16,0 mmol) 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (23) gelöst in 30 mL trockenem THF wird anschließend langsam zuge tropft. Nach Rühren für eine Stunde werden 5,2 mL (19,2 mmol) Tributylzinnchlorid zugegeben und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Reaktionsgemisch wird mit Diethylether aufgenommen und die organische Phase nacheinander mit 1 M Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesi-

umsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem Hexan-Dichlormethangemisch (4:1) über deaktiviertes Aluminiumoxid gereinigt. Als Produkt wird ein rotes Öl erhalten, welches zum Teil auskristallisiert.

Ausbeute: 2,4 g (4,1 mmol); 26 %.

Charakterisierung:

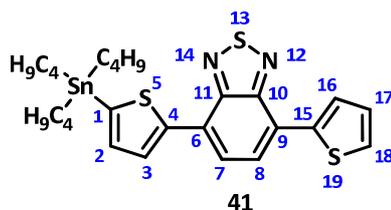


Abbildung 92: 4-(2-Tributylstannylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**41**).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,28 (d, 3J = 3,5 Hz, 1H, **3**); 8,14 (dd, $^{3/4}J$ = 3,7/1,1 Hz, 1H, **16**); 7,90 (d, 3J = 1,5 Hz, 2H, **7, 8**); 7,47 (dd, $^{3/4}J$ = 5,1/1,1 Hz, 1H, **17**); 7,31 (d, 3J = 3,5 Hz, 1H, **2**); 7,23 (dd, $^{3/4}J$ = 5,1/3,7 Hz, 1H, **18**); 1,74 – 1,51 (m, 6H, Alk-H); 1,41 (dq, $^{3/3}J$ = 14,5/7,3 Hz, 6H, Alk-H); 1,24 – 1,16 (m, 6H, Alk-H); 0,95 (t, 3J = 7,3 Hz, 9H, Alk-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 152,7; 152,6; 144,9; 139,6; 139,5 (2S); 128,7; 128,0; 127,3; 126,6; 126,3; 125,9; 125,7; 125,6; 29,0; 27,3; 13,7; 10,9.

APCI-MS: m/z = 590.

4.2.2.5 1-Iod-2-octyldodecan (**43**)

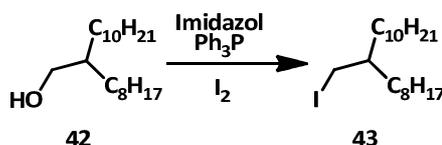


Abbildung 93: Synthese von 1-Iod-2-octyldodecan (**43**).

Durchführung:^[116,170]

Eine Lösung aus 100 mL (280,7 mmol) 2-Octyldodecanol (**42**), 22,9 g (336,8 mmol) Imidazol und 88,3 g (336,8 mmol) Triphenylphosphan in 400 mL Dichlormethan wird bei 0 °C portionsweise mit 81,9 g (322,8 mmol) Iod versetzt. Nach Rühren für 15 Minuten bei 0 °C wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und das Rühren über Nacht fortgesetzt.

Überschüssiges Iod wird mit einer wässrigen Natriumdisulfidlösung reduziert und die organische Phase mehrfach mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Hexan über Kieselgel gereinigt. Als Produkt wird ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 111,8 g (273,9 mmol); 98 %.

Charakterisierung:

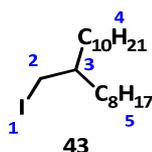


Abbildung 94: 1-Iod-2-octyldodecan (**43**).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3,29 (d, $^3J = 4,6$ Hz, 2H, **2**); 1,38 – 1,21 (m, 32H, Alk-H); 1,18 – 1,12 (m, 1H, **3**); 0,91 (t, $^3J = 7,1$ Hz, 3H, Alk-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 38,7; 34,4; 31,9 (2S); 29,7; 29,6 (3S); 29,5; 29,3 (2S); 26,5; 22,7 (2S); 16,8; 14,1.

GC-MS (CI): $m/z = 281$.

4.2.2.6 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren (**45**)

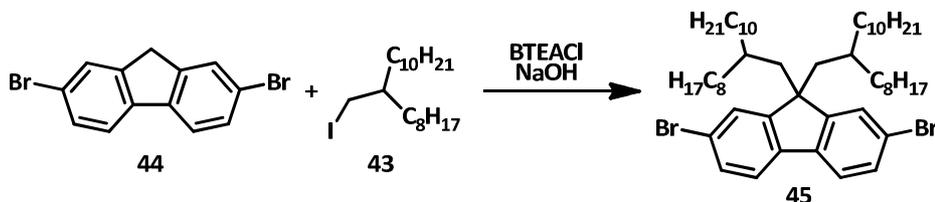


Abbildung 95: Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren (**45**).

Durchführung:^[161,169]

Unter Schutzgas werden 16,8 g (52,2 mmol) 2,7-Dibromfluoren (**44**), 46,9 g (114,9 mmol) 1-Iod-2-octyldodecan (**43**) und 1,2 g (5,2 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEACl) in einer Mischung aus 25 mL DMSO und 25 mL einer 50%igen Natriumhydroxidlösung suspendiert und über Nacht bei 80 °C gerührt.

Die organische Phase wird mit Diethylether aufgenommen und mehrfach mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit

Kieselgel als Festphase und Hexan als Eluent gereinigt. Als Produkt wird ein schwach gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 33,3 g (37,6 mmol); 72 %.

Charakterisierung:

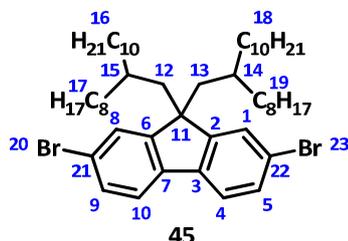


Abbildung 96: 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren (45).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,54 (d, $^3J = 8,1$ Hz, 2H, 4, 10); 7,51 (d, $^3J = 1,4$ Hz, 2H, 1, 8); 7,47 (dd, $^4/5J = 8,1/1,5$ Hz, 2H, 5, 9); 1,96 (d, $^3J = 5,4$ Hz, 4H, 12, 13); 1,37 – 1,17 (m, 40H, Alk-H); 1,16 – 1,08 (m, 8H, Alk-H); 0,97 – 0,84 (m, 20H, Alk-H); 0,82 – 0,68 (m, 8H, Alk-H); 0,53 (dt, $^3/3J = 11,3/5,6$ Hz, 2H, 14, 15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 152,4; 139,2; 130,1; 127,6; 121,0 (2S); 55,5; 44,8; 38,8; 36,1; 34,8; 34,4; 33,3; 32,0; 31,9; 29,7; 29,6 (2S); 29,5; 29,4; 29,3; 27,9; 26,5; 26,0; 22,7; 16,7; 14,1.

APCI-MS: $m/z = 885$.

4.2.2.7 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (46)

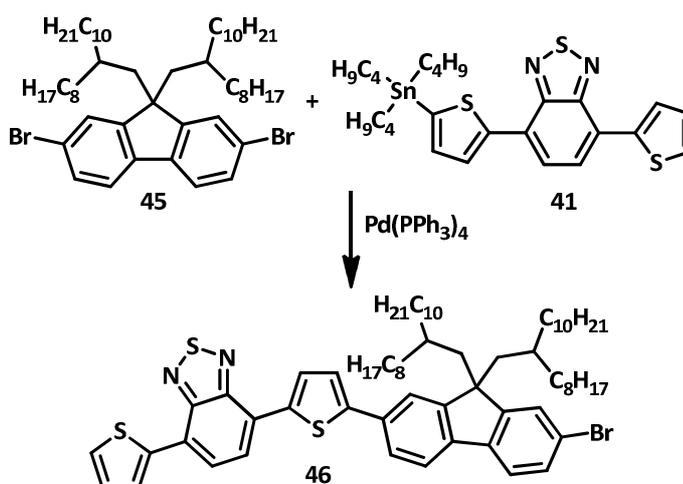


Abbildung 97: Darstellung von 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (46).

Durchführung:^[116,132,144,168]

Unter Schutzgas werden 2,4 g (4,1 mmol) 4-(2-Tributylstannylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**41**) und 4,7 g (6,2 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren (**45**) zusammen mit 95 mg (0,1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) vorgelegt und in 75 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wird für 24 Stunden bei 80 °C gerührt.

Nach der Zugabe von Wasser wird die organische Phase mehrfach mit Chloroform extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt chromatographisch mit einem Hexan-Toluol-Gemisch (9:1) über Kieselgel gereinigt. Als Produkt wird ein roter Feststoff isoliert.

Ausbeute: 1,2 g (1,1 mmol); 27 %.

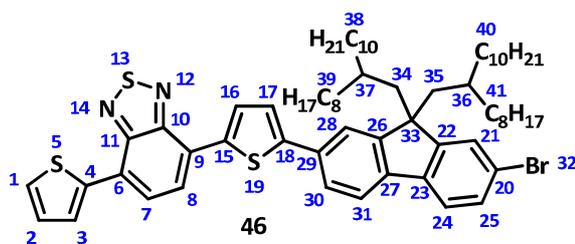
Charakterisierung:

Abbildung 98: 4-[Thiophen-2-yl]-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (**46**).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,20 (dt, $J = 3,8/2,8$ Hz, 1H, **16**); 8,18 – 8,16 (m, 1H, **3**); 7,95 – 7,91 (m, 2H, **7, 8**); 7,74 – 7,69 (m, 3H, **17, 28, 31**); 7,58 (d, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, **24**); 7,54 (d, $^3J = 1,7$ Hz, 1H, **30**); 7,50 – 7,47 (m, 3H, **2, 21, 25**); 7,25 (dd, $^3/4J = 5,1/3,7$ Hz, 1H, **1**); 2,09 (dd, $^3/4J = 14,5/5,5$ Hz, 2H, **34/35**); 2,01 (dd, $^3/4J = 14,2/5,4$ Hz, 2H, **34/35**); 1,38 – 1,00 (m, 44H, Alk-H); 1,00 – 0,73 (m, 32H, Alk-H); 0,60 (ddd, $^3/3/3J = 10,9/6,9/4,1$ Hz, 2H, **36, 37**).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 153,0; 152,8; 152,6; 151,0; 146,2; 140,2; 139,8; 139,5; 138,4; 132,8; 130,0; 128,8; 128,0; 127,6; 127,5; 126,8; 126,0; 125,9; 125,8; 125,2; 124,9; 123,9; 121,5; 121,0; 120,7; 120,2; 55,4; 44,8; 35,0 (2S); 34,8; 33,4; 33,3; 32,0 (2S); 31,9 (2S); 29,9; 29,8; 29,7; 29,6 (2S); 29,5 (2S); 29,4 (2S); 26,2; 26,1; 22,7 (2S); 22,6; 14,1; 14,0.

APLI-MS: $m/z = 1103; 1104; 1105; 1106$.

4.2.2.8 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (47)

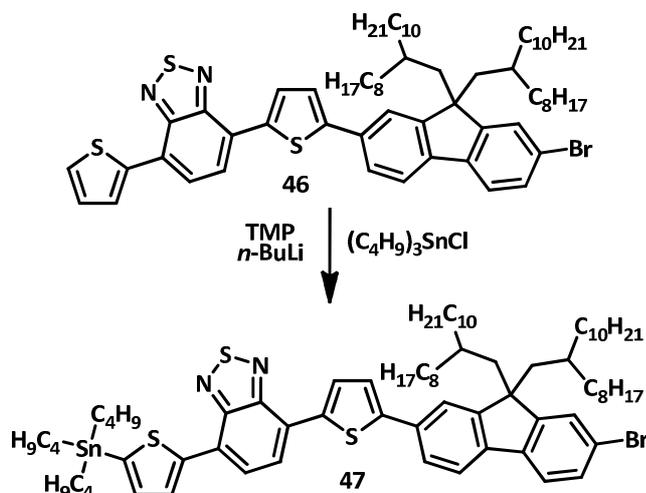


Abbildung 99: Synthese von 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (47).

Durchführung:^[108,132,171]

In einem Schlenkkolben werden unter Schutzgas bei -78 °C 0,3 g (2,4 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 5 mL trockenem THF vorgelegt. 1,6 mL (2,6 mmol) einer 1,6 M *n*-Butyllithiumlösung werden injiziert und die Lösung wird für fünf Minuten bei -78 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren für 30 Minuten bei Raumtemperatur wird wieder auf -40 °C gekühlt. Eine auf -20 °C vorgekühlte Lösung aus 2,2 g (2,0 mmol) 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (47) in 10 mL trockenem THF wird in den Reaktionskolben überführt und für eine weitere Stunde gerührt. Schließlich werden 0,8 mL (2,9 mmol) Tributylzinnchlorid zugetropft und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Die organische Phase wird mit Diethylether aufgenommen und mehrfach mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels liefert das Rohprodukt. Dieses wird säulenchromatographisch mit Hexan über deaktiviertes Aluminiumoxid gereinigt. Das Produkt ist ein dunkelrotes Öl.

Ausbeute: 1,2 g (0,9 mmol); 44 %.

Charakterisierung:

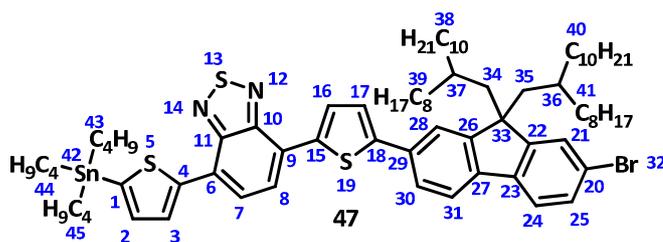


Abbildung 100: 4-[5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl]-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (**47**).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,30 (dt, $J = 3,4/1,1$ Hz, 1H, **3**); 8,20 (dt, $J = 3,9/2,5$ Hz, 1H, **16**); 7,93 (s, 2H, **7, 8**); 7,74 – 7,68 (m, 3H, **17, 28, 31**); 7,58 (d, $^3J = 8,0$ Hz, **24**); 7,55 (d, $^3J = 1,6$ Hz, **21**); 7,49 – 7,48 (m, 2H, **25, 30**); 7,32 (d, $^3J = 3,4$ Hz, **2**); 2,10 (dd, $^3/4J = 14,2/4,8$ Hz, 2H, **34/35**); 2,01 (dd, $^3/4J = 14,2/5,4$ Hz, 2H, **34/35**); 1,70 – 1,62 (m, 6H, Alk-H); 1,46 (d, $^3J = 2,5$ Hz, 4H, Alk-H); 1,42 (sext, $^3J = 7,4$ Hz, 6H, Alk-H); 1,30 – 1,01 (m, 50H, Alk-H); 1,01 – 0,73 (m, 38H, Alk-H); 0,60 (ddd, $^3/3/3J = 10,9/6,9/4,1$ Hz, 2H, **36, 37**).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 153,0; 152,7; 152,6; 151,0; 146,0; 145,0; 140,1; 139,8; 138,6; 136,5; 132,9; 130,0; 128,7; 128,6; 127,5; 126,1; 125,8; 125,6; 125,5; 125,3; 124,9; 123,8; 121,4; 121,0; 120,7; 120,1; 55,4; 44,8 (2S); 35,0; 34,9; 34,8 (2S); 33,3 (2S); 32,0; 31,9 (4S); 29,8 (2S); 29,7 (3S); 29,6 (2S); 29,5; 29,4 (2S); 29,1; 29,0; 27,3; 26,9; 26,1 (2S); 25,3; 22,7 (2S); 20,7; 14,1 (3S); 14,0; 13,7; 11,0.

¹¹⁹Sn-NMR (225 MHz, CDCl₃, 300K): δ [ppm] = -37,6.

4.2.3 Synthese des Truxenmonomers

4.2.3.1 3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (51)

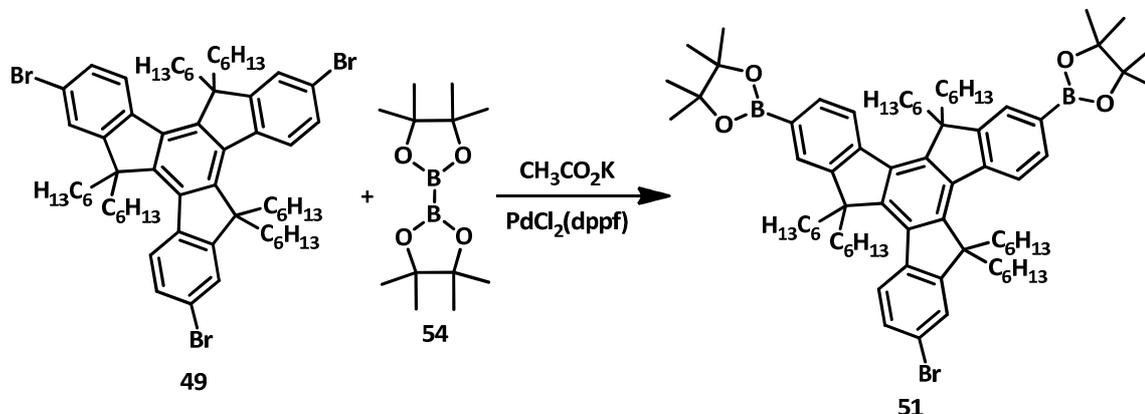


Abbildung 101: Darstellung von 3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (51).

Durchführung:^[155,198–200]

Eine Mischung aus 19,2 g (17,7 mmol) 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**), 7,5 g (76,0 mmol) Kaliumacetat, 0,5 g, (0,7 mmol) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)dichlorid und 5,4 g (21,3 mmol) Bis(pinakolato)diboron (**54**) wird unter Schutzgas mit 200 mL trockenem Dioxan überschichtet. Das Gemisch wird über Nacht bei 80 °C gerührt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf Wasser gegeben, mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einem Hexan-Ethylacetat-Gemisch (98:2) über Kieselgel. Als Produkt wird ein gelbes Harz erhalten.

Ausbeute: 1,2 g (1,0 mmol); 6 %.

Charakterisierung:

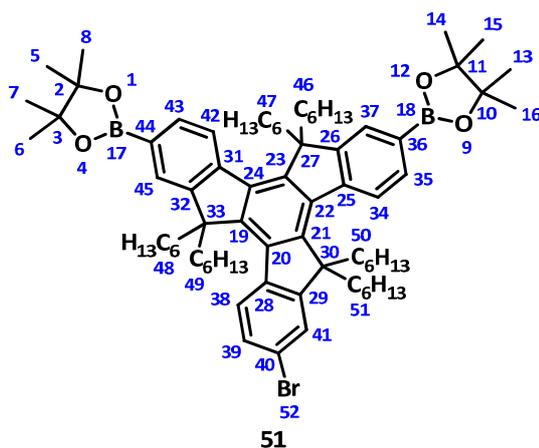


Abbildung 102: 3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (51).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,38 (d, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, 34/38/42); 8,32 (d, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, 34/38/42); 8,24 (d, $^3J = 8,5$ Hz, 1H, 34/38/42); 7,91 – 7,80 (m, 4H, 35, 37, 43, 45); 7,58 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H, 39/41); 7,55 (dd, $J = 8,4/1,8$ Hz, 1H, 39/41); 3,04 – 2,89 (m, 4H, Alk-H); 2,88 – 2,77 (m, 2H, Alk-H); 2,25 – 2,11 (m, 4H, Alk-H); 2,09 – 1,97 (m, 2H, Alk-H); 1,41 (s, 24H, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16); 1,01 – 0,73 (m, 36H, Alk-H); 0,64 – 0,55 (m, 18H, Alk-H); 0,53 – 0,39 (m, 12H, Alk-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 156,4; 153,0; 152,7; 146,6; 146,2; 145,6; 143,2; 143,1; 139,6; 138,8; 138,6; 137,7; 133,3; 133,1; 129,5; 128,7; 128,5; 126,2; 125,7; 124,15; 124,0; 120,8; 120,6; 84,0; 56,3; 56,0; 55,9; 37,2; 37,1; 31,9; 31,7; 29,8; 29,7; 25,4; 24,3; 24,2; 22,6; 22,6; 22,5; 14,2.

FD-MS: $m/z = 1177$.

APLI-MS: $m/z = 1177; 1178; 1179$.

4.3 Polymersynthesen

4.3.1 Darstellung der Polythiophen-Makromonomere

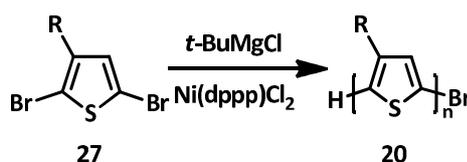


Abbildung 103: Allgemeines Syntheschema für die Gewinnung der Polythiophene.

Einige in dieser Arbeit verwendete Polythiophene wurden der Vorschrift von McCullough^[118,156] folgend dargestellt. Ein weiterer Teil wurde nach der neueren Variante von Thelakkat^[120] synthetisiert.

4.3.1.1 Poly(3-hexylthiophen) (25) – Vorschrift nach McCullough

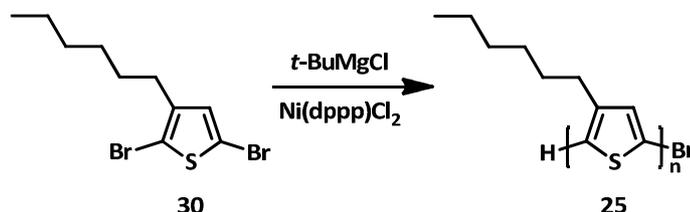


Abbildung 104: Darstellung von Poly(3-hexylthiophen) (25).

Durchführung:^[118,119,132,155,156]

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Schutzgas 1,5 g (4,65 mmol) 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**30**) in 75 mL wasserfreiem THF gelöst und mit 4,5 mL (4,50 mmol) einer 1 M *t*-Butylmagnesiumchloridlösung in THF versetzt. Die Lösung wird für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt und erneut auf Raumtemperatur gekühlt. Durch die schnelle Zugabe von 30 mg (56 µmol) Nickel(II)-[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid, aufgeschlämmt in 5 mL wasserfreiem THF, wird die Polykondensation gestartet. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch mit 5 mL 5 M Salzsäure versetzt und das gewonnene Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt. Durch schrittweise Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan und Dichlormethan wird das Polymer von niedermolekularen Verunreinigungen befreit bzw. fraktioniert. Die Dichlormethanfraktion wird in Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein violetter, metallisch glänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: DCM-Fr.: 248 mg (21,4 µmol); 32 %.

Charakterisierung:^[132,153,155,158]

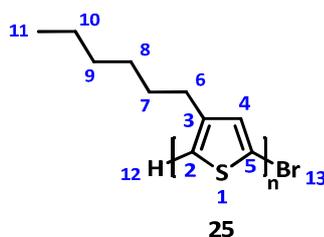


Abbildung 105: Poly(3-hexylthiophen) (25).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,01 (bs, 1H, 4); 6,93 (s, 12); 2,88 – 2,74 (m, 2H, 6); 1,79 – 1,63 (m, 2H, 7); 1,52 – 1,41 (m, 2H, 8); 1,41 – 1,29 (m, 4H, 9, 10); 0,98 – 0,88 (m, 3H, 11).

¹³C-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 140,3; 133,9; 130,6; 128,9; 32,0; 30,7; 29,8; 29,5; 23,0; 14,5.

GPC (CHCl₃): DCM-Fr.: M_n [g/mol] = 11300; M_w [g/mol] = 11900; PDI = 1,05.

4.3.1.2 Poly(3-hexylthiophen) (25) – Vorschrift nach Thelakkat

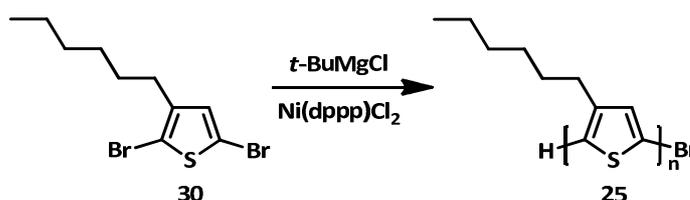


Abbildung 106: Synthese von Poly(3-hexylthiophen) (25).

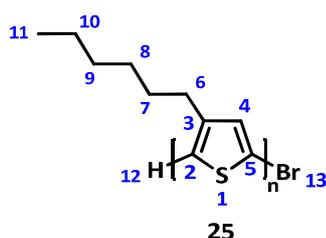
Durchführung:^[120]

Unter Schutzgas werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 5,0 g (15,34 mmol) 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**30**) in 190 mL trockenem THF gelöst und 14,9 mL (14,90 mmol) einer 1 M *t*-Butylmagnesiumchloridlösung in THF zugespritzt. Die Lösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird das Gemisch auf einmal mit 96 mg (175 μmol) Nickel(II)-[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid, aufgeschlämmt in 10 mL trockenem THF, versetzt.

Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch die Zugabe von 5 mL 5 M Salzsäure beendet und das gewonnene Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt. Durch sukzessive Soxhletextraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan, Dichlormethan und Chloroform wird das Polymer von niedermolekularen Verunreinigungen befreit bzw. fraktioniert. Die Dichlormethan- und Chloroformfraktionen werden in Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Das Produkt ist ein violetter, metallisch glänzender Feststoff.

Ausbeute: DCM-Fr.: 472 mg (33,6 μmol); 18 %.

CHCl₃-Fr.: 621 mg (38,1 μmol); 24 %.

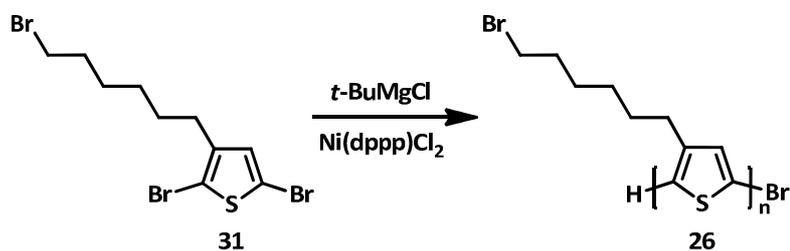
Charakterisierung:**Abbildung 107:** Poly(3-hexylthiophen) (25).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7,01 (bs, 1H, 4); 6,93 (s, 12); 2,88 – 2,74 (m, 2H, 6); 1,79 – 1,63 (m, 2H, 7); 1,52 – 1,41 (m, 2H, 8); 1,41 – 1,29 (m, 4H, 9, 10); 0,98 – 0,88 (m, 3H, 11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 140,3; 133,9; 130,6; 128,9; 32,0; 30,7; 29,8; 29,5; 23,0; 14,5.

GPC (THF): DCM-Fr.: M_n [g/mol] = 13600; M_w [g/mol] = 14500; PDI = 1,07.

CHCl_3 -Fr.: M_n [g/mol] = 15900; M_w [g/mol] = 16700; PDI = 1,05.

4.3.1.3 Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (26) – Vorschrift nach Thelakkat**Abbildung 108:** Synthese von Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (26).**Durchführung:**^[120]

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Schutzgas 3,45 g (8,52 mmol) 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (31) in 140 mL wasserfreiem THF gelöst und mit 8,3 mL (8,30 mmol) einer 1 M *t*-Butylmagnesiumchloridlösung in THF versetzt. Die Lösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und durch die schnelle Zugabe von 139 mg (256 μmol) Nickel(II)-[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid, dispergiert in 10 mL wasserfreiem THF, wird die Polykondensation gestartet.

Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch die Zugabe von 5 mL 5 M Salzsäure beendet und das gewonnene Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt. Durch konsekutive Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton und Ethylacetat wird das Polymer fraktioniert bzw. von

niedermolekularen Verunreinigungen befreit. Die Ethylacetatfraktion wird in Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein dunkeloran-ger Feststoff erhalten.

Ausbeute: EtAc-Fr.: 547 mg (114,0 μmol); 27 %.

Charakterisierung:

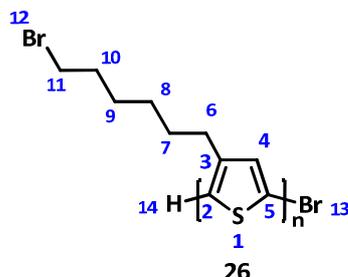


Abbildung 109: Poly(3-6-bromhexylthiophen) (26).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 6,96 (bs, 1H, 4); 6,91 (s, 14); 3,50 – 3,30 (m, 2H, 11); 3,05 – 2,52 (m, 2H, 6); 1,98 – 1,83 (m, 2H, 10); 1,80 – 1,65 (m, 2H, 7); 1,57 – 1,38 (m, 4H, 8, 9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 140,0; 133,9; 130,8; 128,9; 34,8; 33,0; 30,5; 29,6; 28,9; 28,3.

GPC (THF): EtAc-Fr.: M_n [g/mol] = 4600; M_w [g/mol] = 5000; PDI = 1,09.

4.3.1.4 Charakteristika der verwendeten Poly(3-alkylthiophene)

Für die Synthese der Blockcopolymere wurden Poly(3-alkylthiophene) unterschiedlicher Reaktionsansätze und mit unterschiedlichen Größen verwendet. Die Kenndaten der verwendeten Polymere sind im Folgenden zusammengefasst:

Polymer	Methode	Menge [mg]		Produkt				$\lambda\text{-max.}$ [nm]	
		Edukt	Kat.	Menge [mg]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	Abs.	Em.
P3HT	McC.	1502	30	248	11300	11900	1,05	449	573
P3HT	McC.	5008	217	721	6900	7400	1,07	449	576
P3HT	The.	5021	316	669	4600	4900	1,07	446	576
P3HT	The.	5021	316	291	5100	5500	1,08	446	576
P3HT	The.	5012	96	472	13600	14500	1,07	453	570
P3BrHT	The.	3452	139	547	4600	5000	1,09	420	589

Tabelle 2: Auflistung der Kenndaten der für die Blockcopolymersynthesen verwendeten Polythiophen-Makromonomere (P3HT – Poly(3-hexylthiophen); P3BrHT – Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen]; McC. – nach McCullough; The. – nach Thelakkat). Die Molekulargewichte wurden mittels GPC mit einer PS-Kalibrierung bestimmt. Die optischen Untersuchungen erfolgten in Chloroform, nur das jeweilige Maximum ist angegeben.

4.3.2 Synthese der alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymere

4.3.2.1 Poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39) – Stille-Kreuzkupplung

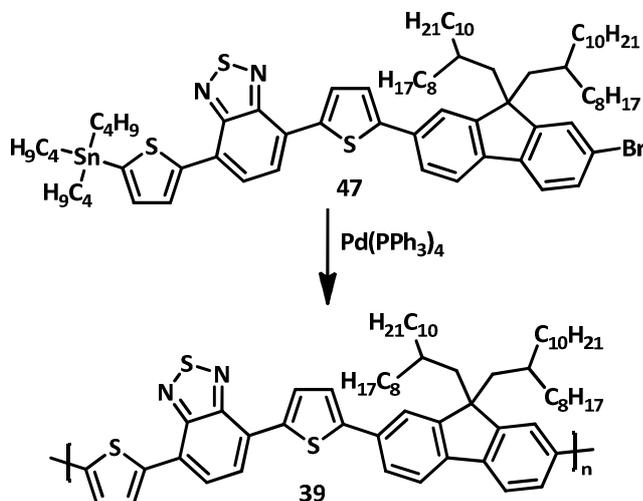


Abbildung 110: Polykondensation zu Poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39).

Durchführung:^[132,144,146]

Unter Schutzgas werden 200 mg (0,14 mmol) 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (**47**) und 5 mg (4 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in einem Mikrowellengefäß vorgelegt und mit 9 mL trockenem THF überschichtet. Das Gemisch wird für 15 Minuten bei 125 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.

Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform aufgenommen, die organische Phase mit 1 M Salzsäure gewaschen, konzentriert und in kaltem Methanol gefällt. Der ausgefallene Feststoff wird durch schrittweise Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan und Dichlormethan von niedermolekularen Verunreinigungen befreit bzw. fraktioniert. Die Dichlormethanfraktion wird in Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein roter Feststoff gewonnen.

Ausbeute: DCM-Fr.: 178 mg (8,8 μ mol); 61 %.

Charakterisierung:

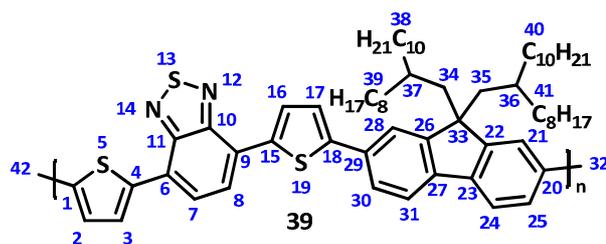


Abbildung 111: Poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,19 (bs, 2H, 3, 16); 8,09 – 8,05 (m, 3/16-endständig); 7,97 – 7,84 (m, 2H, 7, 8); 7,70 (bs, 6H, 2, 17, 21, 24, 28, 31); 7,47 (bs, 2H, 25, 30); 7,41 – 7,36 (m, Ar-H); 7,30 – 7,25 (m, Ar-H); 2,30 – 1,89 (m, 4H, 34, 35); 1,33 – 1,18 (m, 8H, Alk-H); 1,20 – 0,98 (m, 36H, Alk-H); 0,98 – 0,79 (m, 18H, Alk-H); 0,79 – 0,68 (m, 14H, Alk-H); 0,65 (s, 2H, 36, 37).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 152,8; 151,9; 146,6; 141,1; 138,6; 132,7; 129,2; 126,1; 125,5; 125,2; 124,2; 121,6; 120,6; 55,4; 44,9; 35,3; 33,7; 32,2; 30,2; 30,1; 30,0; 29,8; 26,5; 26,4; 23,1; 23,0; 14,6; 14,5.

GPC (CHCl_3): DCM-Fr.: M_n [g/mol] = 15400; M_w [g/mol] = 20600; PDI = 1,34.

Abs. (THF): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] = 269; 386; 541.

Em. (THF): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 260$) = 649.

4.3.2.2 Poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39) – Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkuppung

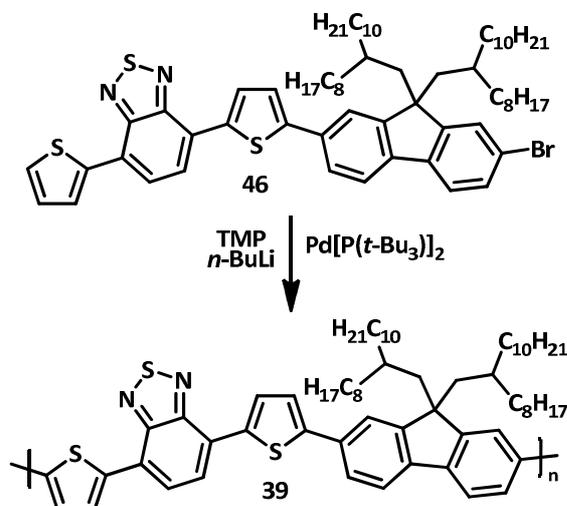


Abbildung 112: Synthese von Poly{[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39).

Durchführung:^[151,172]

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben werden 0,39 g (2,72 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 25 mL wasserfreiem THF vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und 1,05 ml (2,72 mmol) einer 2,6 M *n*-Butyllithiumlösung in THF werden zugegeben. Nach Rühren für fünf Minuten bei -78 °C wird die Lösung für weitere dreißig Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -40 °C gekühlt. Eine auf -20 °C vorgekühlte Lösung aus 1,20 g (1,09 mmol) 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (**46**) in 25 ml wasserfreiem THF wird in das Reaktionsgefäß überführt. Nach Rühren für drei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt, 28 mg (54 μmol) Bis(tri-*t*-butylphosphin)palladium(0) suspendiert in 25 mL Toluol zugespritzt und das Gemisch für weitere 48 Stunden gerührt. Durch die Zugabe von 2 M Salzsäure wird die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Chloroform extrahiert und nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter EDTA-, und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase wird das Rohprodukt aus salzsaurem, kaltem Methanol ausgefällt. Das Rohpolymer wird filtriert und mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, Dichlormethan und Chloroform per Soxhlet-Extraktion von niedermolekularen Verunreinigungen befreit bzw. fraktioniert. Die Dichlormethan- sowie die Chloroformfraktionen werden in Methanol gefällt und jeweils der Niederschlag abfiltriert und getrocknet.

Das Produkt ist ein tiefroter Feststoff.

Ausbeute: DCM-Fr.: 205 mg (8,4 μmol); 18 %.

CHCl₃-Fr.: 100 mg (2,5 μmol); 9 %.

Charakterisierung:

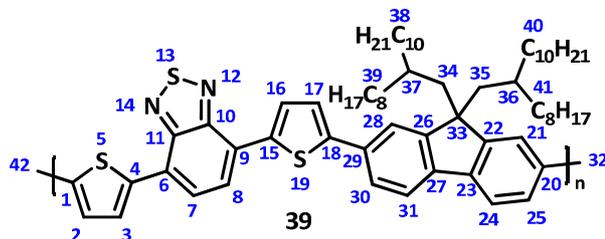


Abbildung 113: Poly[[9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-alt-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl] (39).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,31 – 8,00 (m, 3, 16); 7,99 – 7,80 (m, 7, 8); 7,82 – 7,59 (m, 2, 17, 21, 24, 28, 31); 7,59 – 7,11 (m, Ar-H, 25, 30); 2,31 – 1,86 (m, 34, 35); 1,82 – 1,61 (m, Alk-H); 1,59 – 1,39 (m, Alk-H); 1,38 – 0,57 (m, Alk-H).

GPC (CHCl₃): DCM-Fr.: M_n [g/mol] = 14100; M_w [g/mol] = 34700; PDI = 2,46.

CHCl₃-Fr.: M_n [g/mol] = 16600; M_w [g/mol] = 64900; PDI = 3,91.

Abs. (CHCl₃): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] = 261; 369; 520.

CHCl₃-Fr.: λ_{max} [nm] = 261; 369; 514.

Em. (CHCl₃): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 260) = 649.

CHCl₃-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 254) = 648.

4.3.3 Synthese der ω -funktionalisierten Polytruxene

4.3.3.1 ω -Phenyl-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (58)

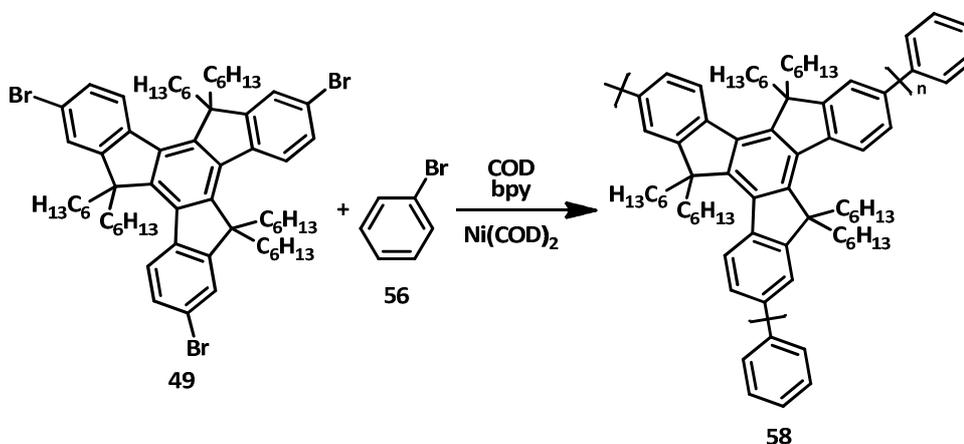


Abbildung 114: Polykondensation zu ω -Phenyl-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (58).

Durchführung:^[117,155,161]

In einem Mikrowellengefäß werden 1,04 g (0,93 mmol) 2,7,12-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**) und 0,04 g (0,23 mmol) Brombenzol (**56**) vorgelegt und unter Inertbedingungen 0,50 g (3,23 mmol) 2,2'-Bipyridyl, 0,91 g (3,32 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel(0) und 0,35 g (3,23 mmol) 1,5-Cyclooctadien zugegeben. Nach Überschichten mit 10 mL trockenem THF wird das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 Minuten auf 120 °C erhitzt.

Das Rohprodukt wird mit Chloroform aufgenommen und sukzessive mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter EDTA- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Einengen der Lösung wird das Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt und anschließend mittels Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Hierbei kommen nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform als Lösemittel zum Einsatz. Durch Fällung der Ethylacetat- und der Chloroformfraktionen in Methanol, Filtration und Trocknung wird ein gelber Feststoff als Produkt erhalten.

Ausbeute: EtAc-Fr.: 392 mg (15,6 µmol); 49 %.

CHCl₃-Fr.: 190 mg (1,8 µmol); 24 %.

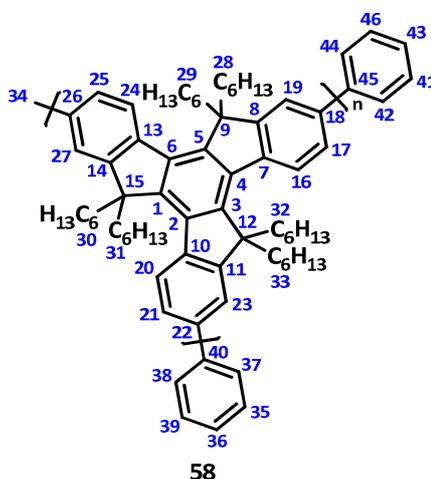
Charakterisierung:

Abbildung 115: ω-Phenyl-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**58**).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,92 – 8,18 (m, Ar-H); 8,14 – 7,65 (m, Ar-H); 7,62 – 7,48 (m, Ar-H); 7,47 – 7,29 (m, Ar-H); 3,53 – 2,67 (m, Alk-H); 2,64 – 1,93 (m, Alk-H); 1,69 (bs, Alk-H); 0,93 (bs, Alk-H); 0,70 (bs, Alk-H).

¹³C-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 154,7; 154,6; 145,5; 141,5; 141,4; 140,1; 138,9; 138,4; 129,2; 128,9; 128,6; 128,2; 127,3; 125,3; 120,7; 120,4; 56,1; 37,4; 31,9;

31,8; 29,9; 29,8; 24,3; 22,6 (3S); 14,3.

GPC (CHCl₃): EtAc-Fr.: M_n [g/mol] = 10800; M_w [g/mol] = 39300; PDI = 3,64.

CHCl₃-Fr.: M_n [g/mol] = 60700; M_w [g/mol] = 152000; PDI = 2,50.

Abs. (CHCl₃): EtAc-Fr.: λ_{max} [nm] = 347.

CHCl₃-Fr.: λ_{max} [nm] = 344.

Em. (CHCl₃): EtAc-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{exc.} = 260$) = 380; 402; 424.

CHCl₃-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{exc.} = 260$) = 385; 407; 427.

4.3.3.2 ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (59)

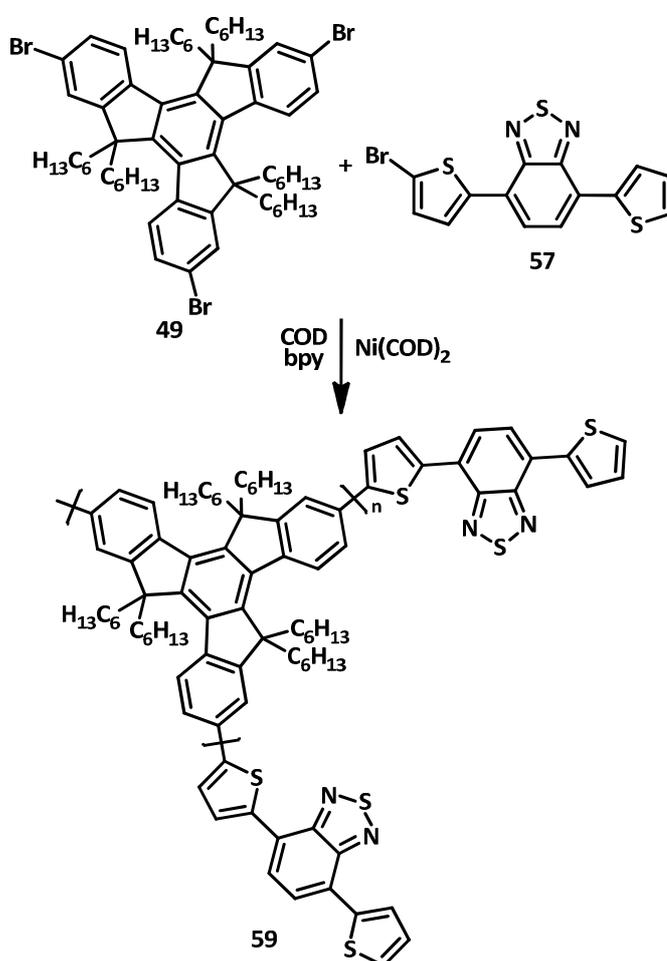


Abbildung 116: Synthese von ω -[4-(2-thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (59).

Durchführung:^[117,155,161]

In einem Mikrowellengefäß werden 1,02 g (0,92 mmol) 2,7,12-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (49), 91 mg (0,23 mmol) 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (57), 0,51 g (3,24 mmol) 2,2'-Dipyridyl, 0,91 g (3,32 mmol)

Bis-(cyclooctadien)nickel(0) und 0,35 g (3,23 mmol) 1,5-Cyclooctadien unter Schutzgas vorgelegt. Nach Dispergieren in 16 mL trockenem Toluol wird das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 Minuten auf 120 °C erhitzt.

Das Rohpolymer wird mit Chloroform aufgenommen und nacheinander mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter EDTA- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Einengen der Lösung wird das Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt und anschließend mittels Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Hierbei kommen nacheinander Methanol, Aceton und Ethylacetat als Lösungsmittel zum Einsatz. Die Ethylacetatfraktion wird in Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein roter, metallisch glänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: EtAc-Fr.: 53 mg (0,7 μ mol); 6 %.

Charakterisierung:

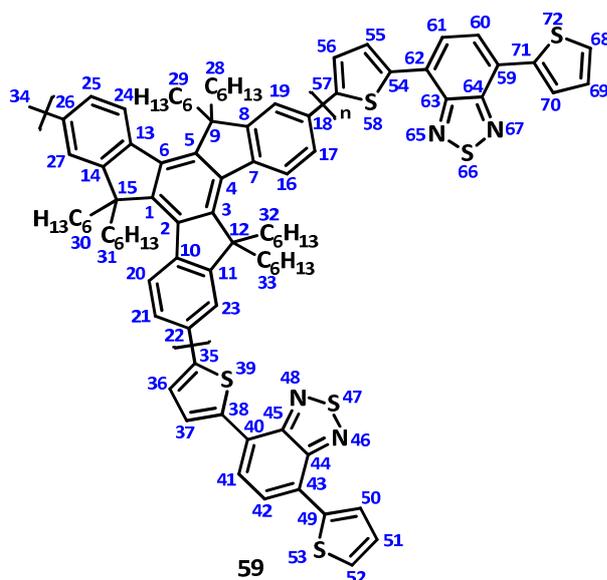


Abbildung 117: ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (59).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,73 – 8,44 (m, Ar-H); 8,40 – 8,28 (m, Ar-H); 8,28 – 8,22 (m, Ar-H); 8,21 – 8,17 (m, Ar-H); 8,15 (d, J = 3,8 Hz, Ar-H); 8,10 – 7,77 (m, Ar-H); 7,74 – 7,55 (m, 1H); 7,52 (d, J = 4,8 Hz, Ar-H); 7,45 (d, J = 3,9 Hz, Ar-H); 7,30 – 7,23 (m, Ar-H); 3,41 – 2,81 (m, Alk-H); 2,62 – 2,03 (m, Alk-H); 1,48 (bs, Alk-H); 1,39 – 1,26 (m, Alk-H); 1,12 (bs, Alk-H); 0,90 – 0,41 (m, Alk-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 156,4; 154,8; 154,7; 154,6; 146,0; 145,6; 145,5; 140,0; 139,8; 139,5; 138,8; 138,7; 137,9; 129,5; 128,9; 128,3; 126,1; 125,9; 125,3; 121,0; 120,7; 56,5; 56,3; 56,2; 37,6; 37,3; 31,7; 29,7; 29,6; 24,3; 22,4; 13,9.

GPC (PhCl₃): EtAc-Fr.: M_n [g/mol] = 22100; M_w [g/mol] = 102000; PDI = 4,61.

Abs. (CHCl₃): EtAc-Fr.: λ_{\max} [nm] = 319; 356; 507.

Em. (CHCl₃): EtAc-Fr.: λ_{\max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 254$) = 390; 411; 432; 624.

4.3.3.3 ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (52)

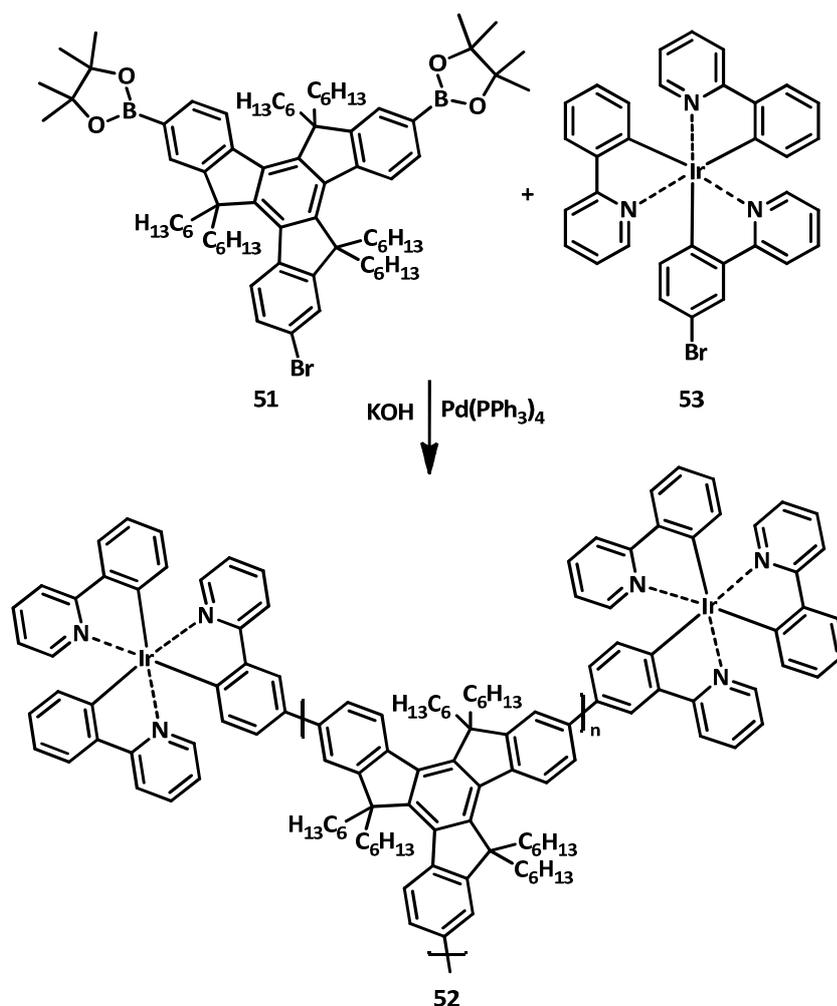


Abbildung 118: Darstellung von ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (52).

Durchführung:^[117,155,161,193]

Unter Schutzgas werden 0,20 g (0,17 mmol) 3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (51), 0,20 g (3,56 mmol) Kaliumhydroxid, 20 mg (17 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 0,10 g (0,14 mmol) [2-(4'-Bromphenyl)pyridin]-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III) (53) in einem Mikrowellengefäß vorgelegt. Das Gemisch wird mit 12 mL entgastem Toluol und 2 mL entgastem Wasser überschichtet und in einem Mikrowellenreaktor für 15 Minuten

auf 100 °C erhitzt.

Das Rohprodukt wird mit Chloroform aufgenommen und die organische Phase mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter EDTA- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Einengen der Lösung wird das Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform fraktioniert. Die Ethylacetat- sowie die Chloroformfraktionen werden in Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Das Produkt ist ein dunkelgrüner, metallisch glänzender Feststoff.

Ausbeute: EtAc-Fr.: 85 mg (2,6 μmol); 37 %.

CHCl₃-Fr.: 27 mg (0,3 μmol); 12 %.

Charakterisierung:

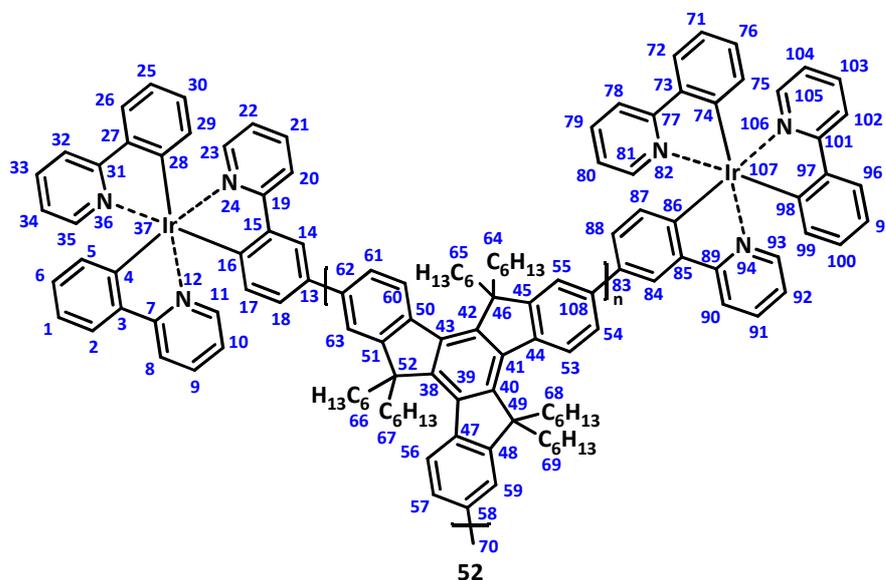


Abbildung 119: ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (52).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 9,08 – 8,15 (m, Ar-H); 8,15 – 7,21 (m, Ar-H); 7,11 – 6,59 (m, Ar-H); 3,21 – 2,74 (m, Alk-H); 2,73 – 2,66 (m, Alk-H); 2,43 – 1,74 (m, Alk-H); 1,49 (bs, Alk-H); 1,29 (s, Alk-H); 0,93 (bs, Alk-H); 0,64 (bs, Alk-H).

GPC (CHCl₃): EtAc-Fr.: M_n [g/mol] = 2900; M_w [g/mol] = 63400; PDI = 21,86.

CHCl₃-Fr.: M_n [g/mol] = 6300; M_w [g/mol] = 164300; PDI = 26,08.

Abs. (CHCl₃): EtAc-Fr.: λ_{max} [nm] = 294; 326.

CHCl₃-Fr.: λ_{max} [nm] = 296; 326.

Em. (CHCl₃): EtAc-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 254$) = 385; 403; 526.

CHCl₃-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 254$) = 380; 400; 521.

4.3.4 Synthese der Blockcopolymerer

4.3.4.1 Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21) – Stille-Variante

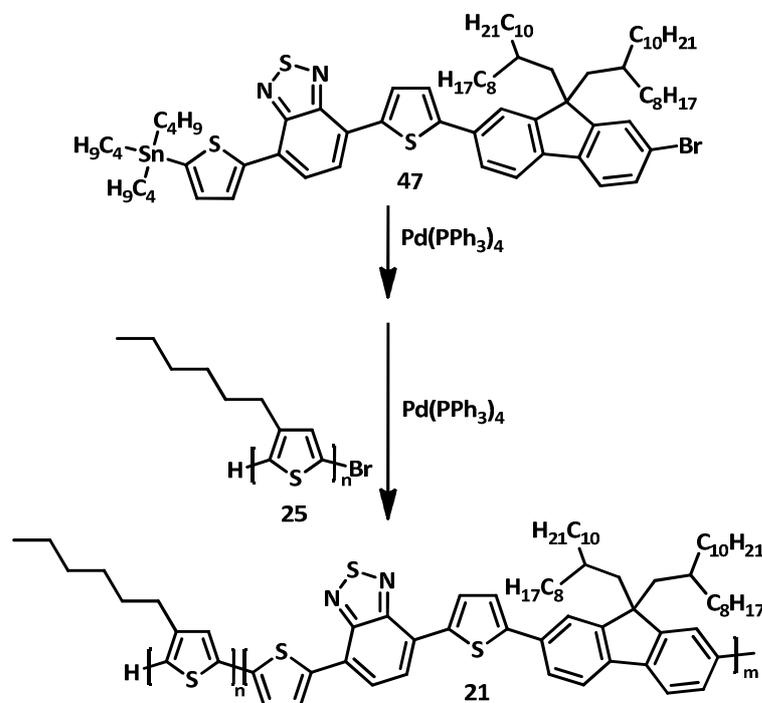


Abbildung 120: Darstellung von Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21).

Durchführung:^[132,144,146]

Ein Mikrowellengefäß wird mit 0,20 g (0,14 mmol) 4-{5-[7-Brom-9,9-*bis*-(octyldodecyl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (47) und 5 mg (4 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) unter Schutzgas beschickt und das Feststoffgemisch mit 9 mL trockenem THF versetzt. Nach Erhitzen bei 125 °C für 15 Minuten in einem Mikrowellenreaktor werden 40 mg (3 μmol) bromterminiertes Poly(3-hexylthiophen) (25) ($M_n = 11300$ g/mol; PDI = 1,05) und 5 mg (4 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 3 mL trockenem THF zugegeben. Das Gemisch wird für fünf Minuten bei 125 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.

Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform verdünnt und mit 1 M Salzsäure gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase wird das Rohprodukt aus Methanol gefällt, der Feststoff filtriert, mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan und Dichlormethan gereinigt bzw. fraktioniert. Die Dichlormethan-Fraktion wird erneut

in kaltem Methanol ausgefällt und getrocknet. Als Produkt wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: DCM-Fr.: 79 mg (4,7 μmol); 41 %.

Charakterisierung:

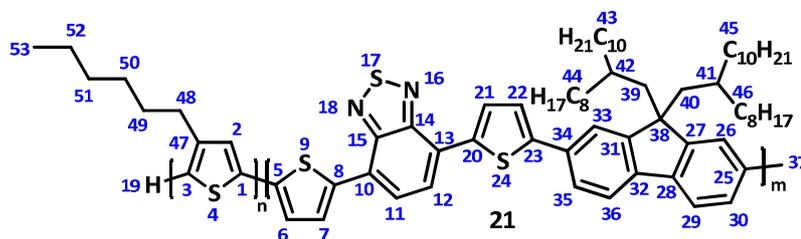


Abbildung 121: Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**21**).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,21 (bs, 7, 21); 8,18 – 8,10 (m, 7/21-*endständig*); 8,02 – 7,87 (m, 11, 12); 7,74 (bs, 6, 22, 26, 29, 33, 36); 7,51 (bs, 30, 35); 7,47 – 7,41 (m, Ar-H); 7,38 – 7,32 (m, Ar-H); 7,01 (bs, 2); 6,92 (s, 19); 2,94 – 2,72 (m, 48); 2,32 – 1,89 (m, 39, 40); 1,79 – 1,63 (m, 2H, 49); 1,47 – 1,36 (m, Alk-H); 1,36 – 1,27 (m, Alk-H); 1,19 – 0,97 (m, Alk-H); 0,97 – 0,79 (m, Alk-H); 0,78 – 0,68 (m, Alk-H); 0,65 (s, 41, 42).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 152,8; 151,9; 146,7; 141,1; 140,3; 138,6; 133,9; 132,7; 130,6; 129,4; 129,2; 128,9; 126,1; 126,0; 125,5; 124,2; 121,6; 120,6; 55,5; 35,3; 33,7; 32,2; 32,0; 30,2; 30,1; 30,0; 29,8; 29,7; 29,5; 26,5; 23,0; 14,5.

GPC (CHCl_3): DCM-Fr.: M_n [g/mol] = 14600; M_w [g/mol] = 19000; PDI = 1,30.

Abs. (THF): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] = 268; 393; 487.

Em. (THF): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 260$) = 639.

4.3.4.2 Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21) – Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung

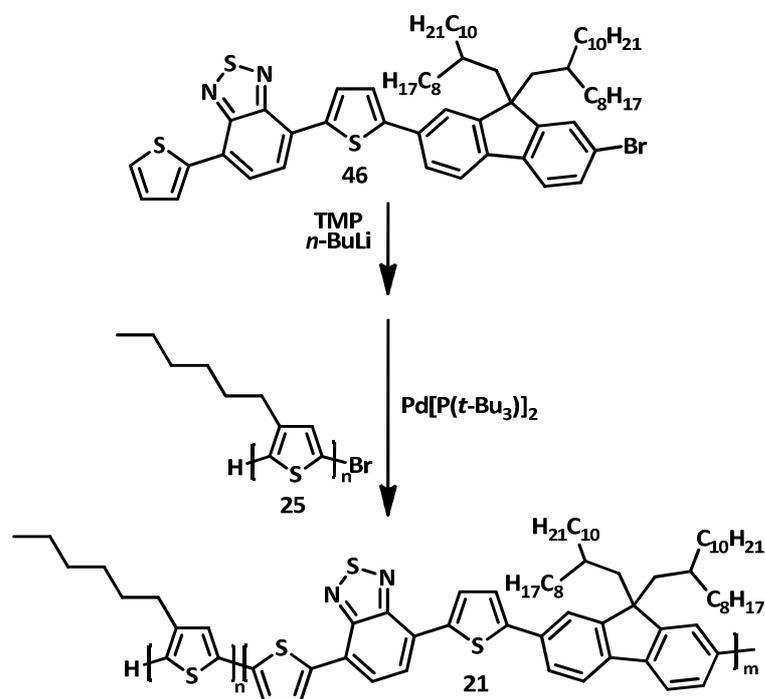


Abbildung 122: Polykondensation zu Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21).

Durchführung:^[151,172]

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden 0,13 g (0,91 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 8 mL trockenem THF vorgelegt. Die Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 0,35 ml (0,91 mmol) einer 2,6 M *n*-Butyllithiumlösung in THF werden zugegeben. Nach Rühren für fünf Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Lösung für weitere dreißig Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 0,40 g (0,36 mmol) 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (46), gelöst in 8 ml trockenem THF und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, werden in das Reaktionsgefäß überführt. Nach Rühren für drei Stunden wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und eine Mischung aus 9 mg (18 μmol) Bis(tri-*t*-butylphosphino)-palladium(0) und 0,24 g (17 μmol) bromterminiertes Poly(3-hexylthiophen) (25) ($M_n = 13600\text{ g/mol}$; PDI = 1,07), suspendiert in 8 mL Toluol, zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wird schließlich für 48 Stunden gerührt.

Durch die Zugabe von 2 M Salzsäure wird die Reaktion beendet. Die organische Phase wird mit Chloroform extrahiert und nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencar-

bonat-, gesättigter EDTA- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Konzentrieren der organischen Phase wird das Rohprodukt aus salzsaurem, kaltem Methanol ausgefällt. Das Rohprodukt wird filtriert, mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Dichlormethan per Soxhlet-Extraktion von niedermolekularen Verunreinigungen befreit bzw. fraktioniert. Die Dichlormethanfraktion wird in Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: DCM-Fr.: 58 mg (3,6 μmol); 10 %.

Charakterisierung:

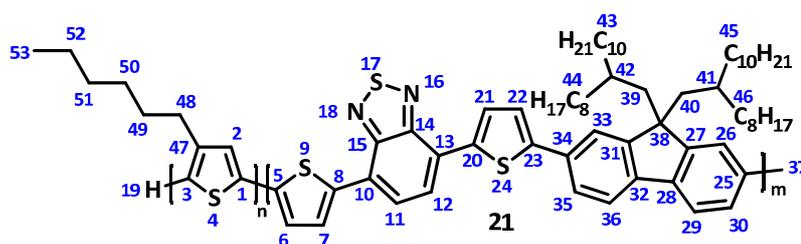


Abbildung 123: Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly{[9,9-*bis*-(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (**21**).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,31 – 8,00 (m, **3**, **16**); 7,99 – 7,80 (m, **7**, **8**); 7,82 – 7,59 (m, **2**, **17**, **21**, **24**, **28**, **31**); 7,59 – 7,11 (m, Ar-H, **25**, **30**); 2,31 – 1,86 (m, **34**, **35**); 1,82 – 1,61 (m, Alk-H); 1,59 – 1,39 (m, Alk-H); 1,38 – 0,57 (m, Alk-H).

GPC (CHCl_3): DCM-Fr.: M_n [g/mol] = 12400; M_w [g/mol] = 20200; PDI = 1,63.

Abs. (CHCl_3): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] = 268; 371; 514.

Em. (CHCl_3): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 260$) = 630.

4.3.5 Synthese der hyperverzweigten Multiblockcopolymeren

4.3.5.1 Poly(3-hexylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**61**) durch konventionelle Suzuki-Variante

Die Synthese der in diesem Abschnitt vorgestellten hyperverzweigten Multiblockcopolymeren wurde in enger Zusammenarbeit mit Jan-Moritz Koenen entwickelt. Einige der Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht.^[155,177,181]

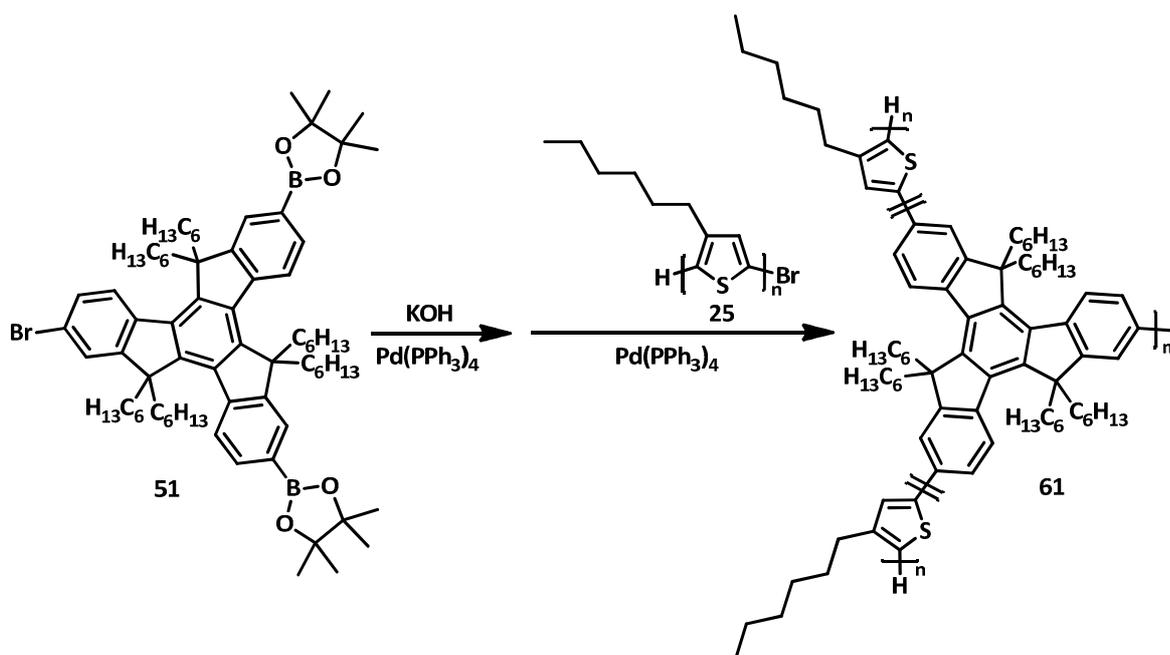


Abbildung 124: Synthese von Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**61**).

Durchführung: [117,155,181]

In einem Schlenkcolben werden 0,20 g (0,17 mmol) 3-Brom-8,13-*bis*-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**51**) und 10 mg (9 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) unter Schutzgas vorgelegt und in einer Mischung aus 15 mL entgastem Toluol und 5 mL entgaster, 2 M Kaliumhydroxidlösung suspendiert. Das Gemisch wird für 14 Stunden bei 90 °C gerührt und dann mit einer Lösung aus 0,50 g (0,07 mmol) monobromterminiertem Poly(3-hexylthiophen) (**25**) ($M_n = 6900$ g/mol; PDI = 1,07) in 5 mL entgastem Toluol versetzt. Das Gemisch wird schließlich für drei Tage bei 90 °C gerührt.

Die Reaktionslösung wird mit Chloroform verdünnt und die organische Phase mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter EDTA-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Einengen der Lösung wird das Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt und per Soxhlet-Extraktion sukzessive mit Methanol, Aceton und Chloroform fraktioniert. Die Chloroformfraktion wird in Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein violetter, metallisch glänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: CHCl₃-Fr.: 181 mg (1,9 μ mol); 28 %.

Charakterisierung:

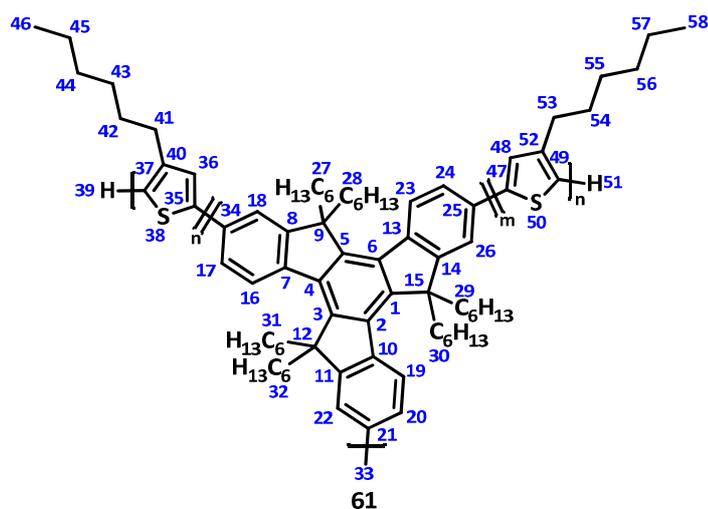


Abbildung 125: Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)] (**61**).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,86 – 8,22 (m, Ar-H); 8,19 – 7,64 (m, Ar-H); 7,65 – 7,22 (m, Ar-H); 7,18 – 6,52 (m, **36**, **48**); 3,25 – 2,52 (m, Alk-H, **41**, **53**); 1,92 – 1,54 (m, Alk-H); 1,52 – 1,13 (m, Alk-H); 1,14 – 0,78 (m, Alk-H); 0,68 (bs, Alk-H).

GPC (CHCl_3): CHCl_3 -Fr.: M_n [g/mol] = 57600; M_w [g/mol] = 137000; PDI = 2,38.

Abs. (CHCl_3): CHCl_3 -Fr.: λ_{max} [nm] = 334; 360; 451.

Em. (CHCl_3): CHCl_3 -Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 254$) = 577.

4.3.5.2 Poly(3-hexylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61) mittels mikrowellengestützter Suzuki-Variante

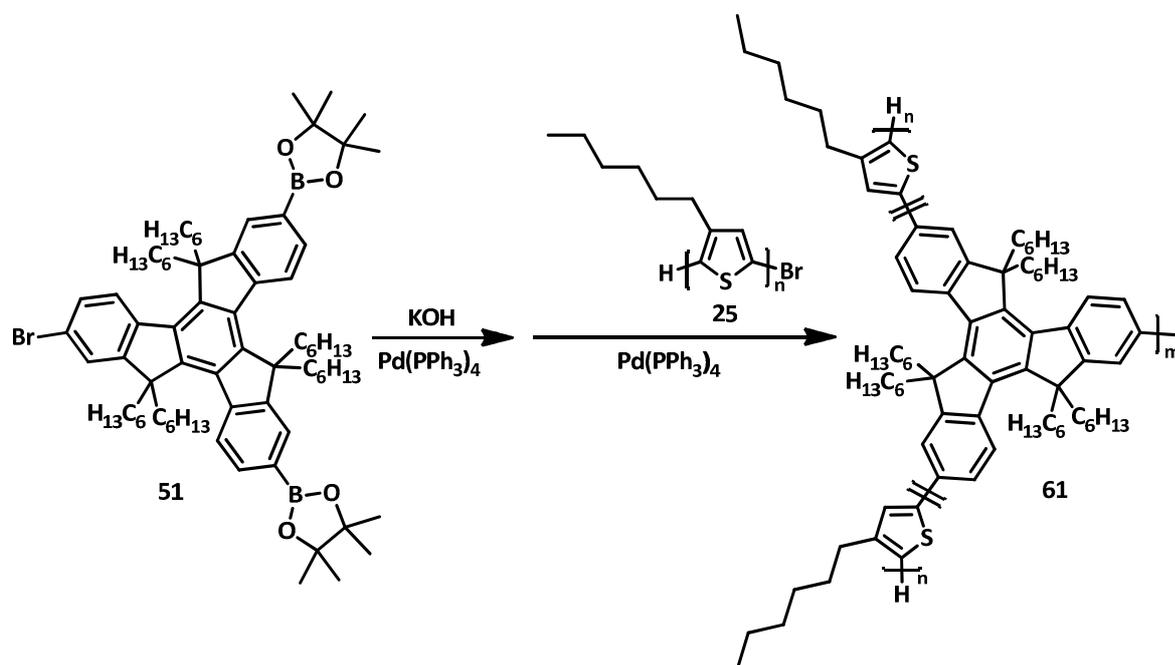


Abbildung 126: Darstellung von Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**61**).

Durchführung: [117,155,181]

In einem Schlenkcolben werden 0,10 g (0,09 mmol) 3-Brom-8,13-*bis*-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**51**), 0,22 g (3,92 mmol) Kaliumhydroxid und 10 mg (9 μmol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) unter Schutzgas vorgelegt und in einer Mischung aus 12 mL entgastem Toluol und 2 mL entgastem Wasser gelöst. Nach Erhitzen bei 100 °C für zehn Minuten in einem Mikrowellenreaktor wird eine Lösung aus 0,20 g (0,04 mmol) bromterminiertem Poly(3-hexylthiophen) (**25**) ($M_n = 4600 \text{ g/mol}$; PDI = 1,07) und 10 mg (9 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 5 mL entgastem Toluol zugegeben. Das Gemisch wird für weitere fünf Minuten bei 100 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.

Die Reaktionslösung wird mit Chloroform aufgenommen und die organische Phase mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter EDTA- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Einengen der Lösung wird das Rohprodukt in kaltem Methanol gefällt und per Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Dichlormethan fraktioniert. Die Dichlormethanfraktion wird in Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein violetter, metallisch

4.3.5.3 Poly(3-hexylthiophen)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61) via Yamamoto-Kreuzkupplungsreaktion

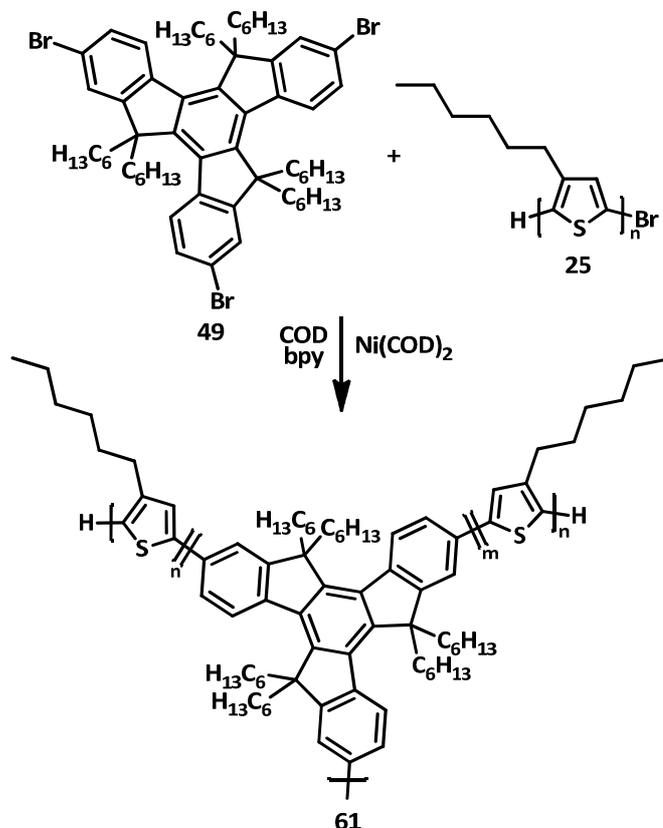


Abbildung 128: Polykondensation zu Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61),

Durchführung:^[117,155,161]

In einem Mikrowellengefäß werden 80 mg (74 μmol) 2,7,12-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (49), 159 mg (29 μmol) Poly(3-hexylthiophen) (25) ($M_n = 5100 \text{ g/mol}$; $\text{PDI} = 1,08$), 40 mg (258 μmol) 2,2'-Dipyridyl, 73 mg (266 μmol) Bis(cyclooctadien)-nickel(0) und 28 mg (258 μmol) 1,5-Cyclooctadien unter Schutzgas vorgelegt. Nach Überschichten mit 18 mL trockenem Toluol wird das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 Minuten auf 120 °C erhitzt.

Das Rohpolymer wird mit Chloroform aufgenommen und sukzessive mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter EDTA- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Einengen der Lösung wird das Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt und anschließend mittels Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Hierbei kommen nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat und Dichlormethan als Lösungsmittel zum Einsatz. Die Dichlormethanfraktion wird in Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein violetter, metallisch glänzender

Feststoff erhalten.

Ausbeute: DCM-Fr.: 119 mg (4,4 μmol); 51 %.

Charakterisierung:

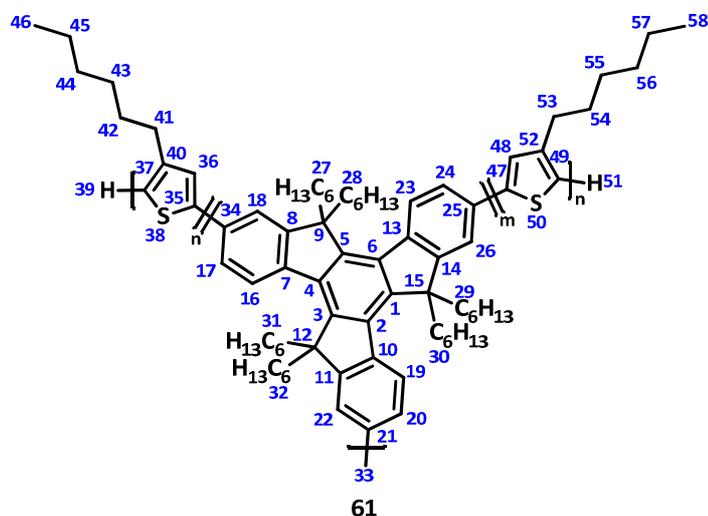


Abbildung 129: Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)] (**61**).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,89 – 8,19 (m, Ar-H); 7,92 (bs, Ar-H); 7,82 – 7,47 (m, Ar-H); 7,46 – 7,34 (m, Ar-H); 7,19 – 6,79 (m, **36**, **48**); 3,45 (t, Alk-H); 2,99 – 2,74 (m, Alk-H); 2,73 – 2,55 (m, Alk-H); 2,53 – 2,01 (m, Alk-H); 2,00 – 1,85 (m, Alk-H); 1,85 – 1,61 (m, Alk-H); 1,61 – 1,24 (m, Alk-H); 1,21 – 0,86 (m, Alk-H); 0,76 (bs, Alk-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 143,9; 141,6; 140,8; 140,3; 140,2; 140,0; 135,8; 134,1; 133,8; 131,4; 130,8; 129,0; 128,8; 127,6; 126,9; 120,3; 117,9; 58,8; 34,2; 33,7; 33,2; 32,8; 32,0; 31,9; 30,7; 30,6; 30,5; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 29,4; 29,2; 29,0; 28,4; 27,6; 22,8; 22,4; 14,2; 14,0.

GPC (CHCl_3): DCM-Fr.: M_n [g/mol] = 15200; M_w [g/mol] = 39300; PDI = 2,59.

Abs. (CHCl_3): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] = 266; 365; 450.

Em. (CHCl_3): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 254$) = 576.

4.3.5.4 Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen]-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (62) über eine Yamamoto-Kreuzkupplungsreaktion

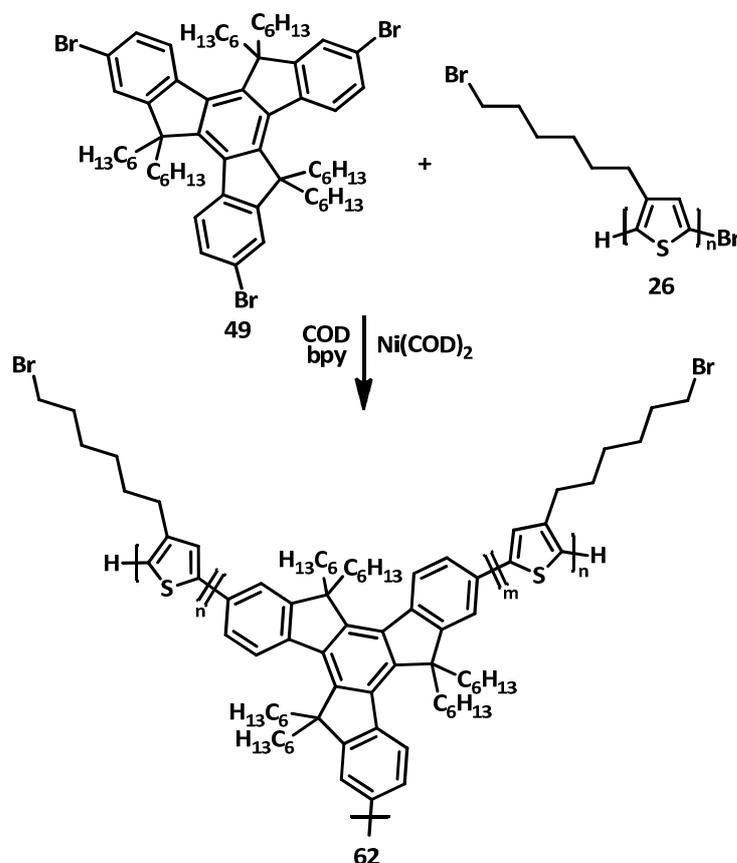


Abbildung 130: Synthese von Poly[3-(6-bromhexylthiophen)-*b*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**62**).

Durchführung:^[117,155,161]

Eine Mischung aus 80 mg (74 μ mol) 2,7,12-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**49**), 122 mg (26 μ mol) Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**26**) ($M_n = 4600$ g/mol; PDI = 1,09), 40 mg (258 μ mol) 2,2'-Dipyridyl, 73 mg (266 μ mol) Bis(cyclooctadien)-nickel(0) und 28 mg (258 μ mol) 1,5-Cyclooctadien wird unter Schutzgas in einem Mikrowellengefäß vorgelegt und in 18 mL wasserfreiem Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird dann in einem Mikrowellenreaktor für 15 Minuten auf 110 °C erhitzt.

Die Reaktionslösung wird mit Chloroform verdünnt und nacheinander mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter EDTA- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase wird das Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt und filtriert. Das Filtrat wird schrittweise per Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Dichlormethan von niedermolekularen Verunreinigungen befreit bzw. fraktioniert. Die Dichlormethanfraktion wird in

Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt wird ein oranger Feststoff isoliert.

Ausbeute: DCM-Fr.: 49 mg(0,2 μmol); 27 %.

Charakterisierung:

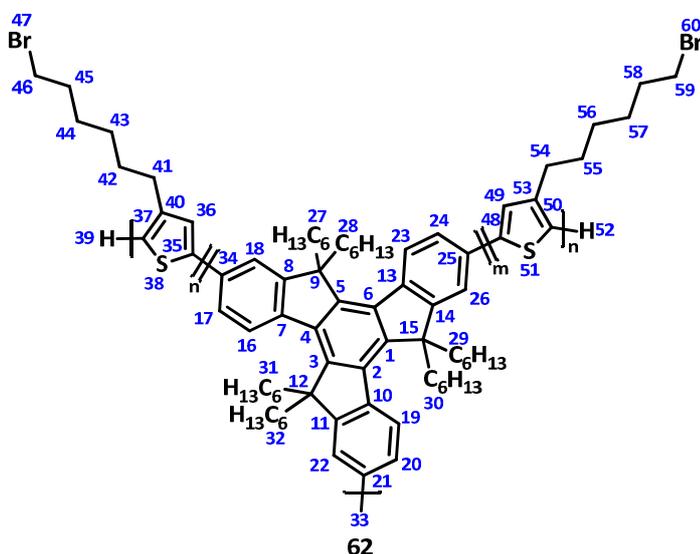


Abbildung 131: Poly[3-(6-bromohexyl)thiophen]-*b*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (**62**).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 350 K): δ [ppm] = 9,12 – 8,17 (m, Ar-H); 8,17 – 7,67 (m, Ar-H); 7,64 – 7,40 (m, Ar-H); 7,07 – 6,87 (m, **36**, **49**); 4,43 – 4,07 (m, Alk-H); 4,06 – 3,61 (m, Alk-H); 3,60 – 3,35 (m, Alk-H, **46**, **59**); 3,31 – 3,22 (m, Alk-H); 3,21 – 2,55 (m, Alk-H); 2,55 – 2,02 (m, Alk-H); 2,02 – 1,64 (m, Alk-H); 1,64 – 1,14 (m, Alk-H); 1,14 – 0,85 (m, Alk-H); 0,76 (bs, Alk-H).

GPC (CHCl_3): DCM-Fr.: M_n [g/mol] = 18400; M_w [g/mol] = 110500; PDI = 6,01.

Abs. (CHCl_3): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] = 269; 352; 422.

Em. (CHCl_3): DCM-Fr.: λ_{max} [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 254$) = 376; 391; 575.

Abkürzungsverzeichnis

Abs.	Absorption
Alk-H	alkylischer Wasserstoff
Ar-H	arylischer Wasserstoff
APLI	atmospheric pressure laser ionization – Laserionisation bei Atmosphärendruck
APCI	atmospheric pressure chemical ionization – Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
<i>b</i>	Block
BHT	Butylhydroxytoluol
bpy	2,2'-Bipyridyl
BTEACl	Benzyltriethylammoniumchlorid
C ₆₀ -PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -butansäuremethylester
C ₇₀ -PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -butansäuremethylester
CI	Chemische Ionisation
COD	1,5-Cyclooctadien
DA	diode array – Diodenzeile
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DSC	differential scanning calorimetry – Dynamische Differenzkalorimetrie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
<i>E_g</i>	energy gap – Bandlücke
Em.	Emission
EtAc	Ethylacetat
exc.	excitation – Anregung

FD	Feld-Desorption
Fr.	Fraktion
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
GRIM	Grignard-Metathese
<i>hb</i>	hyperbranched – hyperverzweigt
HOMO	highest occupied molecular orbital – höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	high performance liquid chromatography – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m/z	Masse/Ladungszahl-Verhältnis
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni(dppp)Cl ₂	Nickel(II)-[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid
Ni(COD) ₂	Bis(cyclooctadien)nickel(0)
NMR	nuclear magnetic resonance – Kernspinresonanz
OFET	organic field-effect transistor – organischer Feldeffekttransistor
OLED	organic light emitting diode – organische Leuchtdiode
OPVC	organic photovoltaic cell – organische Photovoltaikzelle
<i>p. a.</i>	<i>pro analysi</i> – zur Analyse
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCE	power conversion efficiency – Energieumwandlungseffizienz
PdCl ₂ (dppf)	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)dichlorid
Pd(Ph ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0)
PET	Polyethylenterephthalat

PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
RGB	red green blue – rot grün blau; Grundfarben des additiven Farbraums
RI	refractive index – Brechungsindex
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
UV	ultraviolett
Vis	visible – sichtbar
WOLEDs	white organic light emitting diode – weiße, organische Leuchtdiode

Literaturverzeichnis

- [1] B. Tieke, Makromolekulare Chemie: Eine Einführung, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [2] R. P. Gieler, Kunststoffe für den Bautenschutz und die Betoninstandsetzung: Der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser Verlag, Basel **2006**.
- [3] M. Bonnet, Kunststofftechnik: Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele, Springer Fachmedien, Wiesbaden **2014**.
- [4] H. Domininghaus, Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen, Springer, Berlin, Heidelberg **2012**.
- [5] C. Goodyear, Charles guodyear, Google Patents **1844**,
(<http://www.google.com/patents/US3633>, zuletzt geprüft am 09.04.2014).
- [6] J. Steen, W. J. Aben, K. E. D. Wapenaar, *Polym. Eng. Sci.* **1993**, 33, 183.
- [7] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 207.
- [8] J. Hyatt, Improvement in treating and molding pyroxyline, Google Patents **1870**,
(<http://www.google.com/patents/US105338>, zuletzt geprüft am 09.04.2014).
- [9] M. Barash, *J. Soc. Chem. Ind.* **1929**, 48, T265-T280.
- [10] L. Baekeland, Composite cardboard, Google Patents **1912**,
(<https://www.google.com/patents/US1019406>, zuletzt geprüft am 09.04.2014).
- [11] D. Braun, G. Collin, *Chem. unserer Zeit* **2010**, 44, 190.
- [12] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162.
- [13] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 289.
- [14] E. Winkler, H. Pielartzik, A. Schneller, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, 244, 161.
- [15] H.-K. Roth, M. Schrödner, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2003**, 34, 254.
- [16] A. Göthlich, S. Koltzenburg, G. Schornick, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39, 262.
- [17] U. Scherf, S. Adamczyk, A. Gutacker, N. Koenen, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1059.

-
- [18] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868.
- [19] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- [20] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013.
- [21] A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 681.
- [22] R. Capelli, M. Muccini, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 496.
- [23] D. Kumar, R. C. Sharma, *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 1053.
- [24] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase, D. E. Vogel, S. D. Theiss, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4413.
- [25] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, 428, 911.
- [26] R. Gaudiana, C. Brabec, *Nat. Photon* **2008**, 2, 287.
- [27] D. Nilsson, T. Kugler, P.-O. Svensson, M. Berggren, *Sens. Actuators, B* **2002**, 86, 193.
- [28] M. Berggren, D. Nilsson, N. D. Robinson, *Nat. Mater* **2007**, 6, 3.
- [29] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2229.
- [30] A. Gutacker, S. Adamczyk, A. Helfer, L. E. Garner, R. C. Evans, S. M. Fonseca, M. Knaapila, G. C. Bazan, H. D. Burrows, U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1423.
- [31] C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, M. G. Kane, I. G. Hill, M. S. Hammond, J. Campi, B. K. Greening, J. Francl, J. West, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1088.
- [32] M. L. Chabinyk, A. Salleo, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4509.
- [33] A. Facchetti, T. J. Marks (Eds.), *Transparent electronics: From synthesis to applications*, Wiley, Chichester **2010**.
- [34] L. Zhao, H. Luo, P. Mei, J. A. Brug, F. Gomez-Pancorbo, E. Holland, W. Jackson, M. Jam, A. Jeans, J. Maltabes, C. M. Perlov, M. Smith, S. W. Trovinger, R. E. Elder, C. P.
-

-
- Taussig, R. Garcia, M. Almanza-Workman, H.-J. Kim, O. Kwon, Novel Method for Fabricating Flexible Organic Light Emitting Diode (AMOLED) Displays, **2011**, Pressemitteilung, (<http://www.hpl.hp.com/techreports/2011/HPL-2011-152.html>, zuletzt geprüft am 23.02.2014).
- [35] C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf, Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
- [36] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1323.
- [37] G. Gu, V. Bulović, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2606.
- [38] J. K. Borchardt, *Mater. Today* **2004**, 7, 42.
- [39] Y. Sun, J. A. Rogers, Inorganic Semiconductors for Flexible Electronics **2007**, (http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/adma.200602223/asset/1897_ftp.pdf?v=1&t=h6epg9pk&s=dfa5aff6f1322bf0a16240173c65d6a4b651960, zuletzt geprüft am 09.04.2014).
- [40] Jin Jang, *Mater. Today* **2006**, 9, 46.
- [41] Samsung_Presseinformation_OLED S9C_1.pdf **2013**, (http://de.samsung.com/webdownloads/pressedownloads/Samsung_Presseinformation_OLED%20S9C_1.pdf, zuletzt geprüft am 09.04.2014).
- [42] B. Geffroy, P. Le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, 55, 572.
- [43] F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93, 394.
- [44] P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**.
- [45] C. R. McNeill, N. C. Greenham, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3840.
- [46] M. Kuik, G.-J. A. H. Wetzelaer, H. T. Nicolai, N. I. Craciun, D. M. de Leeuw, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 512.
- [47] X. Yang, G. Zhou, W.-Y. Wong, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1760.
- [48] C. J. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83, 273.
- [49] F. C. Krebs, *Processing and Preparation of Polymer and Organic Solar Cells* **2009**, 93, 465.
-

-
- [50] S. Tasch, E. J. W. List, C. Hochfilzer, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, uuml, K. llen, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 4479.
- [51] F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J* **2010**, 16, 9366.
- [52] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl* **2011**, 19, 84.
- [53] K. Hong, J.-L. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **2011**, 7, 77.
- [54] F. Zhang, E. Perzon, X. Wang, W. Mammo, M. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 745.
- [55] B. Giesecking, B. Jäck, E. Preis, S. Jung, M. Forster, U. Scherf, C. Deibel, V. Dyakonov, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 12, 1477.
- [56] T. M. Clarke, J. R. Durrant, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6736.
- [57] V. I. Arkhipov, P. Heremans, H. Bässler, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 4605.
- [58] M. Hallermann, S. Haneder, E. Da Como, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, -.
- [59] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 36402.
- [60] M. Svensson, F. Zhang, S. Veenstra, W. Verhees, J. Hummelen, J. Kroon, O. Inganäs, M. Andersson, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 988.
- [61] D. Carsten, D. Vladimir, *Rep. Prog. Phys.* **2010**, 73, 96401.
- [62] M. M. Wienk, M. P. Struijk, R. A. J. Janssen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 422, 488.
- [63] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, 40, 1981.
- [64] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
- [65] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, D. E. Markov, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1551.
- [66] T. Offermans, P. A. van Hal, S. C. J. Meskers, M. M. Koetse, R. A. J. Janssen, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 45213.
- [67] A. Ruseckas, P. E. Shaw, I. D. W. Samuel, *Dalton Trans.* **2009**.
-

-
- [68] B. P. Rand, D. P. Burk, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 115327.
- [69] C. Guo, Y.-H. Lin, M. D. Witman, K. A. Smith, C. Wang, A. Hexemer, J. Strzalka, E. D. Gomez, R. Verduzco, *Nano Lett.* **2013**, 13, 2957.
- [70] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3839.
- [71] C. R. McNeill, J. J. M. Halls, R. Wilson, G. L. Whiting, S. Berkebile, M. G. Ramsey, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2309.
- [72] B. A. Collins, J. R. Tumbleston, H. Ade, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 3135.
- [73] P. Goldberg-Oppenheimer, D. Kabra, S. Vignolini, S. Hüttner, M. Sommer, K. Neumann, M. Thelakkat, U. Steiner, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1063.
- [74] K. Maturová, S. S. van Bavel, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, M. Kemerink, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 261.
- [75] H. Snaith, N. Greenham, R. Friend, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1640.
- [76] J. Wang, C. Lu, T. Mizobe, M. Ueda, W.-C. Chen, T. Higashihara, *Macromolecules* **2013**, 46, 1783.
- [77] P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050.
- [78] Th.B. Singh, N. Marjanović, G.J. Matt, S. Günes, N.S. Sariciftci, A. Moutagne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwödiauer, S. Bauer, *Org. Electron.* **2005**, 6, 105.
- [79] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532.
- [80] J. Zaumseil, C. L. Donley, J.-S. Kim, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2708.
- [81] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, C. Mayr, *Phys. Status Solidi A* **2013**, 210, 44.
- [82] B. Geffroy, P. Le Roy, C. Prat, *Polym. Int.*, **2006**, 6, 572.
- [83] K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7662.
-

-
- [84] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7970.
- [85] G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 2.
- [86] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151.
- [87] M. Segal, M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest, Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 75211.
- [88] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature* **2009**, 459, 234.
- [89] K. Zilberberg, A. Behrendt, M. Kraft, U. Scherf, T. Riedl, *Org. Electron.* **2013**, 3, 951.
- [90] M. Leclerc, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, 39, 2867.
- [91] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, 30, 7686.
- [92] P. Herguth, X. Jiang, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *Macromolecules* **2002**, 35, 6094.
- [93] F. Huang, L. Hou, H. Wu, X. Wang, H. Shen, W. Cao, W. Yang, Y. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9845.
- [94] H.-G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, *Macromol. Symp.* **2000**, 1, 139.
- [95] A. L. Kanibolotsky, R. Berridge, P. J. Skabara, I. F. Perepichka, D. D. C. Bradley, M. Koeberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13695.
- [96] S. Gambino, S. G. Stevenson, K. A. Knights, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 317.
- [97] Y. Jiang, Y.-X. Lu, Y.-X. Cui, Q.-F. Zhou, Y. Ma, J. Pei, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4539.
- [98] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819.
- [99] D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1857.
- [100] Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1998**, 36, 1685.
- [101] B. Voit, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, 43, 2679.
- [102] J.-L. Wang, Z.-M. Tang, Q. Xiao, Y. Ma, J. Pei, *Org. Lett.* **2009**, 11, 863.
-

-
- [103] H. Zhou, X. Zhao, T. Huang, R. Lu, H. Zhang, X. Qi, P. Xue, X. Liu, X. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 1600.
- [104] T.-A. Liu, C. Prabhakar, J.-Y. Yu, C.-h. Chen, H.-H. Huang, J.-S. Yang, *Macromolecules* **2012**, 45, 4529.
- [105] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5355.
- [106] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 570.
- [107] R. Yang, R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, Y. Cao, *Macromolecules* **2004**, 38, 244.
- [108] H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1235.
- [109] O. Inganäs, M. Svensson, F. Zhang, A. Gadisa, N. K. Persson, X. Wang, M. R. Andersson, *Appl. Phys. A* **2004**, 79, 31.
- [110] Q. Zhou, Q. Hou, L. Zheng, X. Deng, G. Yu, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1653.
- [111] H. A. M. V. J. A. J. M. a. M. E. W. van Mullekom, *Chem. Eur. J* **1998**.
- [112] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1761.
- [113] P. Blanchard, H. Brisset, A. Riou, R. Hierle, J. Roncali, *New J. Chem.* **1998**, 22, 547.
- [114] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1853.
- [115] E. J. W. List, C. Creely, G. Leising, N. Schulte, A. D. Schlüter, U. Scherf, K. Müllen, W. Graupner, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 132.
- [116] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9679.
- [117] U. Scherf, E. List, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 477.
- [118] I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1202.
- [119] R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17542.
- [120] R. H. Lohwasser, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2011**.
- [121] S. Huettner, J. M. Hodgkiss, M. Sommer, R. H. Friend, U. Steiner, M. Thelakkat, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 10070.
-

-
- [122] X. Liu, S. Huettner, Z. Rong, M. Sommer, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 669.
- [123] J. Y. Park, N. Koenen, M. Forster, R. Ponnampati, U. Scherf, R. Advincula, *Macromolecules* **2008**, 41, 6169.
- [124] L. Zhai, R. McCullough, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 901.
- [125] A. Gutacker, N. Koenen, U. Scherf, S. Adamczyk, J. Pina, S. M. Fonseca, A. J. M. Valente, R. C. Evans, J. de Seixas Melo, H. D. Burrows, M. Knaapila, *Polymer* **2010**, 51, 1898.
- [126] C. Scharsich, R. H. Lohwasser, M. Sommer, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Thelakkat, D. Neher, A. Köhler, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2012**, 50, 442.
- [127] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 1091.
- [128] A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. Stevenson, J. J. M. Halls, M. Inbasekaran, E. P. Woo, D. Richards, R. H. Friend, *Macromolecules* **2001**, 34, 6005.
- [129] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- [130] Y. Liang, H. Wang, S. Yuan, Y. Lee, L. Gan, L. Yu, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2183.
- [131] A. Britze, V. Möllmann, G. Grundmeier, H. Luftmann, D. Kuckling, *Macromol. Chem. Phys* **2011**, 212, 679.
- [132] R. C. Mulherin, S. Jung, S. Huettner, K. Johnson, P. Kohn, M. Sommer, S. Allard, U. Scherf, N. C. Greenham, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4846.
- [133] I. Botiz, R. D. Schaller, R. Verduzco, S. B. Darling, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 9260.
- [134] J. Wang, T. Higashihara, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5518.
- [135] L. Bu, Y. Qu, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2009**, 42, 1580.
- [136] R. G. E. Kimber, A. B. Walker, G. E. Schröder-Turk, D. J. Cleaver, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 844.
- [137] K. Johnson, Y.-S. Huang, S. Huettner, M. Sommer, M. Brinkmann, R. Mulherin, D. Niedzialek, D. Beljonne, J. Clark, W. T. S. Huck, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5074.
- [138] Y.-H. Lin, K. A. Smith, C. N. Kempf, R. Verduzco, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 229.
- [139] N. E. Voicu, S. Ludwigs, U. Steiner, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3022.
-

-
- [140] A. Gutacker, C.-Y. Lin, L. Ying, T.-Q. Nguyen, U. Scherf, G. C. Bazan, *Macromolecules* **2012**, 45, 4441.
- [141] U. Scherf, A. Gutacker, N. Koenen, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1086.
- [142] M. Kumada, *Pure & Appl. Chem.* **1980**, 52, 669.
- [143] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3347.
- [144] V. P. Baillargeon, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 452.
- [145] J. H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I. D. Hills, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13662.
- [146] B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev* **2011**, 111, 1493.
- [147] T. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 583.
- [148] T. Kinzel, Y. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14073.
- [149] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4704.
- [150] S. K. Weber, F. Galbrecht, U. Scherf, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4039.
- [151] M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 667.
- [152] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2004**.
- [153] R. Tkachov, V. Senkovskyy, H. Komber, J.-U. Sommer, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7803.
- [154] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93.
- [155] J.-M. Koenen, S. Jung, A. Patra, A. Helfer, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 681.
- [156] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, 34, 4324.
- [157] L. Zhai, R. L. Pilston, K. L. Zaiger, K. K. Stokes, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2002**, 36, 61.
- [158] M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, 38, 8649.
-

-
- [159] B. K. Kuila, K. Park, L. Dai, *Macromolecules* **2010**, 43, 6699.
- [160] K. Palaniappan, N. Hundt, P. Sista, H. Nguyen, J. Hao, M. P. Bhatt, Y.-Y. Han, E. A. Schmiedel, E. E. Sheina, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem* **2011**.
- [161] H.-G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, *Macromol. Symp.* **2000**, 154, 139.
- [162] C. R. McNeill, A. Abrusci, J. Zaumseil, R. Wilson, M. J. McKiernan, J. H. Burroughes, J. M. Halls, N. C. Greenham, R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 193506-3.
- [163] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2133.
- [164] M. Schubert, E. Preis, J. C. Blakesley, P. Pingel, U. Scherf, D. Neher, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 24203.
- [165] C. R. McNeill, A. Abrusci, J. Zaumseil, R. Wilson, M. J. McKiernan, J. H. Burroughes, J. M. Halls, N. C. Greenham, R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, -.
- [166] K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 629.
- [167] Q. Hou, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, R. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2004**, 37, 6299.
- [168] J.-H. Li, Y. Liang, D.-P. Wang, W.-J. Liu, Y.-X. Xie, D.-L. Yin, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2832.
- [169] E. P. Woo, M. Inbasekaran, W. Shiang, G. R. Roof, 2,7-Aryl-9-substituted Fluorenes and 9-Substituted Fluorene Oligomers and Polymers, C08G 61/10, C07C 25/00, C09K 11/06 **1996**.
- [170] R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 801.
- [171] S. Ellinger, U. Ziener, U. Thewalt, K. Landfester, M. Moeller, *Chem. Mater.* **2007**, 5, 1070.
- [172] M. Giannerini, V. Hornillos, C. Vila, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**.
- [173] J. Li, Z. Bo, *Macromolecules* **2004**, 37, 2013.
- [174] X.-Y. Cao, X.-H. Zhou, H. Zi, J. Pei, *Macromolecules* **2004**, 37, 8874.
-

-
- [175] H. Tsuji, Y. Ota, S. Furukawa, C. Mitsui, Y. Sato, E. Nakamura, *Asian J. Org. Chem.* **2012**, 1, 34.
- [176] M. Moreno Oliva, J. Casado, J. T. López Navarrete, R. Berridge, P. J. Skabara, A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4026.
- [177] J. Pina, J. S. Seixas de Melo, J.-M. Koenen, S. Jung, U. Scherf, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 3718.
- [178] J.-S. Yang, H.-H. Huang, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, *Org. Lett.* **2009**, 21, 4942.
- [179] L. Wang, Y. Jiang, J. Luo, Y. Zhou, J. Zhou, J. Wang, J. Pei, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4854.
- [180] J.-L. Wang, C. Zhong, Z.-M. Tang, H. Wu, Y. Ma, Y. Cao, J. Pei, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 105.
- [181] J.-M. Koenen, *Hyperverzweigte Polyfluorene 2011*, Wuppertal, Univ., Diss., **2012**.
- [182] Y. Wu, X. Hao, J. Wu, J. Jin, X. Ba, *Macromolecules* **2010**, 43, 731.
- [183] M. Schulz, J. U. Sommer, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 7102.
- [184] D. Yan, C. Gao, H. Frey, *Hyperbranched polymers: Synthesis, properties, and applications*, Wiley, Hoboken, N.J **2011**.
- [185] M. Verswyvel, P. Verstappen, L. de Cremer, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Polym. Chem.* **2011**, 49, 5339.
- [186] A. E. Javier, S. R. Varshney, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2010**, 43, 3233.
- [187] R. Verduzco, I. Botiz, D. L. Pickel, S. M. Kilbey, K. Hong, E. Dimasi, S. B. Darling, *Macromolecules* **2011**, 44, 530.
- [188] M. Sommer, H. Komber, S. Huettner, R. Mulherin, P. Kohn, N. C. Greenham, W. T. S. Huck, *Macromolecules* **2012**, 45, 4142.
- [189] C. R. McNeill, A. Abrusci, I. Hwang, M. A. Ruderer, P. Müller-Buschbaum, N. C. Greenham, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3103.
- [190] C. Groves, R. A. Marsh, N. C. Greenham, *J. Chem. Phys.* **2008**, 11, 129.
- [191] Z.-M. Tang, T. Lei, J.-L. Wang, Y. Ma, J. Pei, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3644.
- [192] M. Ranger, M. Leclerc, *Chem. Commun.* **1997**, 17, 1597.
-

- [193] Q. Yan, K. Yue, C. Yu, D. Zhao, *Macromolecules* **2010**, 43, 8479.
- [194] A. Iraqi, J. A. Crayston, J. C. Walton, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 31.
- [195] P. Bauerle, F. Pfau, H. Schlupp, F. Wurthner, K.-U. Gaudl, M. B. Caro, P. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 3, 489.
- [196] N. Banerji, E. Gagnon, P.-Y. Morgantini, S. Valouch, A. R. Mohebbi, J.-H. Seo, M. Lecer, A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 11456.
- [197] S. Ellinger, U. Ziener, U. Thewalt, K. Landfester, M. Möller, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1070.
- [198] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508.
- [199] X. Xu, B. Han, J. Chen, J. Peng, H. Wu, Y. Cao, *Macromolecules* **2011**, 44, 4204.
- [200] J.-K. Lee, H. H. Fong, A. A. Zakhidov, G. E. McCluskey, P. G. Taylor, M. Santiago-Berrios, H. D. Abruña, A. B. Holmes, G. G. Malliaras, C. K. Ober, *Macromolecules* **2010**, 43, 1195.
- [201] P. Kohn, S. Huettner, H. Komber, V. Senkovskyy, R. Tkachov, A. Kiriya, R. H. Friend, U. Steiner, W. T. S. Huck, J.-U. Sommer, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4790.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturen einiger Kunststoffe. ^[1]	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung unterschiedlicher Polymervernetzungsmuster: a) Duroplast; b) Thermoplast; c) verknäultes Elastomer; d) gestrecktes Elastomer. ^[1]	1
Abbildung 3: Ausschnitt aus einer Polyacetylenkette (5).....	2
Abbildung 4: Vereinfachtes Molekülorbital-Schema zum Zustandekommen einer HOMO-LUMO-Energielücke, hier für eine einzelne π - π -Bindung dargestellt.	3
Abbildung 5: Schematische Darstellung einer BHJ-Solarzelle. ^[36,45]	6
Abbildung 6: Senkrecht zum Substrat orientierte, durchgehende Mikrodomänen in einer organischen Solarzelle. ^[44,73]	7
Abbildung 7: C ₆₀ -PCBM (6) und C ₇₀ -PCBM (7), zwei Elektronen-Akzeptoren. ^[18]	7
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Exziton-Bildung und des Exziton-Zerfalls in einer OLED. ^[45,65,81]	8
Abbildung 9: Struktur des Triplett-Emitters Tris(2-phenylpyridin)iridium(III) (Irppy) ₃ (8).	9
Abbildung 10: Poly[9,9-(dialkyl)fluoren] (9) und Poly(9,9-dialkylfluoren) mit in die Hauptkette eingebauten 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheiten (10).....	10
Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Dendrimers der 4. Generation mit 24 Endgruppen (X). Die Nummer der Generation steigt in der Reihenfolge blau, rot, grün, schwarz. ^[98]	11
Abbildung 12: Darstellung eines hyperverzweigten Polymers auf der Basis eines A ₂ B- Monomers. ^[100]	12
Abbildung 13: Aromatische (links) und quinoide (rechts) Resonanzstrukturen von Polythiophen (11), Poly(<i>p</i> -phenylen) (12) und Poly(<i>p</i> -phenylenvinyl) (13). ^[18]	13
Abbildung 14: Verkleinerung der Bandlücke durch den Aufbau einer alternierenden Donor-Akzeptor-Struktur. ^[18]	14

Abbildung 15: Beispiele von Donor- (obere Reihe) und Akzeptor-Bausteinen (untere Reihe). ^[18]	14
Abbildung 16: Polythiophen (11) mit $E_g = 2,0$ eV und Poly(terthiophen) (19) mit $E_g = 1,1$ eV. ^[18]	15
Abbildung 17: Poly(9,9-dialkylfluoren) (9) und head-to-tail verknüpftes, regioreguläres Poly(3-alkylthiophen) (20)......	15
Abbildung 18: Festkörpermorphologie von flexiblen, vollständig amorphen Diblockcopolymeren in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Blöcke. ^[136]	18
Abbildung 19: Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21).	19
Abbildung 20: Poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (22) und dessen gewünschte Endgruppen 4-(2-thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (23) sowie [4-Phenyl-2-pyridin-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)] (24)......	20
Abbildung 21: Poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (22) und Poly(3-hexylthiophen) (25) und Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (26) als polymere Endgruppen.....	20
Abbildung 22: Schematische Darstellung des Übergangsmetall-Katalysezyklus. ^[18,152] 21	
Abbildung 23: A) Vergrößerte Oberfläche eines Films aus 25 , die Ausbildung der faserartigen Überstruktur ist zu erkennen. B) Schematische Darstellung der Anordnung der Polymerketten auf molekularer Ebene mit angedeutetem π -Stacking. ^[124,132,147]	22
Abbildung 24: Bildung der Grignard-Intermediate bei der GRIM am Beispiel eines 2,5-Dibrom-3-alkylthiophens (27). ^[119,153]	23
Abbildung 25: Mechanismus der nickelkatalysierten Kumada-Kreuzkupplung am Beispiel der GRIM-Variante. ^[119,153]	24
Abbildung 26: Syntheschema zur Gewinnung von 25 und 26 . a) Nach McCullough: 1.: THF, 0,97 mol% <i>t</i> -BuMgCl, 80 °C, 2 h; 2.: Ni(dppp)Cl ₂ , 30 min., HCl. b) THF, 0,97 mol% <i>t</i> -BuMgCl, RT, 24 h; 2.: Ni(dppp)Cl ₂ , 30 Min, HCl.	25
Abbildung 27: Syntheseroute zur Darstellung von 31 und 32 . a) DMF, NBS. b) 1.: Hexan, THF, <i>n</i> -BuLi, THF.	26

Abbildung 28: Struktur einiger alternierender Donor-Akzeptor-Copolymere mit Alkylfluoren als Donorkomponente. ^[18,162]	27
Abbildung 29: Gewinnung von 39 über eine achtstufige Syntheseroute. a) Br ₂ , HBr. b) THF, 2-Alk ₃ Sn-Thiophen, Pd(PPh ₃) ₄ . c) THF, TMP, <i>n</i> -BuLi, Bu ₃ SnCl. d) DCM, PPh ₃ , I ₂ , Imidazol. e) DMSO, NaOH, (PhCH ₂)(C ₂ H ₅) ₃ NCl. f) THF, Pd(PPh ₃) ₄	29
Abbildung 30: Synthese von 39 angelehnt an Feringa <i>et al.</i> ^[151,172] a) THF, TMP, <i>n</i> -BuLi. b) Toluol, Pd[P(<i>t</i> -Bu ₃)] ₂	30
Abbildung 31: Truxen (48) und 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (49). Eine Fluoreneinheit von 48 ist blau hervorgehoben.....	31
Abbildung 32: Suzuki-Kreuzkupplung von 51 und 53 zu 52 . a) Toluol, KOH, Pd(PPh ₃) ₄	33
Abbildung 33: Synthese des Boronsäureesterderivats 51 mit den Nebenprodukten 50 und 55 . a) Dioxan, CH ₃ CO ₂ K, PdCl ₂ (dppf).	34
Abbildung 34: Polykondensationen zur Generierung von 58 und 59 . a) THF, COD, bpy, Ni(COD). b) Toluol, COD, bpy, Ni(COD).	35
Abbildung 35: Synthese von 21 . a) THF, Pd(PPh ₃) ₄	37
Abbildung 36: AFM-Aufnahmen (height und phase mode) der Oberflächen von Polymerfilmen, formuliert aus Chlorbenzol. A, B) Polymermischung mit Diblockcopolymer (21 , 25 und 39) mit feinausgebildeten Mikrofilamenten. C, D) Homopolymermischung (25 und 39) mit wesentlich größeren Domänen. ^[132]	39
Abbildung 37: Synthese von 21 nach Feringa ^[151,172] a) THF, TMP, <i>n</i> -BuLi. b) Toluol, Pd[P(<i>t</i> -Bu ₃)] ₂	40
Abbildung 38: Grafting-to-Methoden zur Herstellung von 61 . a) Toluol, KOH, Pd(PPh ₃) ₄	42
Abbildung 39: Synthese von 61 und 62 über eine Yamamoto-Reaktion. a) Toluol, COD, bpy, Ni(COD).	43
Abbildung 40: Syntheseroute zur Darstellung von 31 und 32 . a) Hexan, THF, <i>n</i> -BuLi, THF. b) DMF, NBS.....	44
Abbildung 41: ¹ H-NMR-Spektren und 30	45

Abbildung 42: Synthese von 41 und 57 . a) Br ₂ , HBr. b) THF, 2-Bu ₃ Sn-Thiophen, Pd(PPh ₃) ₄ . c) DMF, NBS. d) THF, TMP, <i>n</i> -BuLi, Bu ₃ SnCl.....	46
Abbildung 43: ¹ H-NMR-Spektren von 23 (oben), 57 (mittig) und 41 (unten). Die Vergrößerungen zeigen jeweils den aromatischen Bereich, die Aufspaltung der Signale von 57 und 41 gegenüber 23 ist gut zu erkennen.....	48
Abbildung 44: Synthese von 41 . a) DCM, PPh ₃ , I ₂ , Imidazol. b) DMSO, NaOH, (PhCH ₂)(C ₂ H ₅) ₃ NCl. c) THF, Pd(PPh ₃) ₄	49
Abbildung 45: Stannylierung von 46 . a) THF, TMP, <i>n</i> -BuLi, Bu ₃ SnCl.....	51
Abbildung 46: ¹ H-NMR-Spektren von 46 (oben) und 47 (unten). Butylhydroxytoluol (BHT) war dem in der Reaktion verwendeten THF als Stabilisator zugesetzt.....	52
Abbildung 47: Miyaura-Borolierung von 49 zu 51 . a) Dioxan, CH ₃ CO ₂ K, PdCl ₂ (dppf)..	53
Abbildung 48: ¹ H-NMR-Spektren von 49 (oben) und 51 (unten). Die Vergrößerung verdeutlicht die Aufspaltung der Signale bei 51 gegenüber dem Edukt 49	54
Abbildung 49: Syntheschema zur Darstellung von 25 . a) Nach McCullough: 1.: THF, 0,97 mol% <i>t</i> -BuMgCl, 80 °C, 2 h; 2.: Ni(dppp)Cl ₂ , 30 min., HCl. b) THF, 0,97 mol% <i>t</i> -BuMgCl, RT, 24 h; 2.: Ni(dppp)Cl ₂ , 30 Min, HCl.....	55
Abbildung 50: ¹ H-NMR von 25 . Die Vergrößerungen zeigen die charakteristischen Peaks des endständigen Wasserstoffatoms des Polymerrückgrats sowie der α-Wasserstoffatome der Seitenketten der terminalen Thiophenringe.....	57
Abbildung 51: Syntheschema zur Herstellung von Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (26). a) THF, 0,97 mol% <i>t</i> -BuMgCl, RT, 24 h; 2.: Ni(dppp)Cl ₂ , 30 Min, HCl.....	58
Abbildung 52: ¹ H-NMR-Spektrum von 26	59
Abbildung 53: UV-Vis- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie, angeregt bei 254 nm) von 25 und 26 in Chloroform. Schwarz: 25 , M _n = 11300 g/mol (GPC). Grün: 25 , M _n = 4500 g/mol (GPC). Rot: 26 , M _n = 4600 g/mol (GPC) (* – doppelte Anregungswellenlänge).....	59
Abbildung 54: Gewinnung von 39 über eine Stille-Kreuzkupplung. a) THF, Pd(PPh ₃) ₄ .	60
Abbildung 55: ¹ H-NMR-Spektrum des über eine Stille-Kreuzkupplung hergestellten 39 . Die Vergrößerung zeigt die von den Wasserstoffatomen 3 und 16 erzeugte Signalgruppe,	

wobei das schwächere Signal bei etwa 8,10 ppm von endständigen Thienylgruppen erzeugt wird.....	61
Abbildung 56: Synthese von 39 über eine Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung, angelehnt an Feringa. ^[151,172] a) THF, TMP, <i>n</i> -BuLi. b) Toluol, Pd[P(<i>t</i> -Bu ₃)] ₂	61
Abbildung 57: ¹ H-NMR der DCM-Fraktion von 39 der Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung. Die Vergrößerung zeigt den aromatischen Bereich des Spektrums, das obere Spektrum stammt von dem Polymer aus der Feringa-Variante während zum Vergleich derselbe Bereich aus dem Spektrum des über die Stille-Kreuzkupplung erhaltenen Polymers abgebildet ist.....	62
Abbildung 58: UV-Vis- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie, angeregt bei 260 nm) der Dichlormethanfraktionen von 39 in Chloroform. Schwarz: 39 über Stille-Kreuzkupplung. Grün: 39 über Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung.	63
Abbildung 59: Synthese von 58 . a) THF, COD, bpy, Ni(COD).....	64
Abbildung 60: ¹ H-NMR-Spektrum der Chloroformfraktion von 58	65
Abbildung 61: UV-Vis- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie, angeregt bei 260 nm) der Chloroformfraktion von 58 in Chloroform (* – doppelte Anregungswellenlänge).	65
Abbildung 62: Polykondensation zur Synthese von 59 . a) Toluol, COD, bpy, Ni(COD)...	66
Abbildung 63: ¹ H-NMR-Spektrum von 59	67
Abbildung 64: Oben: UV-Vis- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien, angeregt bei 260 nm) von 59 (schwarz) und 58 (grün) in Chloroform. Unten: Fluoreszenz-Anregungsspektren von 59 in CHCl ₃ (schwarz) und Methylcyclohexan (grün). Detektion bei 389 nm (schwarze, durchgezogene Linie), 623 nm (schwarze, gestrichelte Linie), 382 nm (grüne, durchgezogene Linie) bzw. 575 nm (grüne, gestrichelte Linie) (* – Detektions- bzw. doppelte oder dreifache Detektionswellenlänge).	68
Abbildung 65: Suzuki-Kreuzkupplung von 51 und 53 zu 52 . a) Toluol, KOH, Pd(PPh ₃) ₄	69

Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum von 52 , der Ausschnitt links stammt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Iridiumkomplexes 53 .	70
Abbildung 67: Optische Spektren der Ethylacetatfraktion von 52 . Oben: UV-Vis- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien, angeregt bei 254 nm (schwarz, rot) bzw. 260 nm (blau) und 381 nm (grün)) von 52 (schwarz), 58 (türkis) und 53 (grün) in Chloroform sowie 52 in Methylcyclohexan (rot). Unten: Anregungsspektren von 52 in CHCl_3 , detektiert bei 385 nm (schwarz) und 768 nm (grün) sowie in Methylcyclohexan, detektiert bei 368 nm (türkis) (* – doppelte Anregungswellenlänge).	71
Abbildung 68: Synthese von 21 . a) THF, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.	72
Abbildung 69: ^1H -NMR-Spektrum der Produktmischung der Stille-Kreuzkupplungsvariante.	74
Abbildung 70: Optische Spektren des Reaktionsgemisches der Stille-Kreuzkupplung. Oben: Absorptionsspektren unterschiedlicher Mischungen der Homopolymere 25 und 39 in THF. Unten: UV-Vis-Spektrum (durchgezogene Linie) sowie Emissionsspektren (gestrichelte Linien) des Reaktionsgemisches in THF, angeregt bei 260 nm (türkis), 385 nm (grün) und 475 nm (rot).	75
Abbildung 71: Synthese von 21 über eine Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung. a) THF, TMP, <i>n</i> -BuLi. b) Toluol, $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu}_3)]_2$.	75
Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektrum des Produktes der Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung.	77
Abbildung 73: Absorptions- (durchgezogene Linie) sowie Emissionsspektren (gestrichelte Linien) des Reaktionsproduktes der Lithiumaryl-Bromaryl-Kreuzkupplung in CHCl_3 . Anregung bei 254 nm (türkis), 374 nm (grün) und 450 nm (rot).	77
Abbildung 74: Grafting-to-Methoden zur Herstellung von 61 . a) Toluol, KOH, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.	78
Abbildung 75: ^1H -NMR-Spektren des über die Suzuki-Kreuzkupplungen synthetisierten 61 . (Oben: Konventionelle Variante nach GPC-Reinigung. Unten: Mikrowellenbasierte Methode.) Die Vergrößerungen zeigen den aromatischen Bereich mit den Signalen des Truxenkerns.	80

Abbildung 76: Optische Spektren von 61 , gewonnen über Suzuki-Kreuzkupplungsvarianten. Oben: Absorptionsspektren unterschiedlicher Mischungen der Homopolymere 25 und 58 in CHCl ₃ . Unten: UV-Vis-Spektren (durchgezogene Linien) sowie Emissionsspektren (gestrichelte Linien, Anregung bei 254 nm) von 61 , hergestellt über die konventionelle Methode (schwarz) oder über die mikrowellenbasierte Variante (türkis) sowie zum Vergleich von 25 (rot) und 58 (grün), alle gemessen in CHCl ₃ (* – Doppelte Anregungswellenlänge).	81
Abbildung 77: Synthese von 61 und 62 über eine Yamamoto-Route. a) Toluol, COD, bpy, Ni(COD).....	81
Abbildung 78: Optische Spektren von 61 in CHCl ₃ , gewonnen über eine Yamamoto-Kupplung. UV-Vis-Spektren (durchgezogene Linien) sowie Emissionsspektrum (gestrichelte Linien, Anregung bei 254 nm) von 61 (schwarz) sowie zum Vergleich von 25 (rot) und 58 (grün), alle gemessen in CHCl ₃ (* – doppelte Anregungswellenlänge)...	82
Abbildung 79: Synthese von 3-6-Bromhexylthiophen (35).	88
Abbildung 80: 3-6-Bromhexylthiophen (35).....	88
Abbildung 81: Darstellung von 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (31).....	89
Abbildung 82: 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (35).	90
Abbildung 83: Synthese von 2,5-Dibromhexylthiophen (30).....	90
Abbildung 84: 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (30).....	91
Abbildung 85: Synthese von 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (40).....	91
Abbildung 86: 4,7-Dibrom-2,1,3-Benzothisidiazol (40).....	92
Abbildung 87: Darstellung von 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (23).	92
Abbildung 88: 4,7-Di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (23).....	93
Abbildung 89: Synthese von 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (57).....	93
Abbildung 90: 4-(2-Bromthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (57).	94

Abbildung 91: Darstellung von 4-(2-Tributylstannylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (41).....	94
Abbildung 92: 4-(2-Tributylstannylthiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (41).	95
Abbildung 93: Synthese von 1-Iod-2-octyldodecan (43).....	95
Abbildung 94: 1-Iod-2-octyldodecan (43).	96
Abbildung 95: Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren (45).	96
Abbildung 96: 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren (45).	97
Abbildung 97: Darstellung von 4-(Thiophen-2-yl)-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (46).	97
Abbildung 98: 4-[Thiophen-2-yl]-7-{5-[brom-9,9-bis-(2-octyldodecyl)fluoren-2-yl]}-5-thiophen-2-yl}-2,1,3-benzothiadiazol (46).....	98
Abbildung 99: Synthese von 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (47).	99
Abbildung 100: 4-{5-[7-Brom-9,9-bis-(octyldodecyl)fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (47).....	100
Abbildung 101: Darstellung von 3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (51).....	101
Abbildung 102: 3-Brom-8,13-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (51).....	102
Abbildung 103: Allgemeines Syntheschema für die Gewinnung der Polythiophene.	102
Abbildung 104: Darstellung von Poly(3-hexylthiophen) (25).....	103
Abbildung 105: Poly(3-hexylthiophen) (25).....	103
Abbildung 106: Synthese von Poly(3-hexylthiophen) (25).....	104
Abbildung 107: Poly(3-hexylthiophen) (25).....	105
Abbildung 108: Synthese von Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (26).	105

Abbildung 109: Poly(3-6-bromhexylthiophen) (26).....	106
Abbildung 110: Polykondensation zu Poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39).....	107
Abbildung 111: Poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39).....	108
Abbildung 112: Synthese von Poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39).....	109
Abbildung 113: Poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (39).....	110
Abbildung 114: Polykondensation zu ω -Phenyl- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (58).....	110
Abbildung 115: ω -Phenyl- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (58)..	111
Abbildung 116: Synthese von ω -[4-(2-thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (59).....	112
Abbildung 117: ω -[4-(2-Thiophen-5-yl)-7-(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (59).....	113
Abbildung 118: Darstellung von ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (52).....	114
Abbildung 119: ω -[(2-Phenylpyridin-4'-yl)-bis-(2-phenylpyridin)iridium(III)]- <i>hb</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (52).....	115
Abbildung 120: Darstellung von Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21).....	116
Abbildung 121: Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21).....	117
Abbildung 122: Polykondensation zu Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21).....	118

Abbildung 123: Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly{[9,9- <i>bis</i> -(2-octyldodecyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[4,7-di(thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-5',5''-diyl} (21).....	119
Abbildung 124: Synthese von Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61).	120
Abbildung 125: Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61).	121
Abbildung 126: Darstellung von Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61).	122
Abbildung 127: Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61).	123
Abbildung 128: Polykondensation zu Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61),.....	124
Abbildung 129: Poly(3-hexylthiophen)- <i>b</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (61).	125
Abbildung 130: Synthese von Poly[3-(6-bromhexylthiophen)- <i>b</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (62).....	126
Abbildung 131: Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen]- <i>b</i> -poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (62).	127

Danksagung

Vielen Personen möchte ich für die Unterstützung während der vergangenen dreieinhalb Jahre auf dem Wege dieser Dissertation danken, einige möchte ich besonders hervorheben.

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Ullrich Scherf für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das spannende und aktuelle Thema sowie seine fachliche und persönliche Unterstützung danken. Auch für die Möglichkeiten an zahlreichen Konferenzen und Treffen teilzunehmen sowie für die Ermöglichung meines Forschungsaufenthalts in Bologna danke ich ihm.

Prof. Dr. Michael Tausch danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Michael Forster und Dr. Sybille Allard danke ich für ihre Unterstützung bei allen möglichen Problemen während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe-Scherf und die Motivationshilfen. Dr. Sybille Allard danke ich vor allem für die Einbindung in das ONE-P-Projekt und die Mitnahme zu den Meetings sowie die Möglichkeit, hier die Ergebnisse der Arbeitsgruppe zu präsentieren.

Anke Helfer und Sylwia Adamczyk danke ich für die GPC-Messungen und ihren Rat bei Problemen. Besonders Anke Helfer möchte ich auch für die Lösung all der kleinen Probleme am Rande danken, ohne die „Helfer“-in wäre wohl manches nicht gelaufen. Ilka Polanz und Andreas Siebert danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Des Weiteren danke ich Jürgen Dönecke für die Messungen der GC-MS Proben.

Christian Widling, Julia Frey, Martin Fritsch aber vor allem Dr. Michael Forster danke ich für die unterstützenden Augenpaare bei der Korrektur.

Herzlichst danke ich der gesamten Scherf-Arbeitsgruppe für die Hilfsbereitschaft in allen Lebens- und Forschungslagen. Dies gilt den alten Mitgliedern wie Andrea Gutacker, Christof Kudla, Nils Koenen, Dietrich Breusov, Ana T. Marques und Ines Dumsch ebenso wie den aktuellen. Besonders bei den anderen „Bewohnern“ von U-10.18 und des guten alten „Diskolabors“ möchte ich mich für die Toleranz meiner Macken bedanken.

Tina Schottler, Daniel Dolfen, Nils Fröhlich, Martin Fritsch, Jan-Moritz Koenen, Kim-Julia Kass, Christian Widling, Eduard Preis, Sebastian Kowalski, Mario Kraft, Tina Keller und Anika Eckert möchte ich hier vor allem für die ganze Aufmunterung, Motivation, die Denkanstöße und alles andere danken, was mich aufgebaut und weitergebracht hat.

Meinen Eltern danke ich sehr für den Rückhalt und ihre stete Unterstützung, danke.

Ebenso danke ich meinen Freunden für ihr Verständnis und die Motivation während des Studiums. Meinem Bruder Dominik Jung danke ich für den Schalk im Nacken, dem Rest-Trio Matthias Pfeiffer und Heiko Wegener danke ich hier besonders für „die Helme“, Marc Bruckhaus für sein Vertrauen und die stete Diskussionsbereitschaft nach Feierabend.

Julia Frey gilt mein besonderer Dank. Für den persönlichen Rückhalt, die Hilfe in allen Lebenslagen und ihre Geduld. Ohne sie wäre diese Arbeit so nicht zustande gekommen. Danke, du bist die Beste!!!



Aus Gründen des Datenschutzes ist ein Lebenslauf nicht in der Online-Version dieser Arbeit enthalten.



Aus Gründen des Datenschutzes ist ein Lebenslauf nicht in der Online-Version dieser Arbeit enthalten.