

Konjugierte Polymere und Oligomere als
Materialien für Anwendungen in hybriden und
organischen Solarzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. Nat.)

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

von

Jinming Zhang

geb. in Tianjin, VR. China

Wuppertal, 2015

„Wenn der Rat gut ist, spielt es keine Rolle, wer ihn gegeben hat.“

Thomas Fuller

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20150518-113254-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20150518-113254-3>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2009 bis Februar 2012 in der Arbeitsgruppe für Funktionspolymere des Fachbereiches C-Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Frau Dr. Elisabeth Holder (ehemalige Junior Professorin von Bergische Universität Wuppertal) angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Tausch

2. Gutachter: Prof. Dr. Fabian Mohr

Eingereicht am 16.01.2015

Mündliche Prüfung am 20.04.2015

Abstract

This doctoral thesis deals with three subjects, namely the synthesis of nanocomposites based on polymers and PbS as counterparts, the development of a donor-acceptor polymer and the acquirement of a star-shaped dendrimer. All three materials show potential use in organic solar cells. Following, the summary of the three aforementioned subjects are presented.

In **chapter 2**, four copolymers **P1-P4** were synthesized by microwave-assisted Stille coupling reactions and characterized by means of NMR spectroscopy. A ligand exchange procedure between polymer **P2** and PbS nanocrystals led to the acquirement of **NC2**, which was investigated as donor component in a BHJ solar cell. The built device exhibited a PCE (power conversion efficiency) of only 0.02%. Additionally, five mixtures of **P2/PbS(wt%)/PC₆₁BM** were investigated in BHJ solar cell devices. The test trials showed a best PCE value of 0.34% for a device which active layer was composed of a mixture of **P2/PC₆₁BM** excluding PbS nanoparticles. Increasing the amount of PbS nanocrystals, the PCE of the BHJ solar cell devices was reduced. Based on the results of the BHJ solar cells comprising **NC2/PC₆₁BM** and **P2/PbS(wt%)/PC₆₁BM**, it can be supposed that nanocomposites consisting of **P2** and PbS nanocrystals influence negatively the PCE value, an aspect which should be further investigated in terms of exploring the cause of such a diminishment.

In the frame of **chapter 3**, the synthesis and characterization of an alternating donor-acceptor copolymer is described, namely poly[dithienol[3,2-b:2',3'-d]pyrrole]-*alt*-[2,2-dihexyl-2*H*-benzo[d]imidazole]. The polymer was tested as donor component in BHJ solar cell devices in combination to PC₇₁BM as the acceptor component. The best result was obtained by preparing a polymer/PC₇₁BM system where the mixing ratio of the two components in the active layer was 1:2 and an energy transformation efficiency of 0.18% could be measured. Strategies in order to improve the performance of the devices and optimize the morphology of the blends include the attachment of side chains influencing solubility issues, the increase of the molecular weight of the used polymer and the application of different solvent mixtures.

In **chapter 4**, a new star-shaped molecule was synthesized and characterized. The star-arm, which is composed of a donor-acceptor-donor unity and is known in literature, was obtained in good yields following a Suzuki coupling reaction. Subsequent mono-bromination of the arm was followed by a Sonogashira coupling reaction between the arm and 1,3,5-triethynylbenzene in order to end up with the star-shaped compound **S1**. Due to its poor shape ability in organic solar cells, **S1** could not be investigated in terms of its implementation potential in solar cell devices. For this reason the arms and/or the core of the star molecule had to be derivatized in order to develop materials with more desirable properties.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung	1
1.1	Konjugierte Polymere als Werkstoffe in organischen Solarzellen	1
1.2	Organische Solarzellen (OSZ)	2
1.3	Bautypen organischer Solarzellen	3
1.4	Physikalische Vorgänge in der Organischen Solarzelle	6
1.5	Wichtige Kennzahlen einer organischen Solarzelle	7
1.6	„Low Bandgap“-Polymere für „Bulk heterojunction“-Solarzellen	9
1.7	Synthesemethoden	12
1.7.1	Stille-Kreuzkupplungsreaktion	13
1.7.2	Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion.....	15
1.7.3	Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion.....	16
1.8	Polymer-Nanokristall-Komposite für Hybrid-Solarzellen	17
1.8.1	Ligandenaustausch.....	18
1.8.2	Direktes Pfropfen.....	21
1.9	Donor-Akzeptor Sternstruktur	22
1.10	Ziel der Arbeit.....	25
2	Thiophen und Benzothiadiazol-basierte Copolymer-PbS Komposite	28
2.1	Zielsetzung.....	28
2.2	Synthese und Charakterisierung der Monomere.....	28
2.2.1	Charakterisierung von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (1).....	30
2.2.2	Charakterisierung von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (2).....	31
2.2.3	Charakterisierung von 4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (3).....	32
2.2.4	Charakterisierung von 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (4).....	32
2.2.5	Charakterisierung von 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (6).....	33
2.3	Synthese und Charakterisierung der Thiophen-basierten Copolymere P1 und P2	34
2.4	Synthese und Charakterisierung der Benzothiadiazol-basierten Copolymere P3 und P4	36
2.5	Synthese und Charakterisierung der PbS-Nanokomposite NC2 und NC4	38
2.6	Optische Eigenschaften von P2, P4, NC2 und NC4	42

2.7	Solarzelleneigenschaften von P2, P4 und NC2	43
2.8	Zusammenfassung	49
3	DTP-basierte Copolymer	50
3.1	Zielsetzung	50
3.2	Synthese und Charakterisierung des Donor-Monomers	50
3.2.1	Charakterisierung von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (7).....	52
3.2.2	Charakterisierung von 3,3'-Dibrom-2,2'-thiophen (8)	52
3.2.3	Charakterisierung von <i>N</i> -(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol (9)	53
3.2.4	Charakterisierung von 2,6-Di(trimethylzinn)- <i>N</i> -(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol (10).....	54
3.3	Synthese und Charakterisierung des Akzeptor-Monomers	55
3.3.1	Charakterisierung von 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (11).....	56
3.3.2	Charakterisierung von 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2 <i>H</i> -benzimidazol (12).....	57
3.4	Synthese und Charakterisierung von Poly[(dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol)- <i>alt</i> -(2,2-dihexyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol)] (PDTP-IM).....	57
3.5	Optische Eigenschaften von Poly[(dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol)- <i>alt</i> -(2,2-dihexyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol)]	59
3.6	Solarzelleneigenschaften von Poly[(dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol)- <i>alt</i> -(2,2-dihexyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol)]	59
3.7	Zusammenfassung	61
4	Donor-Akzeptor-Donor Sternstruktur	62
4.1	Zielsetzung	62
4.2	Synthese und Charakterisierung des Arms	63
4.2.1	Charakterisierung von 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (5)	64
4.3	Synthese und Charakterisierung von 1,3,5- <i>Tris</i> ((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (S1)	66
4.4	Optische Eigenschaften von 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (Arm) und 1,3,5- <i>Tris</i> ((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (S1)	68
4.5	Zusammenfassung	69
5	Experimenteller Teil	70

5.1	Materialien	70
5.2	Geräteinformation.....	70
5.2.1	NMR-Spektroskopie	70
5.2.2	Massenspektrometrie	71
5.2.3	IR-Spektroskopie	71
5.2.4	UV/Vis-Spektroskopie.....	71
5.2.5	Fluoreszenzspektroskopie.....	71
5.2.6	Elementaranalyse	72
5.2.7	Präparative Säulenchromatographie	72
5.2.8	Mikrowellensyntheseapparatur.....	72
5.2.9	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC).....	72
5.3	Synthesvorschriften.....	73
5.3.1	2,5-Bis(trimethylzinn)thiophen (1)	73
5.3.2	2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (2)	74
5.3.3	4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (3)	75
5.3.4	4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (4)	76
5.3.5	4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (5).....	77
5.3.6	4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (6)	79
5.3.7	3,3', 5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (7).....	80
5.3.8	3,3'-Dibrom-2,2'-thiophen (8).....	81
5.3.9	<i>N</i> -(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol (9)	82
5.3.10	2,6-Di(trimethylzinn)- <i>N</i> -(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol (10).....	83
5.3.11	3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (11)	84
5.3.12	4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2 <i>H</i> -benzimidazol (12)	85
5.3.13	Alternierende Copolymere.....	87
5.3.13.1	Poly[3-hexylthiophen- <i>alt</i> -thiophen] (P1)	87
5.3.13.2	Endfunktionalisiertes Poly[3-hexylthiophen- <i>alt</i> -thiophen] (P2)	88
5.3.13.3	Poly[4,7- <i>bis</i> (3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol- <i>alt</i> -thiophen] (P3)	89
5.3.13.4	Endfunktionalisiertes Poly[4,7- <i>bis</i> (3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol- <i>alt</i> -thiophen] (P4)	91
5.3.14	Synthese von PbS-Nanokristallen.....	92
5.3.15	Synthese von PbS-Copolymer Nanocomposite	92

5.3.16	Poly[dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol]- <i>alt</i> -[2,2-dihexyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol] (PDTP-IM).....	93
5.3.17	1,3,5- <i>Tris</i> ((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol-4- yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (S1).....	94
6	Abkürzungsverzeichnis.....	96
7	Literaturverzeichnis	100
8	Publikation	107
9	Danksagung	108

1. Allgemeine Einleitung

1.1 Konjugierte Polymere als Werkstoffe in organischen Solarzellen

Nach der Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylen durch Dotierung mit z.B. Jod von Hideki Shirakawa, Alan Heeger und Alan McDiarmid im Jahr 1977 [1] wurden konjugierte Polymere als Materialien für optoelektronische Anwendungen, wie Solarzellen, Sensoren, Leuchtdioden, etc. [2,3] in den darauffolgenden Jahren intensiv untersucht. Wegen ihrer elektronischen Struktur sind konjugierte Polymere und Oligomere die am meisten verwendeten Materialien in organischen Solarzellen. Sie besitzen, wie z.B. Polyacetylen, ein delokalisiertes π -Elektronensystem entlang des Polymerrückgrats, das einen Ladungstransport entlang der Kette ermöglicht. Die Halbleitereigenschaften „entstehen dabei durch Überlappung der p_z -Orbitale der Mehrfachbindungen. Durch die Ausdehnung der Überlappung über größere Bereiche der Polymerkette entsteht ein π -Valenz- und ein π^* -Leitungsband, die als *highest occupied molecular orbital* (HOMO) bzw. *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) bezeichnet werden. Diese Orbitale besitzen mit einem energetischen Abstand von 1,5-4 eV eine ausreichend kleine Bandlücke, die eine Grundvoraussetzung für halbleitende Eigenschaften darstellt. Dadurch können die konjugierten Polymere leicht in einen angeregten Zustand überführt werden“ [4]. Zu den wichtigsten Vertretern der organischen Halbleiterpolymere zählen die in Abbildung 1.1 abgebildeten Polymere.

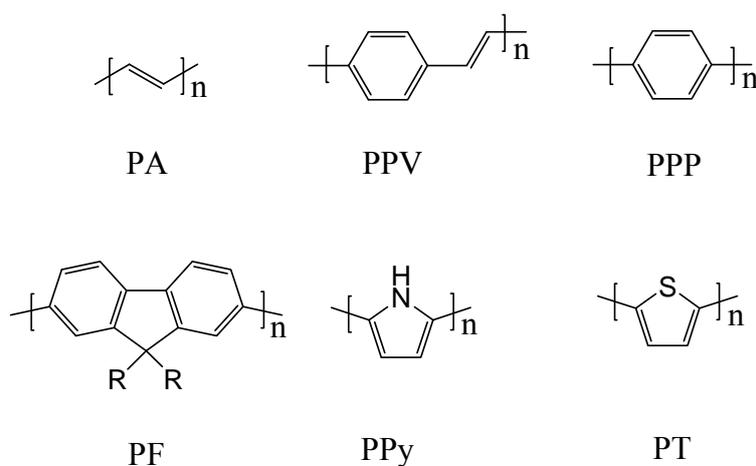


Abbildung 1.1: chemische Strukturen einiger konjugierter Polymere [4].

1.2 Organische Solarzellen (OSZ)

Die Verfügbarkeit von fossiler Energie wie Kohle, Erdöl, Erdgas oder Uran ist begrenzt. Die Energieumwandlung aus diesen Ressourcen emittiert zudem in erheblichem Maße Schadstoffe, die sich vor allem auf das Klima unserer Erde negativ auswirken. Dies zwingt uns immer mehr, nachhaltig auf eine preiswerte, effiziente, saubere und erneuerbare Energie umzusteigen [5]. Aus diesem Grund hat sich die Technik auf dem Solarenergiemarkt in den letzten 20 Jahren rasant entwickelt.

Obwohl auf Silizium basierende Solarzellen schon eine recht hohe Effizienz (ca. 25%) erzielen [6], sind die Kosten für die Materialien und die Verarbeitung dieser anorganischen Solarzellen recht hoch, so dass unter anderem organische Solarzellen eine preisgünstige Alternative auf dem Gebiet der erneuerbaren Energien darstellen könnten. Darüber hinaus bietet die organische Solarzelle noch einige weitere Vorteile, wie geringes Gewicht, Flexibilität, sowie eine energiesparende und schonende Herstellung [7,8].

Im Jahr 1986 hatte C. W. Tang erstmals eine Zweischicht solarzelle mit einer Energieumwandlungseffizienz (PCE; *power conversion efficiency*) von ca. 1% publiziert [9]. Die mit dem Stand von 2013 höchste Effizienz von 12% wurde mit einer organischen Solarzelle der Firma Heliatek GmbH erreicht [10]. Um eine Erhöhung des PCE-Werts bei der Verwendung von konjugierten Polymeren umzusetzen, wurden die Faktoren, die die Effizienz der organischen Solarzelle beeinflussen, wie die optische Bandlücke (E_g), die Ladungsträgerbeweglichkeit (η), das Ionisationspotential (IP), die Elektronenaffinität (EA) und der Ladungstransfer intensiv untersucht. Darüber hinaus wurden Parameter wie die Löslichkeit und das Molekulargewicht der Polymere, die Regioregularität und die Morphologie miteinander verglichen [11,12].

Für eine Effizienzsteigerung, muss somit ein Gleichgewicht zwischen den oben angeführten Faktoren gefunden werden. Diesen Herausforderungen stellen sich heute den Materialwissenschaftlern fächerübergreifend.

1.3 Bautypen organischer Solarzellen

In diesem Kapitel werden die drei wichtigsten Baumodelle organischer Solarzellen vorgestellt. Die erste organische Solarzelle ist eine Einschichtsolarzelle und besteht aus einer dünnen, aktiven Schicht und zwei unterschiedlichen Elektroden. Zwischen beiden Elektroden liegt die aktive Schicht. Die Konstruktion der Einschichtsolarzelle ist die einfachste Form aller Solarzelltypen. Erstmals wurde die Einschichtsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von 0,001% von C. W. Tang *et al.* im Jahr 1975 veröffentlicht [13]. In Abbildung 1.2 wird die Darstellung von der Einschichtsolarzelle schematisch gezeigt.

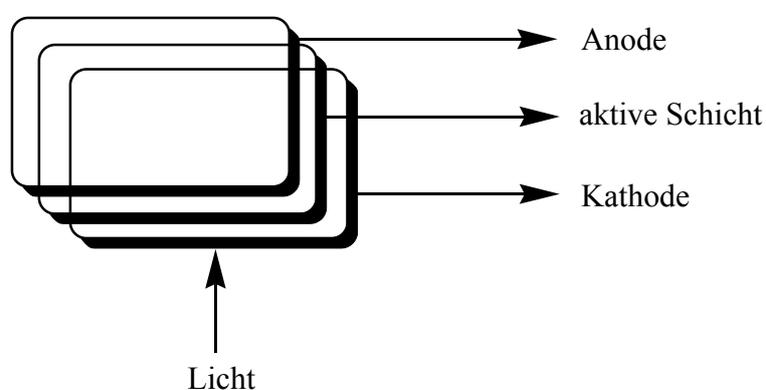


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Einschicht-Solarzelle.

Wie in Kapitel 1.2 bereits kurz angesprochen wurde im Jahr 1986 von C. W. Tang *et al.* eine Zweischichtsolarzelle beschrieben [9]. Bei der Zweischichtsolarzelle besteht die aktive Schicht aus zwei plan miteinander verbundenen aktiven Schichten, eine elektronenreiche Kupfer-Phthalocyanin-Schicht (Donor) und eine elektronenarme Perylenderivat-Schicht (Akzeptor), die nacheinander auf das Substrat aufgedampft wurden. Der maximal gemessene PCE-Wert betrug ca. 1%. Obwohl die Konstruktion der Zweischichtsolarzelle im Gegensatz zur Einschichtsolarzelle eine deutliche Verbesserung darstellt, liegen die PCE-Werte immer noch auf einem niedrigen Niveau. Die Problematik der Zweischichtsolarzelle ist ähnlich der der Einschichtsolarzelle. Um eine ausreichende Menge an Licht zu absorbieren, besitzt der Polymerfilm eine Schichtdicke von ca. 100 nm. Dennoch ist der Diffusionsweg von einem Exziton ca. 20 nm in der aktiven Schicht. Daher erreichen in diesem Fall von 100% der aus dem einfallenden Licht gebildeten Exzitonen wahrscheinlich nur

etwa 10% die Donor-Akzeptor Grenzflächen, um in die benötigten Ladungsträger separiert werden zu können [14].

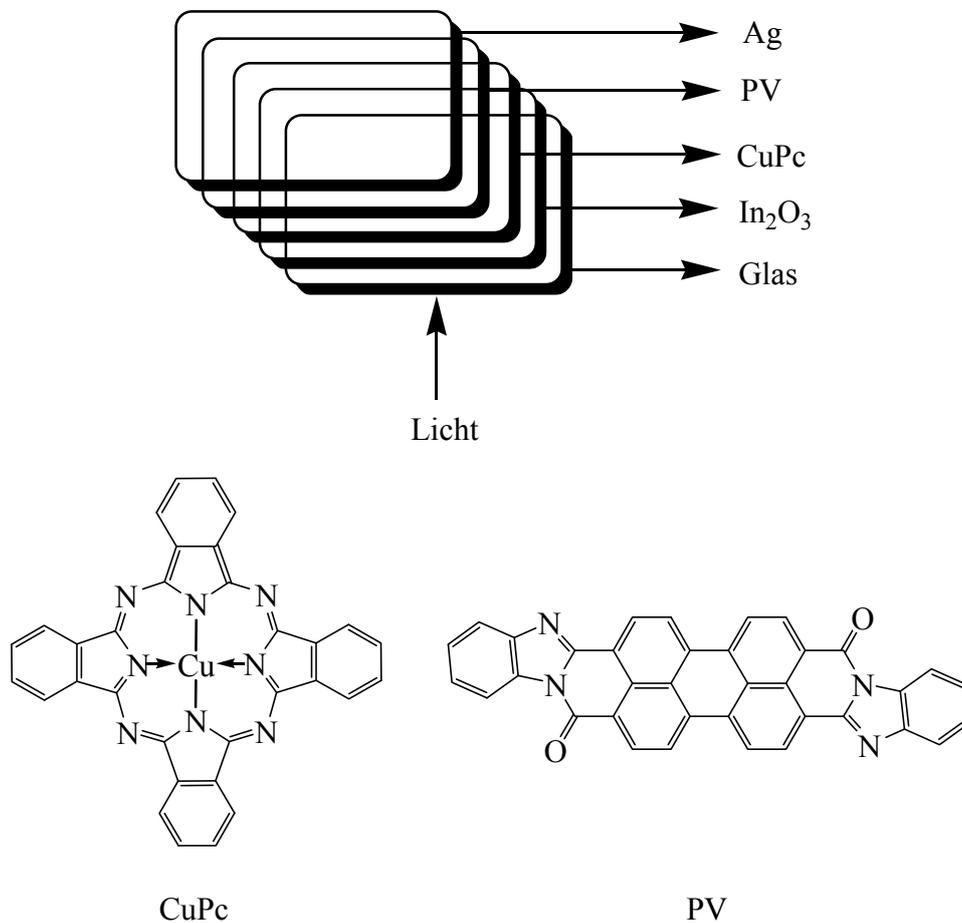


Abbildung 1.3: Organische Zweischichtsolarzelle nach C. W. Tang *et al.* [9].

Im Jahr 1995 wurde die erste so genannte *Bulk-Heterojunction* (BHJ) Solarzelle präsentiert [15]. Durch die Vermischung eines Donors mit einem Akzeptor wird die Grenzfläche vergrößert und die Diffusion der Exzitonen zur Grenzfläche erleichtert. In der BHJ-Solarzelle mischt man z.B. ein konjugiertes organisches Polymer Poly[2-Methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen] (MEH-PPV), (Abbildung 1.9, S.11) als Elektronendonator und Lochleiter mit einem löslichen, elektronenakzeptierenden und elektronableitenden Fulleren (wie z.B. [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PC₆₁BM), in Abbildung 1.9) im selben Lösungsmittel. Die Mischung wird aus der Lösung mittels z.B. „spinoating“ auf das Substrat aufgetragen. Obwohl die Singulett Exzitonen durch das BHJ-Konzept sehr effizient dissoziiert werden können, lagen die PCE-Werte anfangs immer noch auf einem niedrigen Niveau. Nahezu zwei Dekaden

später wurde von Shaheen *et al.* entdeckt, dass die Donor-Akzeptor Phasentrennung eine erhebliche Rolle in einer BHJ-Solarzelle spielt [11]. Abbildung 1.4 zeigt beispielhaft den generellen Aufbau einer BHJ-Solarzelle. Die aktive Schicht liegt zwischen beiden Elektroden, meist Aluminium als Kathode, und einer ITO (Indium-Zinnoxid) - Elektrode als Anode.

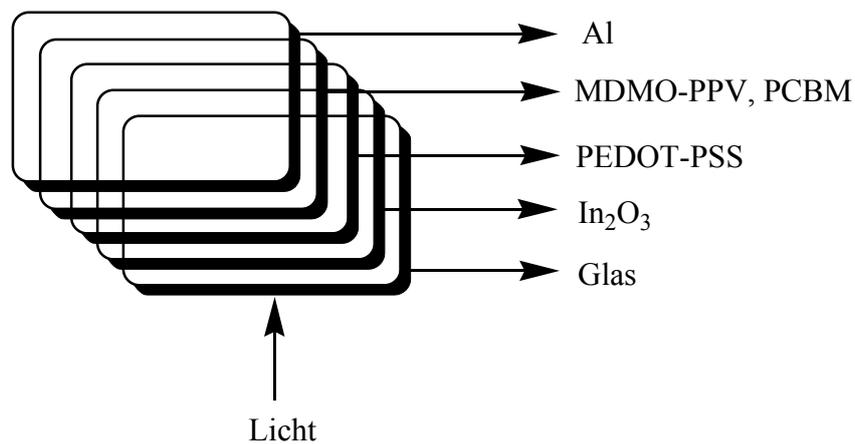


Abbildung 1.4: Schematisches Modell einer organischen BHJ-Solarzelle.

Als ITO-Träger wird Glas verwendet. Danach wird PEDOT-PSS (Polyethylenedioxythiophen) dotiert mit Polystyrolsulfonsäure (chemische Struktur in Abbildung 1.5) auf die ITO-Anode aufgebracht. PEDOT (Polyethylenedioxythiophen)-PSS (Polystyrolsulfonsäure) verbessert die Oberflächenqualität des ITOs und erleichtert die Lochinjektion/-extraktion [16].

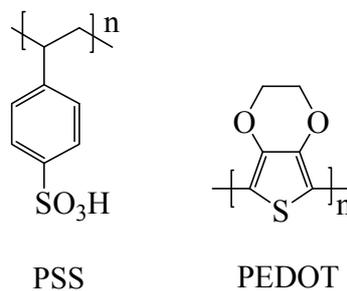


Abbildung 1.5: Chemische Struktur von PSS (Polystyrolsulfonsäure) und PEDOT (Polyethylenedioxythiophen) [7].

1.4 Physikalische Vorgänge in der Organischen Solarzelle

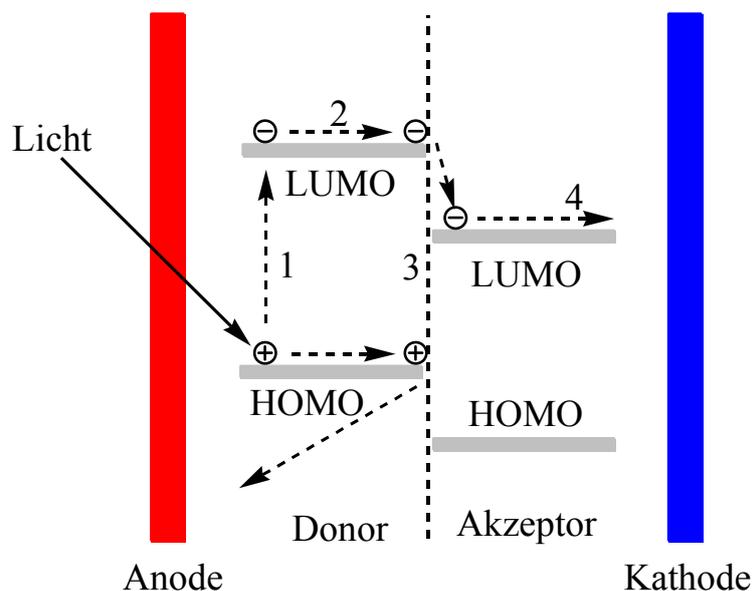


Abbildung 1.6: Allgemeiner Mechanismus für die Umwandlung von Lichtenergie in exzitonischen Solarzellen [11].

Die Abbildung 1.6 zeigt den Mechanismus, mit dem die exzitonische Solarzelle Lichtenergie in elektrische Energie umwandelt. Der Mechanismus wird in vier Schritte aufgeteilt. Durch die Anregung von Licht entsteht ein sog. Exziton, ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar. Dieses diffundiert im zweiten Schritt zur Donor-Akzeptor-Grenzschicht. Dort kommt es optimalerweise zu einer Dissoziation des Exzitons, bei der das angeregte Elektron in das LUMO des Akzeptors übergeht. Als letztes müssen die so entstandenen Ladungen in Richtung der Elektroden transportiert werden, um Strom zu erzeugen. Neben dem allgemein akzeptierten Mechanismus besteht noch ein anderer möglicher Mechanismus, in dem ein Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) vom Donor zum Akzeptor stattfindet. Im Förster-Resonanzenergietransfer wird ein Exziton im Akzeptor erzeugt. Durch Oxidation des Donors und durch den angeregten Akzeptor entstehen ein freies Elektron und ein freies Elektronloch. Wenn sich die HOMO der beiden Komponenten ausreichend unterscheiden, um eine Triebkraft für den Ladungstransfer bereitzustellen, findet ein Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor statt. Der Förster-Resonanzenergietransfer stellt in der Regel einen Singulett-Singulett-Transfer dar [17,18]. Im Gegensatz dazu findet der Dexter-Transfer meistens als Triplett-Triplett-Transfer statt. Dabei wird ein

Elektron vom HOMO des Akzeptors auf das halb-besetzte HOMO des Donors transportiert. Parallel findet ein Übergang des Elektrons vom LUMO des Donors zum LUMO des Akzeptors statt [19,20]. Abbildung 1.7 beschreibt schematisch den Förster- und sowie den Dexter-Energietransfer.

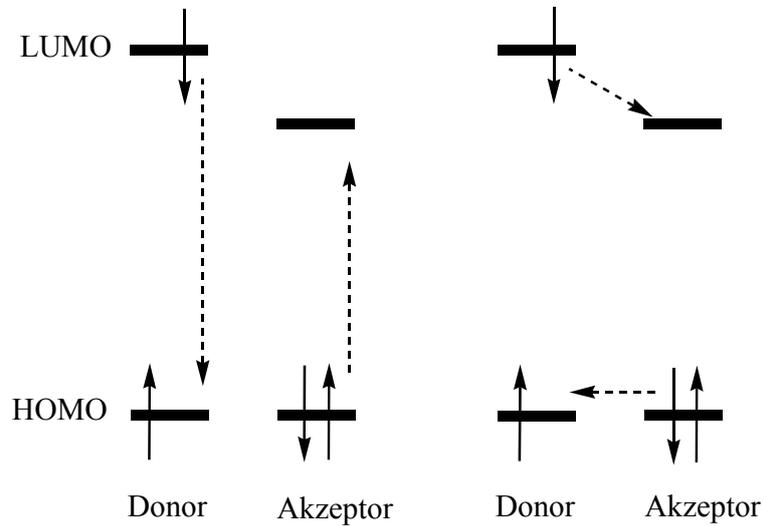


Abbildung 1.7: Energietransfer-Mechanismus nach Förster (links) und Dexter (rechts) [17,18,19,20].

1.5 Wichtige Kennzahlen einer organischen Solarzelle

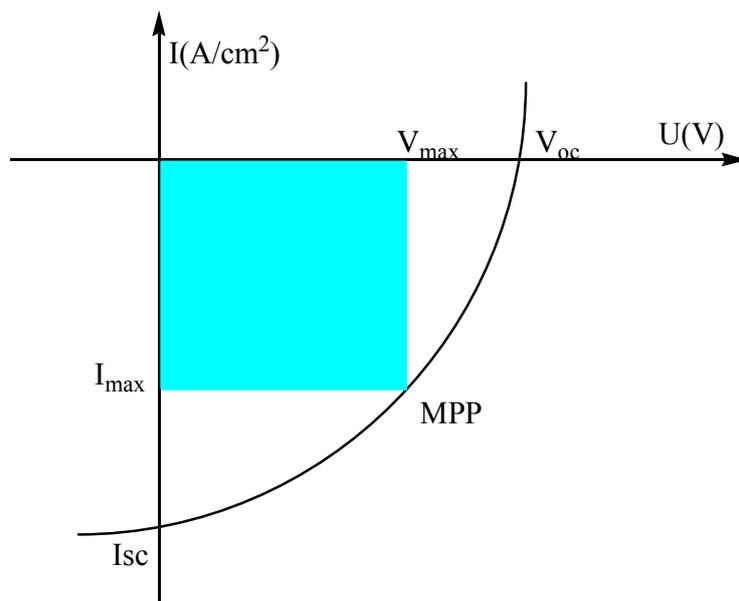


Abbildung 1.8: Klassische Strom-Spannung-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung [7].

Die wichtigen Kennzahlen einer organischen Solarzelle sind der Kurzschlussstrom (I_{sc} , SC = Kurzschlussstromdichte), die Leerlaufspannung (V_{oc} , OC = Leerlaufspannung), der *Maximum Power Point* (MPP), der Füllfaktor (FF), die Quanteneffizienz (IPCE) und die *power conversion efficiency*, (PCE, η , Wirkungsgrad).

Kurzschlussstrom I_{sc} :

Der Kurzschlussstrom ist der Strom, der bei direktem Kontakt von Anode und Kathode fließt. Es bedeutet, dass die Spannung zwischen diesen beiden Elektroden theoretisch auf Null abfällt. In diesem idealen Fall wird der maximale Strom einer Solarzelle als Kurzschlussstrom bezeichnet [21].

Leerlaufspannung V_{oc} :

Als Leerlaufspannung wird die maximale an der Solarzelle abgreifbare Spannung bezeichnet, die an einer offenen Spannungsquelle gemessen wird. In diesem Zustand beträgt die verfügbare Leistung Null, weil kein Strom fließt [21].

Maximum Power Point MPP:

Der Maximum Power Point ist der Punkt auf der Strom-Spannungs-Kennlinie, bei dem die maximal mögliche Leistung erreicht wird [21].

$$[\text{Gl. 1.1}] \quad P_{MPP} = V_{MPP} \cdot I_{MPP}$$

Füllfaktor FF:

Der Füllfaktor beschreibt den Quotienten aus der maximalen Leistung einer Solarzelle am MPP und dem Produkt aus Kurzschlussstrom I_{sc} und Leerlaufspannung V_{oc} und ist auch ein Maß für die Qualität der Solarzelle [21].

$$[\text{Gl. 1.2}] \quad FF = P_{MPP}/P_{Max} = V_{MPP} \cdot I_{MPP}/V_{oc} \cdot I_{sc}$$

Quanteneffizienz IPCE:

Die IPCE beschreibt die Beziehung zwischen der Zahl der Elektronen, die zur Gegenelektrode übertragen werden, und der Zahl der dafür eingestrahlteten Photonen bei einer bestimmten Wellenlänge [25].

Wirkungsgrad-PCE (η):

Der Wirkungsgrad spielt eine entscheidende Rolle für die Gesamteffizienz einer Solarzelle und ist definiert durch das Produkt von Kurzschlussstrom I_{sc} , Leerlaufspannung V_{oc} und Füllfaktor, dividiert durch die eingestrahelte Leistung P_{in} [22].

$$[Gl. 1.3] \quad PCE = P_m/P_{in} = J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF/P_{in}$$

1.6 „Low Bandgap“-Polymere für „Bulk heterojunction“-Solarzellen

In jüngster Zeit wurden erhebliche Fortschritte bei der Erhöhung des PCE-Werts in BHJ-Solarzellen mittels besserer Materialentwicklung und einer verbesserten Bauelementtechnik erzielt [23,24]. Die Entwicklung des Donorpolymers spielt eine entscheidende Rolle in BHJ-Solarzellen, da die Auswahl des Akzeptors strukturell begrenzt wird. Überwiegend werden PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester) und PC₇₁BM ([6,6]-Phenyl-C₇₁-buttersäuremethylester) (Abbildung 1.9) als Akzeptoren verwendet [25,26]. Ein ideales Donorpolymer soll folgende Merkmale aufweisen, um hohe Effizienzen in organischen Solarzellen erzeugen zu können [18,27]:

1. Eine breite und starke Absorptionsbande im sichtbaren und NIR/IR-Bereich. Dadurch werden Photonen nicht nur aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums absorbiert, sondern auch weitere Photonen aus dem NIR/IR-Bereich.
2. Gut zusammenpassende LUMO und HOMO Energieniveaus zwischen Elektronendonator (Polymer) und Elektronenakzeptor (wie z.B. PC₆₁BM oder PC₇₁BM). Dadurch wird nicht nur die Dissoziation von Exziton auf den Donor-Akzeptor Grenzflächen begünstigt, sondern auch die Leerlaufspannung V_{oc} der Solarzelle erhöht.

3. Hohe Ladungsträgerbeweglichkeit. Dadurch wird der Ladungsträger effizient zur Elektrode transportiert.
4. Entsprechende Löslichkeit und Mischbarkeit mit Akzeptor. Donor und Akzeptor bilden eine Mischphase, wie ein sich gegenseitig durchdringendes Netzwerk.

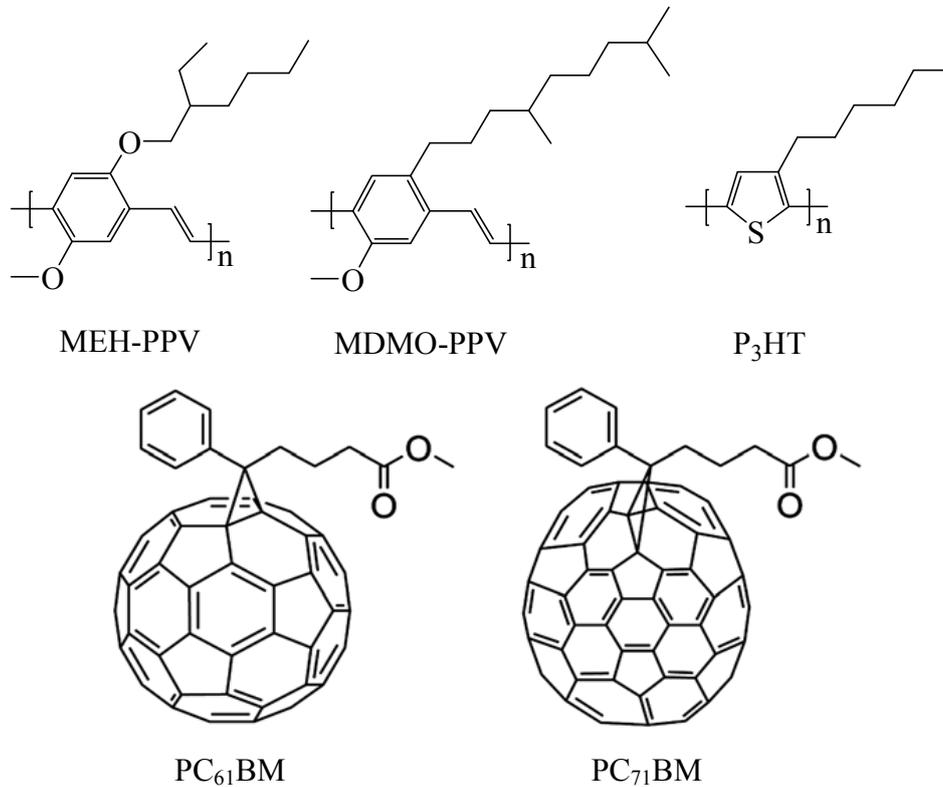


Abbildung 1.9: Chemische Struktur von MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen]-*alt*-(vinylen)), MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen]-*alt*-(vinylen)), P₃HT (Poly(3-hexylthiophen)), PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester), PC₇₁BM ([6,6]-Phenyl-C₇₁-buttersäuremethylester) [28].

In frühen Studien wurden Homopolymere wie MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen]-*alt*-(vinylen)), MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen]-*alt*-(vinylen)) und Poly[3-hexylthiophen] (P₃HT) als Donorstrukturen in der BHJ-Solarzelle verwendet [11,29].

Die chemischen Strukturen für MEH-PPV, MDMO-PPV und P₃HT sind in Abbildung 1.9 gezeigt. Ein gut zusammenpassendes HOMO und LUMO Energieniveau spielt eine entscheidende Rolle. Die Bandlücke sowie das HOMO und

LUMO Energieniveau eines konjugierten Donor-Akzeptor Polymers können durch einen intramolekularen Ladungstransfer kontrolliert werden. Die schematische Darstellung der Molekularorbital Theorie vereinfacht das Verständnis zur Kontrolle von Bandlücke und Energieniveaus des konjugierten Donor-Akzeptor Polymers (Abbildung 1.10) [28].

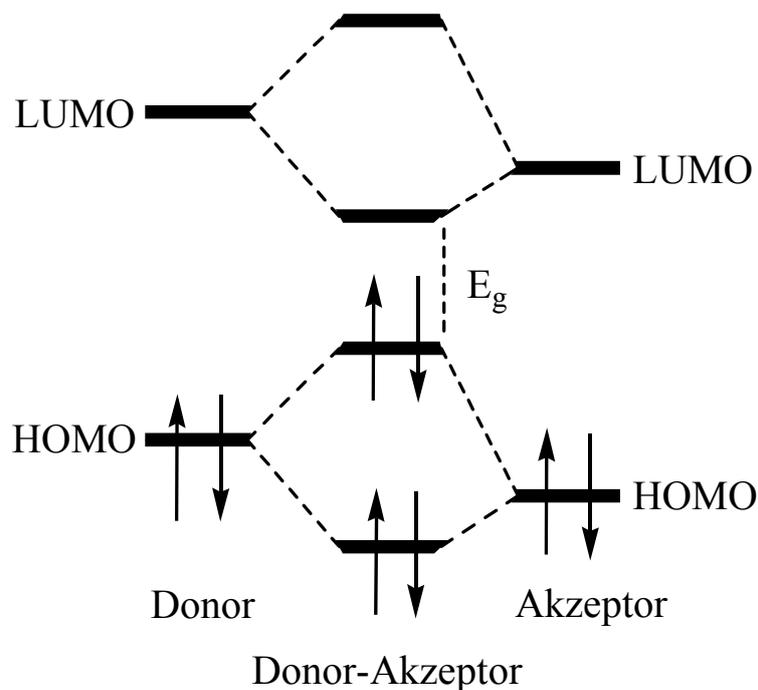


Abbildung 1.10: Wechselwirkung der Orbitale der Donor- und Akzeptorkomponenten im konjugierten System [28].

Die Bandlücke und das HOMO-LUMO Energieniveau des konjugierten DA-Polymers können durch Auswahl der Donor (D)- und Akzeptor (A) -komponente aufgrund des Bedarfs der BHJ-Solarzellen gezielt eingestellt werden. Als Donorbausteine werden Fluoren [30], Carbazol [31], Bithiophen [32], Cyclopentadithiophen (CPDT) [33], Thienothiophen [34] oder auch Silafluoren [35] benutzt. Als Akzeptorbausteine werden z.B. Benzo[c][1,2,5]thiadiazol (BT) [36], Chinoxalin [37], Thienopyrroledion (TPD) [38], Diketopyrrolopyrrol (DPP) [39], Benzoselenadiazole [40], Benzimidazole [41] verwendet (Abbildung 1.11).

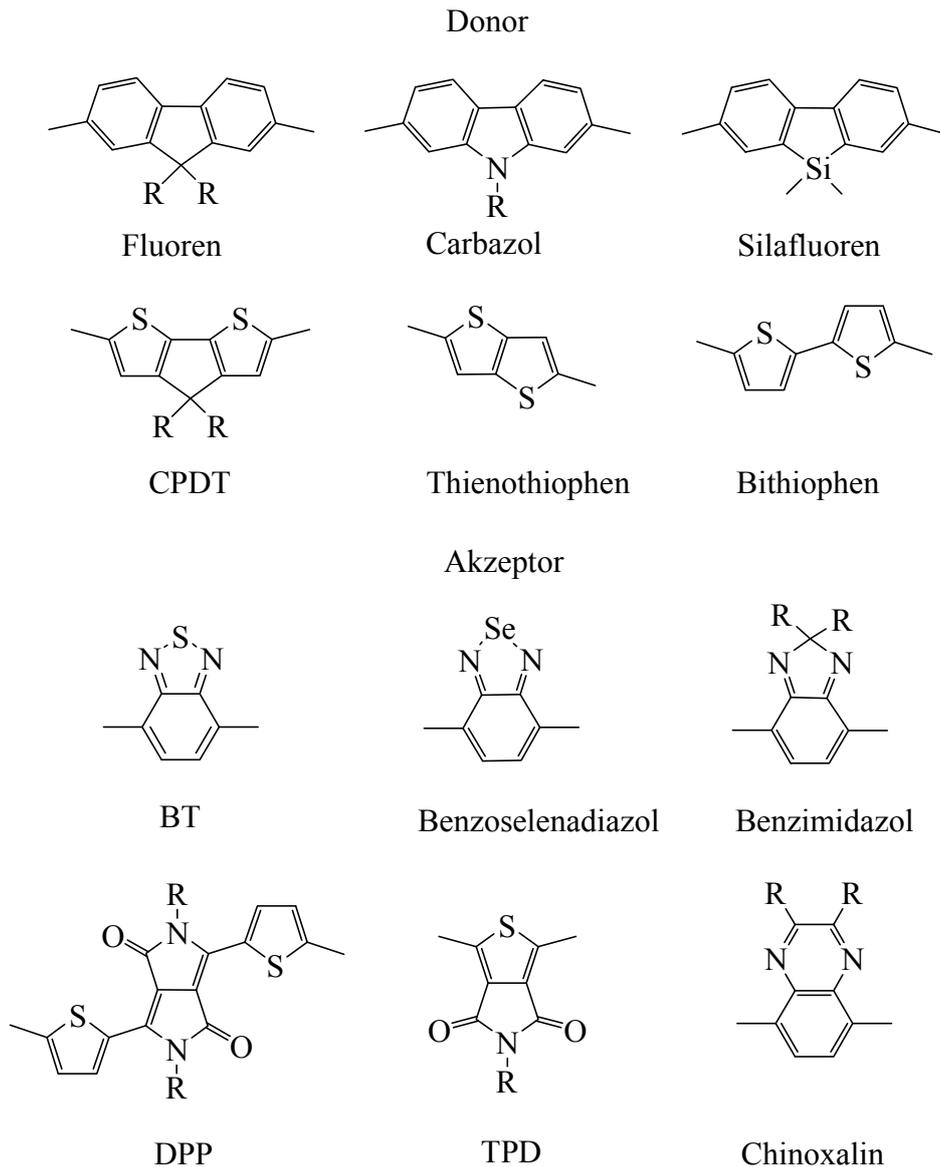


Abbildung 1.11: Einige typische Donor-Akzeptorstrukturelemente für BHJ-Solarzellen.

1.7 Synthesemethoden

Normalerweise wird eine Übergangsmetall-katalysierte (Pt, Pd, Ni) C-C-Bindungsknüpfungsreaktion als Kreuzkupplungsreaktion verwendet. Während der Kreuzkupplungsreaktion reagieren metallorganische Reagenzien als Nukleophile mit organischen Verbindungen, die Abgangsgruppen wie Halogene, Tosylate und Triflate besitzen. Palladium-Katalysatoren werden bei Kreuzkupplungsreaktionen häufig verwendet. Die bekanntesten Palladium-Katalysatoren sind *Tetrakis*(triphenylphosphin)-Palladium(0), *Tris*(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)

und Dichlorobis(triphenylphosphin)-Palladium(II). Auf dem Gebiet der Polymermaterialien für organische Solarzellen werden die auf Palladium-Katalysatoren basierenden Kreuzkupplungsreaktionen, wie z.B. Stille-Kreuzkupplungsreaktion [42], Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion [43], Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion [44] etc, für die Herstellung des konjugierten Donor-Akzeptor Polymers eingesetzt. Von den oben genannten Namensreaktionen, die in dieser Arbeit verwendet werden, werden die Stille-Kreuzkupplungsreaktion, Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion und die Sonogashira- Kreuzkupplungsreaktion im Folgenden vorgestellt.

1.7.1 Stille-Kreuzkupplungsreaktion

In den Jahren 1976 und 1977 wurden die ersten Arbeiten im Bereich der Kupplungen von Organozinnverbindungen mit organischen Elektrophilen von Eaborn [45] und Kosugi [46] veröffentlicht. Im Jahr 1978 wurde von Stille *et al.* die später nach ihm benannte Stille-Kreuzkupplungsreaktion entwickelt und in den darauffolgenden Jahren zu einer Standardmethode der organischen Synthesechemie perfektioniert [47].

Bei der Stille-Kreuzkupplungsreaktion findet eine Kupplung zwischen einem Arylhalogenid und einer Stannylverbindung unter Palladium-Katalyse statt. Sie ist eine effiziente Methode zur Synthese von hoch funktionalisierten Molekülen, weil sie gegenüber den meisten Funktionsgruppen eine große Toleranz besitzt. Wegen der hohen Toxizität der Stannylverbindung ist die Stille-Reaktion für die industrielle Anwendung nicht besonders attraktiv, da eine umweltfreundliche Entsorgung der Reagenzien und Nebenprodukte einen signifikanten Kostenanstieg verursacht. Der Mechanismus der Stille-Kreuzkupplungsreaktion wird in Abbildung 1.12 schematisch dargestellt [109,110].

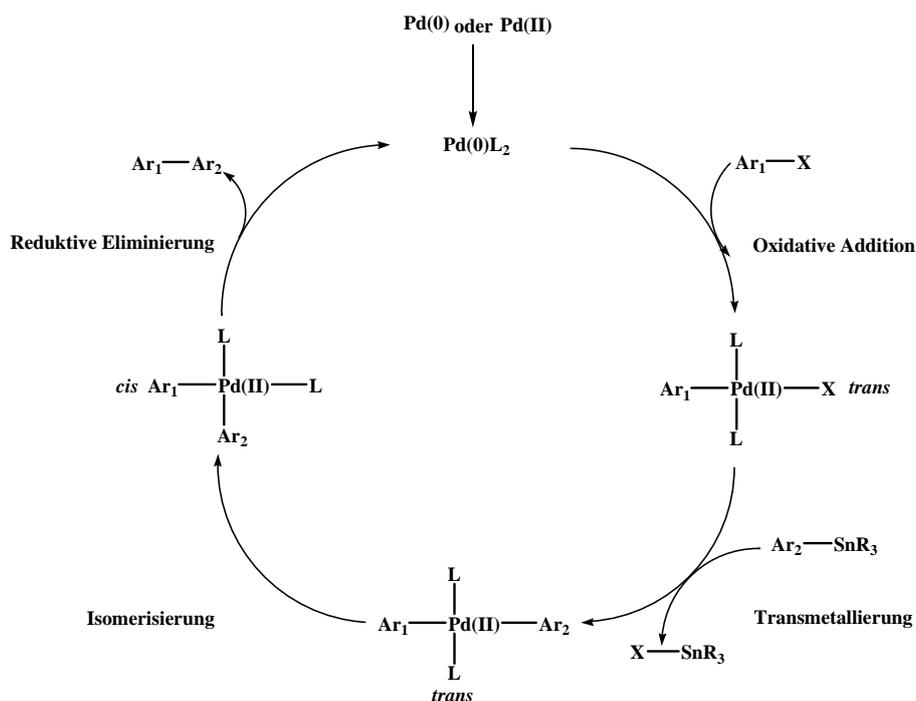


Abbildung 1.12: Schematischer Mechanismus der Stille-Kreuzkupplungsreaktion [109,110].

Wie die Abbildung 1.12 zeigt, ist die Stille-Kreuzkupplungsreaktion eine Katalyse-Reaktion und wird in vier Schritten zusammengefasst [109,110]:

1. Oxidative Addition: Palladium(0) wird zu Palladium(II) oxidiert.
2. Transmetallierung: Das Nukleophil wird auf den Palladium(II)-Katalysator übertragen.
3. *cis-trans* Isomerisierung.
4. Reduktive Eliminierung: Das Reaktionsprodukt wird freigesetzt.

Die oxidative Addition und die Transmetallierung werden dabei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen [48]. Im ersten Schritt wird aus dem eingesetzten Metallkomplex durch Ligandenaustauschprozesse sowie Reduktionsreaktionen die aktive Katalysatorspezies gebildet. In dieser müssen die Liganden stark genug koordiniert sein, damit die niedrige Oxidationsstufe des elektronenreichen Palladium(0)-Zentrums durch π -Rückbindung stabilisiert werden kann. Zugleich muss die Koordination aber labil genug sein, um freie Koordinationsstellen für die eintretenden Substituenten zur Verfügung stellen zu können. An das Metall(0)-Zentrum wird im Katalysezyklus das organische Halogenid oxidativ addiert. Dabei bildet sich ein Organometall(II)-halogenidkomplex mit einer

M(II)-C- σ -Bindung aus. Es handelt sich hierbei um einen aktivierten 16-Elektronen-Komplex. Die verwendeten Liganden am Metallzentrum müssen aufgrund ihrer Struktur in der Lage sein, diesen Oxidationsstufenwechsel zu fördern. An die oxidative Addition schließt sich eine Transmetallierung mit dem metallorganischen oder C-H-aziden Reagenz an, bei der das Halogenid gegen einen organischen Rest ausgetauscht wird und sich eine zweite M(II)-C- σ -Bindung ausbildet. Bei Bor-Verbindungen und terminalen Alkinen erfolgt dieser Schritt nur unter Zusatz von Basen. Durch die *trans/cis*-Isomerisierung findet eine Umlagerung der Liganden statt, so dass eine reduktive Eliminierung zu dem Produkt erfolgen kann. Die reduktive Eliminierung des organischen Kupplungsproduktes ist der Abschluss eines Katalysezyklus unter Rückbildung der Metall(0)-Spezies, die als ein 18-Elektronen-Komplex vorliegt [47].

1.7.2 Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion

Die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion wird als die effizienteste Methode zur C-C Knüpfung verwendet. Hierbei werden zwei passende Reaktionspartner wie Aromaten mit Boronatfunktion mit Arylhalogeniden umgesetzt. Diese Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion wird mit Palladium unter schwach basischen Bedingungen katalysiert. Statt Arylchlorid wird Arylbromid oder -iodid als Ausgangsmaterial benutzt [49,50,51].

Der Grund dafür ist, dass der Reaktionsschritt der oxidativen Addition mit der zunehmenden Bindungsstärke der Ar-X-Bindung ($X = I < Br < Cl$) zunehmend erschwert wird. Das bedeutet, dass bei gleichen Reaktionsbedingungen die Reaktionsaktivität von Suzuki-Kreuzkupplungen vom Iodid zum Chlorid hin abnimmt ($Ar-I > Ar-Br > Ar-Cl$) [52].

Arylboronsäuren und Alkoxyborane werden als Nukleophile in Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt. Außerdem werden Tetrahydrofuran oder Toluol als Lösungsmittel verwendet. Als Basen werden normalerweise Na_2CO_3 und K_2CO_3 verwendet. Der Reaktionsmechanismus der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion besteht auch aus vier Schritten ähnlich, wie in der Stille-Kreuzkupplung (siehe oben). Wegen der Entdeckung und Entwicklung der Suzuki-

Miyaura Kreuzkupplungsreaktion wurde Suzuki im Jahr 2010 mit dem Nobel-Preis ausgezeichnet.

1.7.3 Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion

Die Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion, auch eine Palladium katalysierte C-C Kupplungsreaktion, wurde im Jahr 1975 von Sonogashira *et al.* aufbauend auf der sog. Stephens-Castro-Kupplung entwickelt [53].

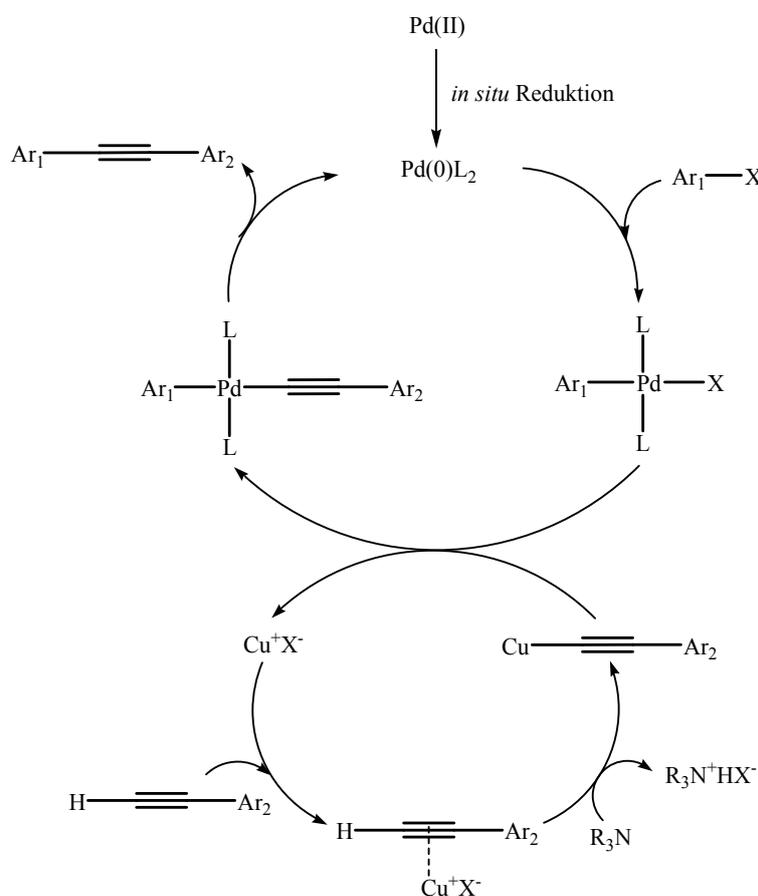


Abbildung 1.13: Schematischer Mechanismus der Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion [54].

Hierbei handelt es sich um eine C-C-Kupplung zwischen einem endständigen Alkin und einem Arylhalogenid. Die typische Sonogashira-Reaktion verläuft mit einem Palladium-Katalysator und einem Kupferiodid-Co-Katalysator in basischer Lösung. Amine wie Triethylamin oder Diisopropylamin werden in der Regel als basische Lösungsmittel verwendet. Der allgemein akzeptierte Mechanismus der Sonogashira-

Reaktion ist ähnlich der einer typischen Kreuzkupplung. Im ersten Schritt findet die oxidative Addition der Arylhalogenide am Palladium-Katalysator statt. Darauf wird das Alkin an den Palladium-Komplex koordiniert. Allerdings wird das Alkin zuerst nicht als Organometallverbindung eingesetzt, sondern reagiert mit dem Kupfersalz *in situ* zu einer Organokupferverbindung. Die so erworbene Organokupferverbindung wird im Transmetallierungsschritt weiter verwendet. Der genaue Mechanismus der Sonogashira-Reaktion ist noch unbekannt. In Abbildung 1.13 ist der postulierte Mechanismus der Sonogashira-Reaktion schematisch dargestellt [54].

1.8 Polymer-Nanokristall-Komposite für Hybrid-Solarzellen

Eine Hybrid-Solarzelle kann aus einer Mischung aus einem halbleitenden Copolymer und halbleitenden Nanokristallen bestehen [55]. Ein Nanokristall ist ein winziges Kristallpartikel und besitzt eine typische Größe von 1-100 nm. Die optische und elektronische Eigenschaft des Nanokristalls hängt von der Größe und der Form des Kristallpartikels ab [58,59]. In den letzten zwanzig Jahren werden Nanokristalle mit verschiedenen Formen (Punkt, Stäbchen, Drähte etc.) durch kolloidale Synthese und Selbstassemblierung der Nanokristalle hergestellt [60,61].

Im Jahr 1996 wurde eine Polymer-Nanokristall Hybrid-Solarzelle von Greenham *et al.* hergestellt. In der Hybrid-Solarzelle werden die beiden Komponenten „Polymer und Nanokristall“ einfach physikalisch gemischt. Die Nanokristalle werden so behandelt, dass der auf der Nanokristalloberfläche befindliche organische Stabilisator-Ligand abgelöst wird. Einerseits wird die Ladung auf der Grenzfläche zwischen Polymer und Nanokristall schnell getrennt. Andererseits wird die Morphologie der Komposite schwer kontrolliert, weil die Nanokristalle im physikalischen Polymernetzwerk nur schwerlich homogen verteilt werden. Dadurch wird die Verarbeitung des Bauelements der Solarzelle stark beeinflusst [62,63].

In letzter Zeit wurden einige Ansätze wie beispielsweise binäre Lösemittelmischungen, direkte Polymerisation des Polymers in Anwesenheit der Nanokristalle [64] entwickelt, um ein dreidimensionales interpenetrierendes Netzwerk von Polymer-Nanokristallkompositen zu erhalten. Im Vergleich dazu kann durch eine chemische Verbindung zwischen Polymer und Nanokristalloberfläche der

Nanokristall einheitlich verteilt und die wichtige elektrische Wechselwirkung zwischen Polymer und Nanokristall wesentlich verbessert werden [65]. Polymer-Nanokristallkomposite können durch zwei wichtige Synthesemethoden, nämlich Ligandenaustausch und direktes Pfpfen auf die Nanokristalloberflächen, hergestellt werden.

1.8.1 Ligandenaustausch

Der sog. Ligandenaustausch ist die meist verwendete Methode für die Funktionalisierung der Nanokristalloberflächen [66,67], und basiert auf einer Adsorption-Desorption Dynamik der Liganden. Die Bindung zwischen Ligand und Nanokristall liegt in einem Gleichgewicht und kann durch die Adsorption-Desorption Gleichgewicht-Konstante K , Adsorption Kinetik-Konstante k_a und Desorption Kinetik-Konstante k_d , zusammengefasst werden. Der Prozess des Ligandenaustausches wird in zwei einfachen Gleichungen beschrieben. M bezieht sich auf die Bindungsstelle auf den Nanokristalloberflächen in Lösung. L bedeutet den freien Liganden in Lösung. ML stellt eine Nanokristall-Ligand Bindung dar.



Die Reaktionsgeschwindigkeit für den Adsorptions- und Desorptionsprozess wird in Gleichung 1.6 und Gleichung 1.7 beschrieben.

[Gl. 1.6] Adsorption: $(d[ML]/dt)_a = k_a[M][L]$

[Gl. 1.7] Desorption: $(d[ML]/dt)_d = -k_d[ML]$

Die Durchschnittszahl der Liganden auf den Nanokristalloberflächen wird in Gleichung 1.8 dargestellt.

[Gl. 1.8] $\Theta = [ML]/([M] + [ML])$

Aufgrund des konstanten Werts von $[M] + [ML]$ werden Gleichung 1.6 und Gleichung 1.7 neu definiert.

$$\text{[Gl. 1.9]} \quad \text{Adsorption: } (d\Theta/dt)_a = k_a(1-\Theta) [L]$$

$$\text{[Gl. 1.10]} \quad \text{Desorption: } (d\Theta/dt)_d = -k_d \Theta$$

Die Ligandenbedeckung auf Nanokristalloberflächen wird durch die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption k_a und Desorption k_d beeinflusst. Neben der Bindungsfähigkeit der Funktionsgruppe von den Liganden und der Abstoßung zwischen benachbarten Ketten von Liganden, wirkt sich auch die Adsorptions- und Desorptionsreaktionsgeschwindigkeit auf die Bedeckung aus. Im Normalfall wird der starke Ligand, der bevorzugt auf den Nanokristallflächen koordiniert, für die Substitution des schwachen Liganden verwendet, weil hier die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption k_a zunimmt und die Geschwindigkeitskonstante der Desorption k_d abnimmt [68,69].

Die Bindungsfähigkeit der gebräuchlichsten Liganden nimmt entsprechend der folgenden Reihe ab: Phosphorsäure > Carbonsäure > Alkylthiol > Phosphanoxid > Amin > Hydroxyl. Daher wird der Tri-*n*-octylphosphanoxid Ligand als Endgruppe durch Phosphorsäure ausgetauscht [70].

Ein schwacher Ligand kann jedoch auch einen starken Liganden ersetzen. Zum Beispiel ist Pyridin ein schwacher Ligand im Vergleich zu Tri-*n*-octylphosphanoxid. Wenn die Nanokristalle nur durch eine kleine Menge an Tri-*n*-octylphosphanoxid Liganden bedeckt sind, kann Pyridin im Überschuss das Tri-*n*-octylphosphanoxid an der Oberfläche ersetzen [71].

Die Ligandensubstitution bei den Polymer-Nanokristall-Kompositen kann auf zwei Arten erfolgen. Entweder durch einen einstufigen oder einen zweistufigen Prozess. Im einstufigen Prozess wird das Polymer z.B. durch starke Liganden wie die Phosphorsäure oder das Thiol funktionalisiert, die direkt durch Substitution des ursprünglichen Liganden der Nanokristalle auf den Nanokristalloberflächen anbinden können [72].

Die Arbeit von Fréchet *et al.* demonstriert, dass Amino-endfunktionalisiertes P3HT mit CdSe Nanokristallen eine homogene Phase durch Ligandenaustausch in einem einstufigen Prozess bildet. Die Amino-endfunktionalisierten P3HT-CdSe Nanokristall-Komposite haben in der Anwendung einen PCE-Wert von 1,4% in einer Hybrid-Solarzelle. Im Vergleich dazu führt P3HT ohne die Amino-Funktionsgruppe mit CdSe Nanokristallen zu einer Phasentrennung. Die durch nicht funktionalisiertes P3HT und CdSe Nanokristalle gebildete Mischung hat nur einen PCE-Wert von 0,5% in einer Hybrid-Solarzelle [73].

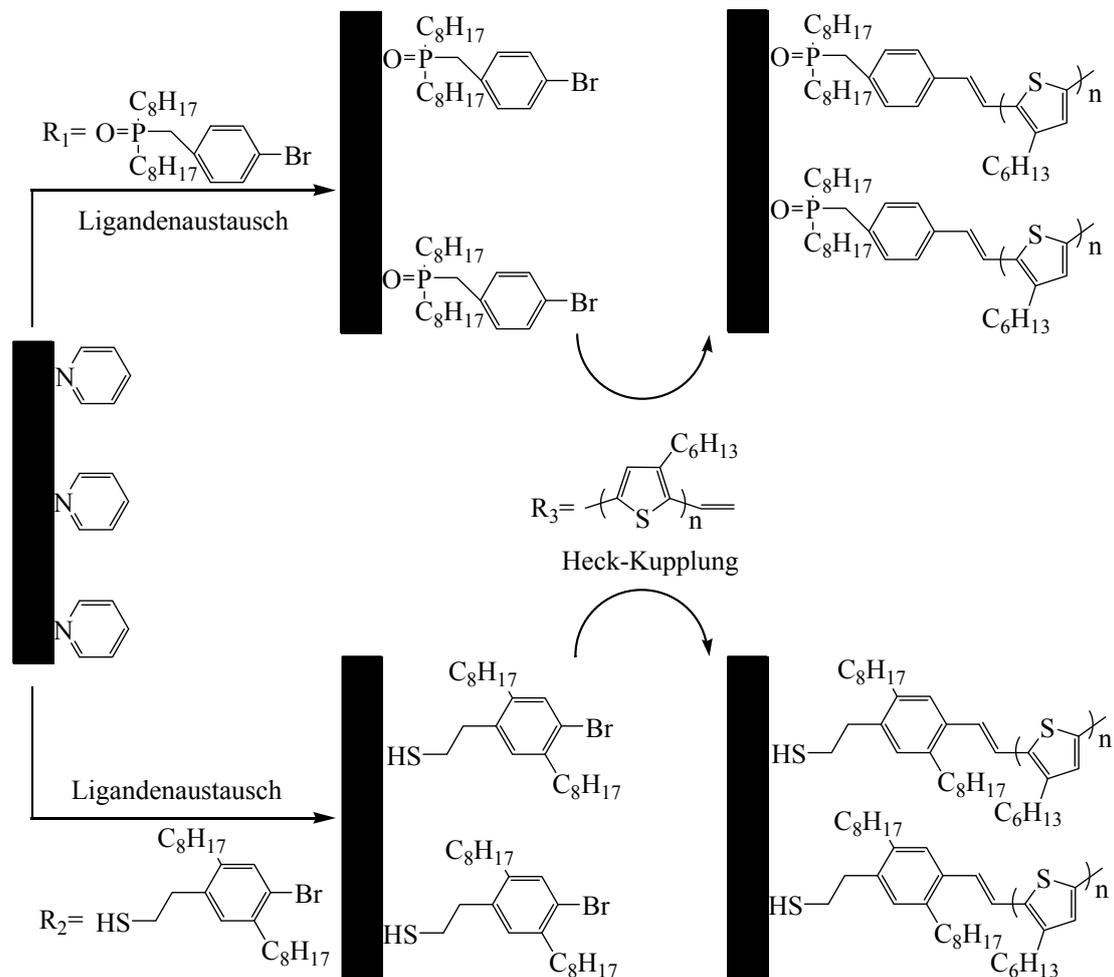


Abbildung 1.14: Schematische Darstellung der Synthese von P3HT-CdSe Nanokompositen durch Ligandenaustausch mit zweifach funktionalisierten Liganden in zwei Reaktionsschritten [73].

In einem zweistufigen Prozess kann ebenfalls eine Thiophen-basierte Polymerstruktur durch Verwendung eines Liganden mit zwei unterschiedlichen Funktionalisierungen an der Nanokristalloberfläche in zwei Reaktionsschritten hergestellt werden und so zu

einem Komposit führen. Zuerst wird der ursprüngliche Ligand des Nanokristalls von einem zweifach funktionalisierten Liganden ausgetauscht. Die nicht an der Oberfläche des Nanokristalls befindliche Funktionsgruppe des neu eingeführten organischen Liganden wird durch eine anschließende Kupplungsreaktion mit dem entsprechend funktionalisierten Copolymer verbunden. Ein Beispiel dafür ist die Pfropfung von P3HT auf CdSe-Nanokristallen. Dabei wird der ursprüngliche Ligand (Pyridin) von CdSe Nanokristallen durch Arylbromid-funktionalisiertes Phosphanoxid oder ein Thiol ausgetauscht. Die Arylbromid-Komponente der CdSe-Nanokristalle wird im Anschluss durch eine Heck-Kupplungsreaktion mit Vinyl-funktionalisiertem P3HT gekoppelt. Die schematische Darstellung wird in Abbildung 1.14 gezeigt [73].

1.8.2 Direktes Pfropfen

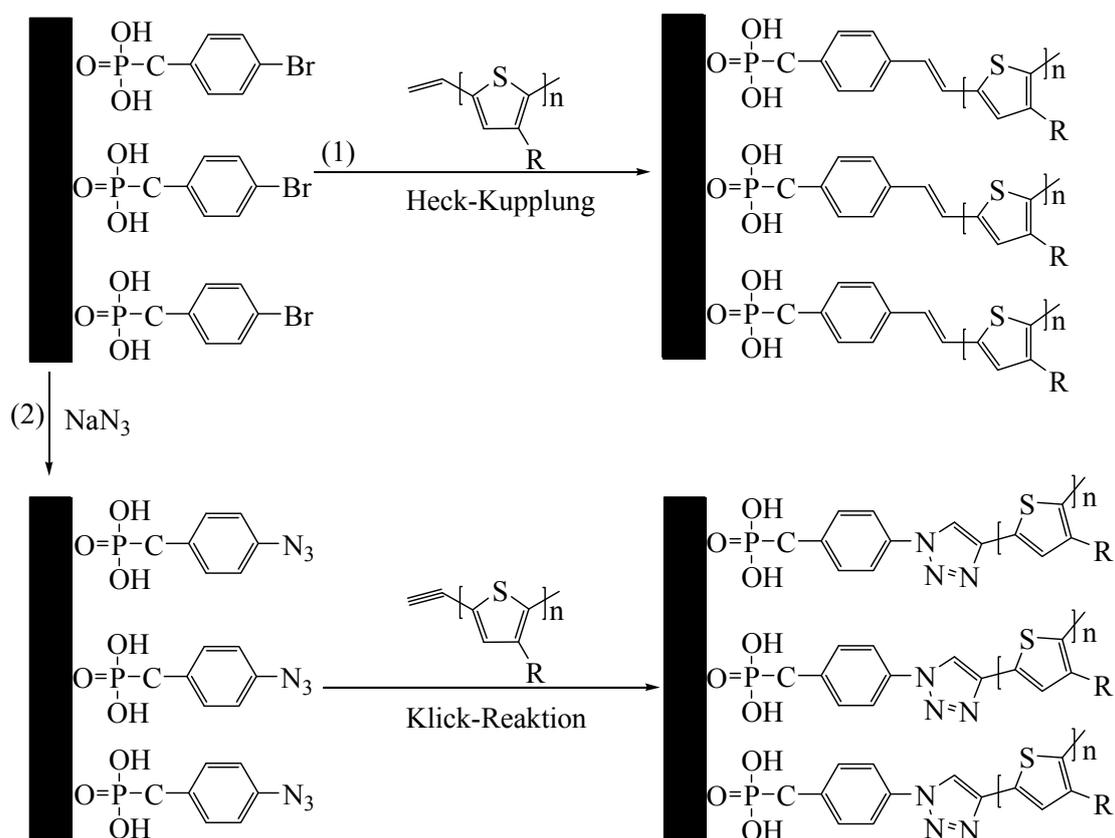


Abbildung 1.15: Schematische Darstellung des Pfropfens des funktionalisierten Polymers P3HT auf Bromobenzylphosphorsäure-funktionalisierte CdSe Nanokristalle durch (1) eine Heck-Kupplung und (2) eine Klick-Reaktion [76,77].

Ligandenaustausch ermöglicht eine Derivatisierung der Liganden an Nanokristallen, jedoch geschieht dies wegen der Adsorption und Desorption der Liganden meist unvollständig [74,75]. Beim direkten Pfropfen des Polymers auf die Nanokristalle wird der ursprüngliche Ligand der Nanokristalle mit zweifach funktionalisierten Liganden ausgetauscht. Das entsprechende funktionalisierte Polymer kann direkt durch eine Kupplungsreaktion mit den entsprechend funktionalisierten Nanokristallen zum Polymer-Nanokristall-Komposit umgesetzt werden. Zwei Beispiele zum direkten Pfropfen von Thiophen-basierten Polymeren auf Nanokristalle werden in Abbildung 1.15 gezeigt [76,77].

1.9 Donor-Akzeptor Sternstruktur

Konjugierte Dendrimere sind exzellente Materialien und damit eine Ergänzung zu den linear konjugierten Polymeren im Bereich der „Organischen Elektronik“. Sie sind, bei entsprechender Größe, Makromoleküle mit genau definierter Struktur, die aus einem Hauptkern sowie Verzweigungen (Dendronen) bestehen. Die Verzweigungen bilden Schichten die als Generationen des Dendrimers bezeichnet werden [78,79].

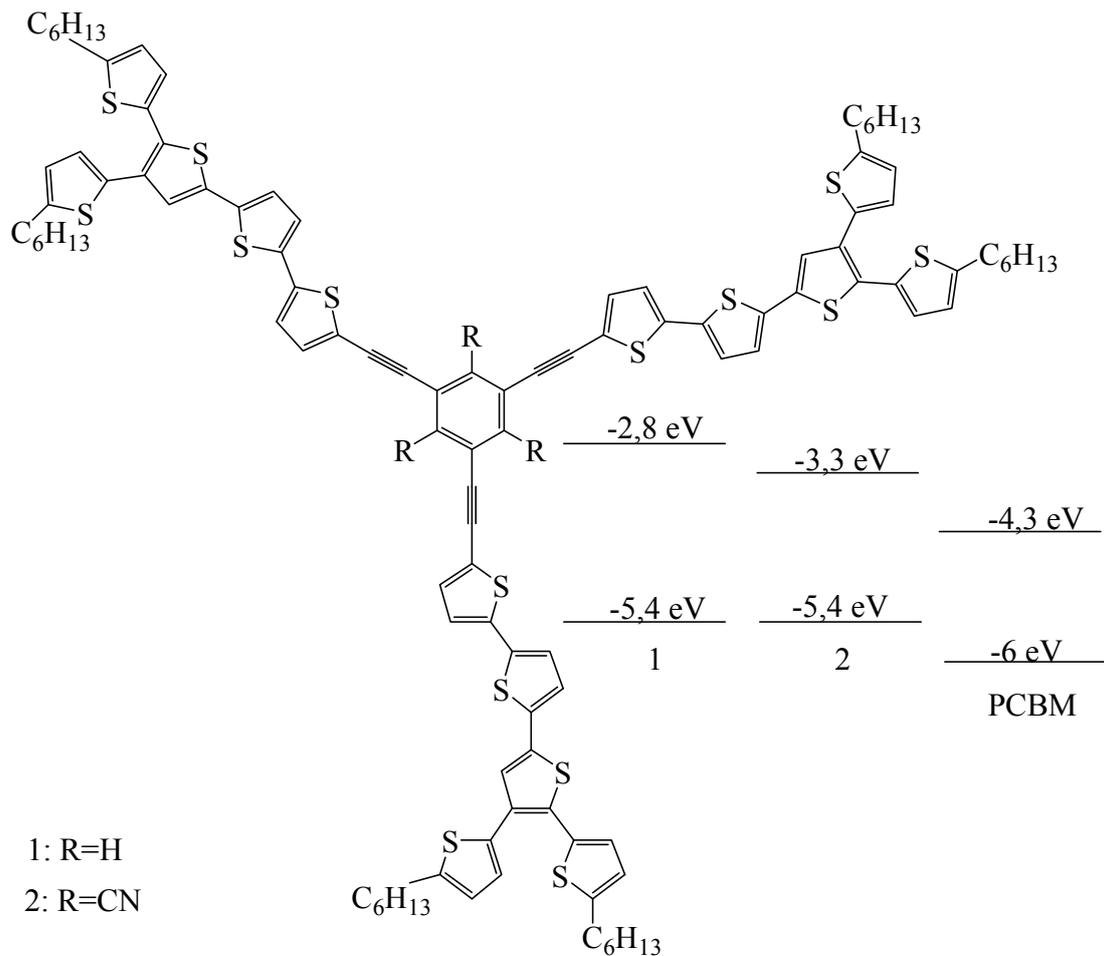


Abbildung 1.16: Chemische Struktur des Dendrimers (1) und (2) mit den entsprechenden Energieniveaus inkl. PCBM [80].

Ein Dendrimer vereinigt Eigenschaften von Polymeren und kleinen Molekülen, die attraktiv für die molekulare Elektronik sein könnten. Wie Polymere sind auch Dendrimere direkt aus der Lösung verarbeitbar und können durch einfache Methoden wie z.B. spin-coating, drop-casting in Dünnschichtstrukturen abgelagert werden. Im Gegensatz zu Polymeren sind Dendrimere, wie kleine Moleküle, durch ein genaues Molekulargewicht definiert. In Abbildung 1.16 sind als Beispiel zwei literaturbekannte Dendrimere abgebildet. Der Unterschied zwischen beiden Dendrimern ist, dass der Hauptkern von Dendrimer 1 keine elektronenziehenden CN-Gruppen an den 2,4,6-Position des Phenylrings besitzt. Hingegen besitzt Dendrimer 2 eine Donor-Akzeptor Konstruktion. Durch die Einwirkung der elektronenziehenden Cyanogruppe am Hauptkern von Dendrimer 2 wird das LUMO von Dendrimer 2 um 0,5 eV auf -3,3 eV gegenüber dem LUMO von Dendrimer 1 abgesenkt (Abbildung 1.16) [80].

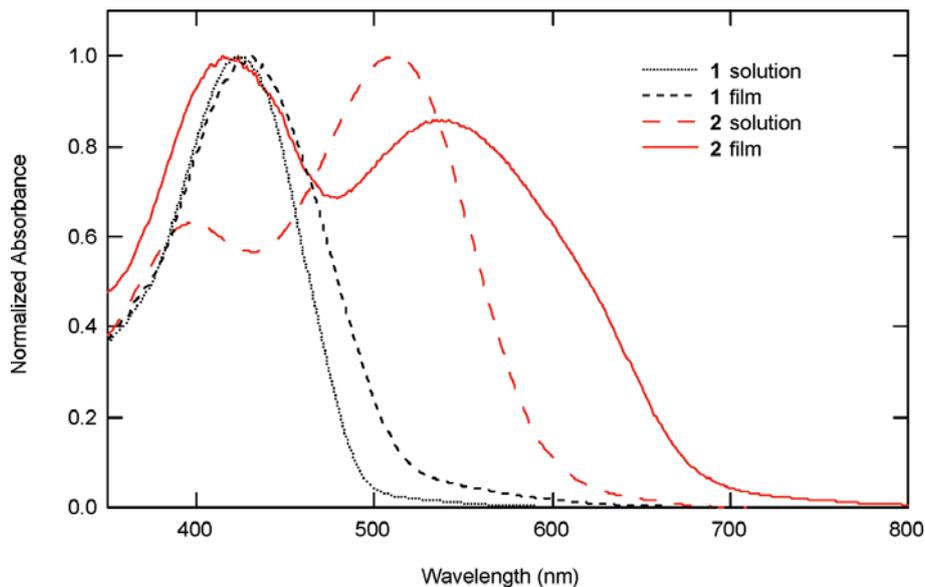


Abbildung 1.17: Normalisierte Absorptionsspektren von Dendrimer 1 und 2 in Tetrahydrofuran und im Film [80].

Die Bandlücke des Dendrimers wird durch eine elektronenziehende Gruppe wie bei linear konjugierten Donor-Akzeptor Polymeren kontrolliert. Nach der DFT (density functional theory) Kalkulation besitzt das Dendrimer 2 eine planare Struktur. Daher bildet dieses bevorzugt eine π - π -stacking Struktur im Film. Die Planarisierung der Struktur von Dendrimer 2 kann auf den Cyanobenzol-Hauptkern zurückgeführt werden, da Dendrimer 1 nach der DFT Berechnung eine Schüsselform darstellt [81]. Außerdem zeigt das Absorptionsspektrum von Dendrimer 2 eine Rotverschiebung im Vergleich zu Dendrimer 1 (Abbildung 1.17).

Die Rotverschiebung der Absorptionsspektren von Dendrimer 2 führt zur Verkleinerung der Bandlücke von jenem. Dendrimer 2 besitzt ein breiteres Absorptionsspektrum als Dendrimer 1, daher absorbiert Dendrimer 2 mehr Licht als Dendrimer 1. Eingebaut in eine BHJ-Solarzelle erreicht diese einen PCE-Wert von 1,12%, im Gegensatz zu Dendrimer 1 mit einem PCE-Wert von nur 0,4% [80].

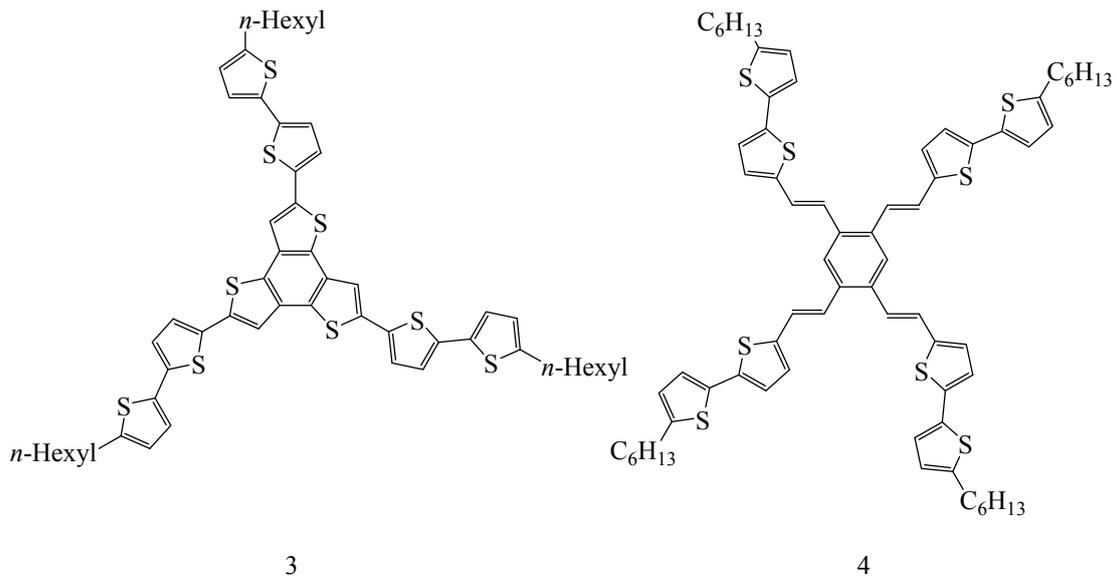


Abbildung 1.18: Chemische Strukturen von Dendrimer 3 und 4.

In Abbildung 1.18 sind zwei weitere Dendrimere mit ähnlichen Strukturen wie Dendrimer 1 und 2 dargestellt. Dendrimer 3 [82] und 4 [83] erreichen in einer BHJ-Solarzelle jeweils einen PCE-Wert von 1,14% und 0,59%. Im Vergleich zu PCE-Werten mit linear konjugierten Polymeren haben konjugierte Dendrimere in BHJ-Solarzellen einen kleineren PCE-Wert. Daher sollen neue Strukturtypen in Anlehnung an Dendrimere entwickelt werden, die optimalerweise bessere Solarzelleneigenschaften aufweisen sollen.

1.10 Ziel der Arbeit

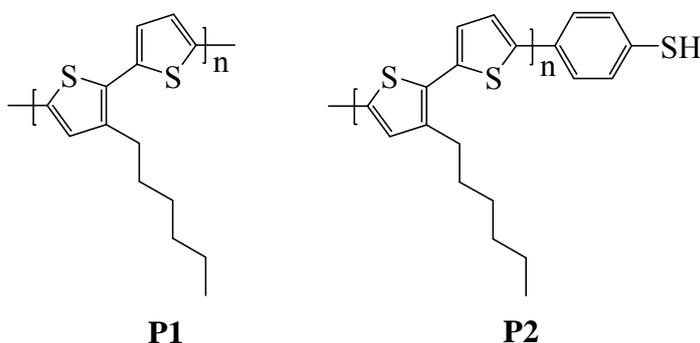
Das Ziel der Arbeit ist die Herstellung von verschiedenen konjugierten Materialien für Anwendungen in hybriden und organischen Solarzellen.

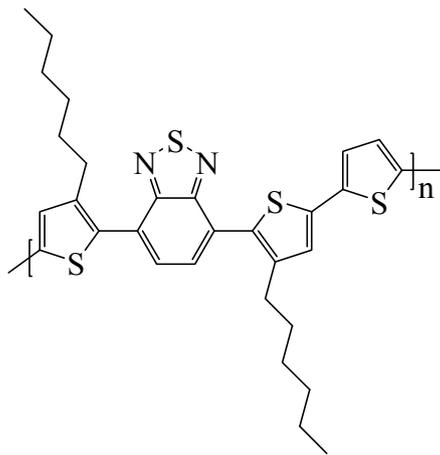
In *Kapitel 2* werden Thiophen- und Benzothiadiazol-basierende Copolymere vorgestellt und anschließend mit endständigen Thiolverbindung funktionalisiert. Anschließend sollen die so funktionalisierten Copolymere mit PbS-Nanokristallen mittels Anbindung an die Thiolverbindung zu Nanokompositen umgewandelt werden. Diese Nanokompositstrukturen werden anschließend als aktive Schichten in einer hybriden Solarzelle getestet.

In *Kapitel 3* soll ein Copolymer aus einer Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol-Einheit als Donor und einer 2,2-Dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol-Einheit als Akzeptor durch eine Palladium-katalysierte Stille-Kupplungsreaktion synthetisiert und anschließend in einer Solarzelle getestet werden.

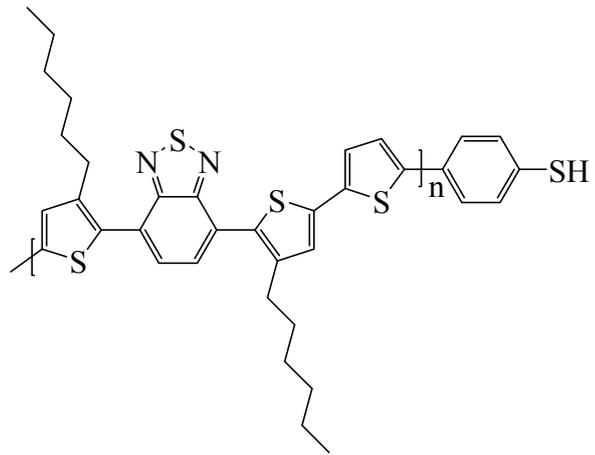
In *Kapitel 4* soll ein sternförmiges Molekül hergestellt werden. In dem sternförmigen Molekül besteht die Verzweigungsstruktur aus Donoren und Akzeptoren. Der Kern des sternförmigen Moleküls ist 1,3,5-Triethynylbenzol.

Zielmoleküle von Kapitel 2

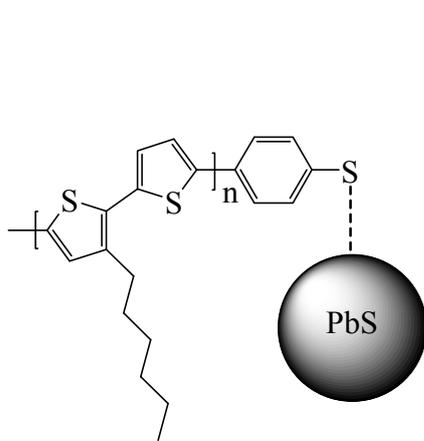




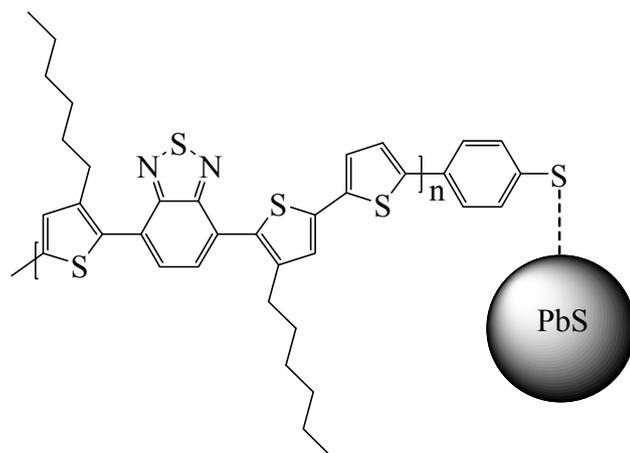
P3



P4

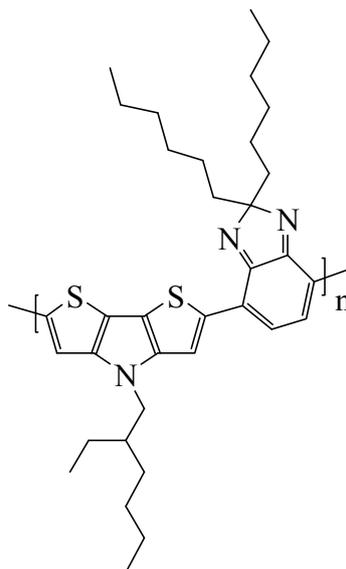


NC2



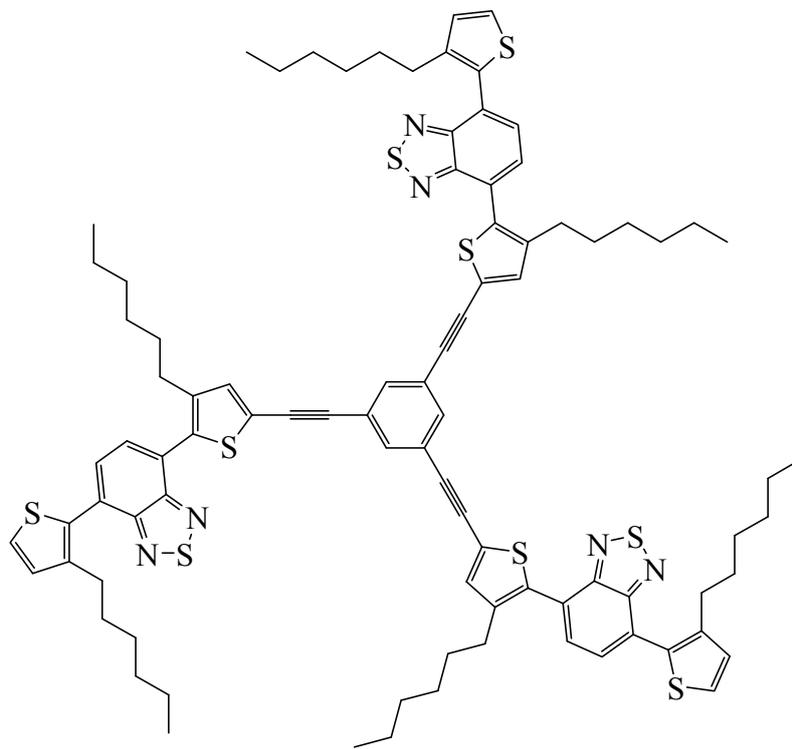
NC4

Zielmolekül von Kapitel 3



PDTP-IM

Zielmolekül von Kapitel 4



S1

2. Thiophen und Benzothiadiazol-basierte Copolymer-PbS Komposite

2.1 Zielsetzung

Hybrid Solarzellen können z.B. aus einer Kombination von PbS Nanokristallen als anorganische Halbleiter mit Donor-Akzeptor konjugierten Copolymeren bestehen [84,85].

In der Studie von P. N. Prasad *et al.* wurde berichtet, dass Poly[(2,6-(*N*-(1-octylonyl)dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(4,7-[2,1,3]benzothiadiazol)] (PDTPBT) mit PbS-Nanokristallen durch die direkte chemische Nachbehandlung mit 1,2-Ethandithiol als Vernetzungsmittel zum Nanokomposit gebildet wurde. Dieses Nanokompositmaterial wurde anschließend als aktive Schicht in einer hybriden BHJ-Solarzelle eingesetzt. Die erhaltenen BHJ-Solarzellen Werte zeigen unter anderem einen PCE-Wert von 3,78% [86]. Der aktuelle PCE-Wert mit einer aus PbS als kolloidaler Quantenpunkt bestehenden Solarzelle liegt bei 7% [87].

In dieser Arbeit sollen zuerst Thiophen-basierte Copolymere mit „Donor-Donor“ Struktur und Benzothiadiazol-basierte Copolymere mit „Donor-Akzeptor-Donor“ Struktur durch eine Stille-Kupplungsreaktion synthetisiert werden. Die beiden Copolymere werden anschließend mit 4-Brombenzothiol funktionalisiert. Das Thiol als Ankergruppe soll im Zuge des Austauschs mit dem Ölsäure-Liganden am PbS-Nanokristall die Thiol-funktionalisierten Copolymere mit den PbS-Nanokristallen verbinden. Der so dargestellte Copolymer-PbS-Nanokristall-Nanokomposit soll als aktive Schicht in hybriden BHJ-Solarzellen getestet werden.

2.2 Synthese und Charakterisierung der Monomere

Thiophen wurde durch zweifache Stannylierung mit Trimethylzinnchlorid zu 2,5-*Bis*(trimethylstannyl)thiophen (**1**) umgesetzt [93]. Als Reaktionspartner in der Stille-Kupplungsreaktion wurde 3-Hexylthiophen mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) dibromiert [94].

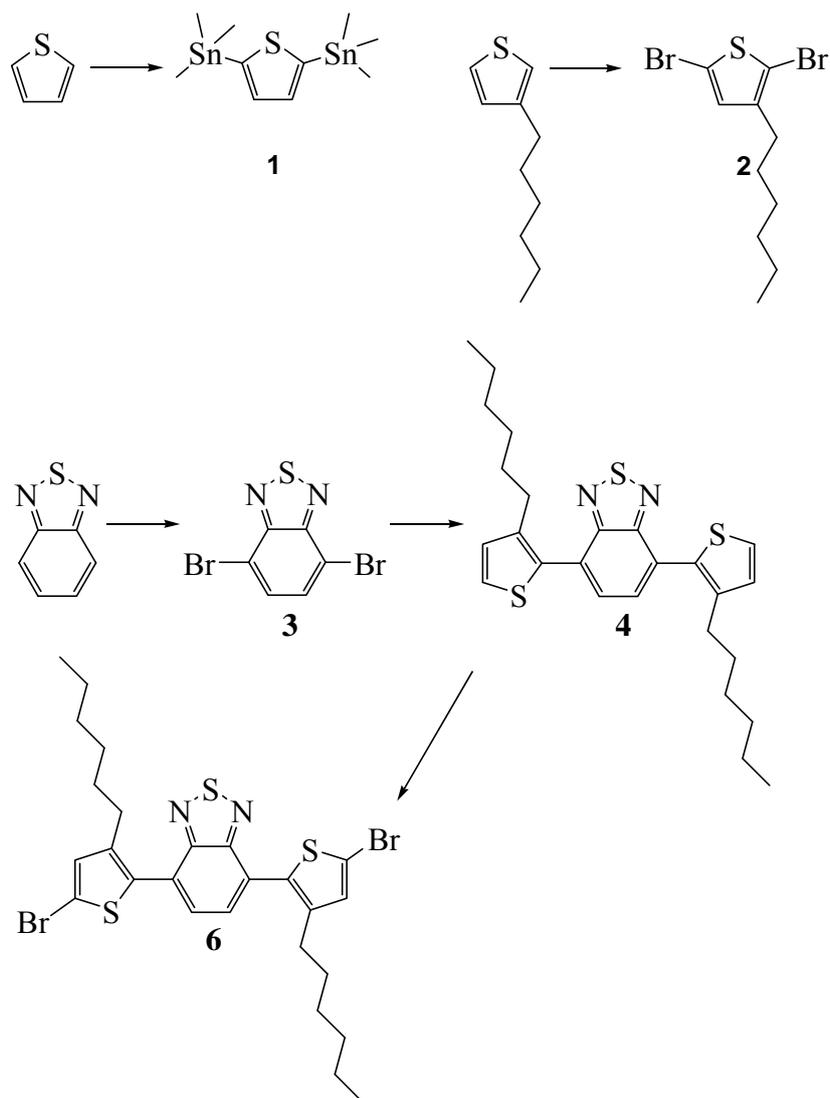


Abbildung 2.1: Syntheschema für 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (1), 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (2) und 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (6)

4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (6) wurde nach einer literaturbekannten dreistufigen Synthese hergestellt [95,96,97]. Zuerst wurde 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (3) durch Bromierung vom kommerziell erhältlichen Benzo[c][1,2,5]thiadiazol in HBr-Lösung mit elementarem Brom synthetisiert. Anschließend wurde 3 weiter mit 2-(3-Hexylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan durch Suzuki-Kupplungsreaktion zu 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (4) umgesetzt. Zu dem letzten Schritt wurde 4 mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zur gewünschten Verbindung 6 umgesetzt. Die Synthese der Monomere 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (1), 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (2)

und 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**6**) ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

2.2.1 Charakterisierung von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (**1**)

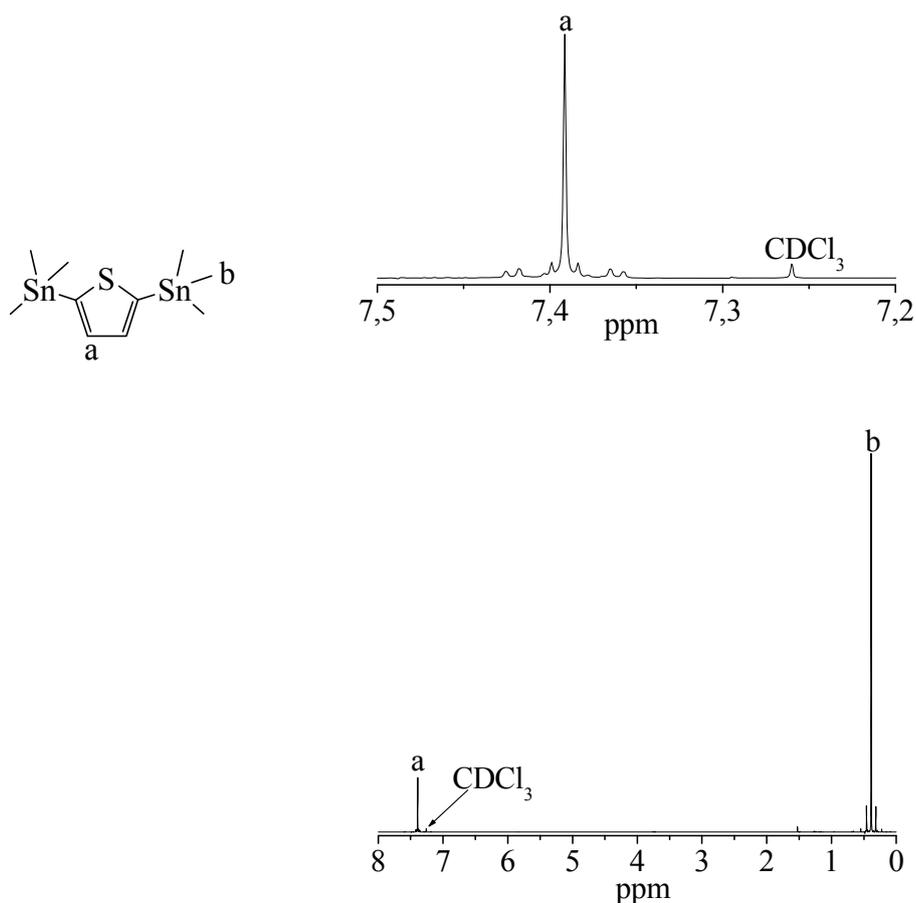


Abbildung 2.2: ¹H-NMR-Spektrum von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen, gemessen in CDCl₃ (400 MHz).

2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen ist ein symmetrisches Molekül. Im ¹H-NMR-Spektrum von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (Abbildung 2.2) ist das typische Singulett der Protonen der Methylgruppe **b** bei $\delta = 0,39$ ppm zu erkennen. Die aromatischen Thiophen-Protonen **a** von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen zeigen ein Singulett bei $\delta = 7,4$ ppm. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum kann das Signal bei $\delta = -8,21$ ppm dem Methyl-Kohlenstoff zugewiesen werden. Im aromatischen Bereich sind die erwarteten zwei Signale bei $\delta = 140,0$ und $135,8$ ppm zu erkennen. Der Molekülpeak

von 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen wurde im GC-Massenspektrum bei $m/z = 410$ (M^+) gefunden.

2.2.2 Charakterisierung von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (2)

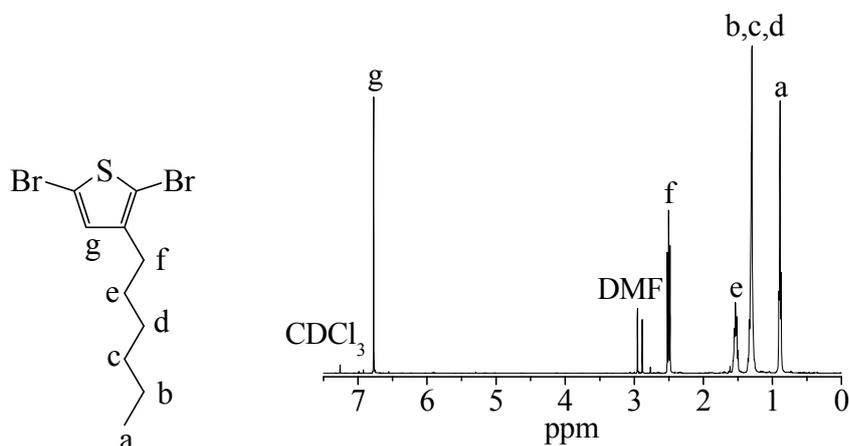


Abbildung 2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen, gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

Zur Herstellung von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen wurde 3-Hexylthiophen mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zweifach bromiert (Abbildung 2.1). Im aliphatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbildung 2.3) von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen erscheinen die Signale der Hexylkette zwischen $\delta = 2,50-0,89$ ppm. Die aliphatischen Protonen **f** sind hier als Triplet bei $\delta = 2,50$ ppm zu sehen. Die Protonen **e** erscheinen bei $\delta = 1,53$ ppm. Ein Multiplett-Signal ergibt die Protonen **b-d** bei $\delta = 1,35-1,29$ ppm. Die Methyl-Protonen **a** sind als Triplet bei $\delta = 0,89$ ppm zu sehen. Das Singulett-Signal des einzigen Thiophen-Protons wurde bei $\delta = 6,77$ ppm gezeigt. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten sechs Signale im aliphatischen Bereich $\delta = 31,3; 29,3; 29,2; 28,6; 22,4$ und $13,9$ ppm und die vier Signale im aromatischen Bereich $\delta = 142,8; 130,7; 110,1$ und $107,7$ ppm. Der Molekülpeak von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen wurde im GC-Massenspektrum bei $m/z = 326$ (M^+) gefunden.

2.2.3 Charakterisierung von 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (3)

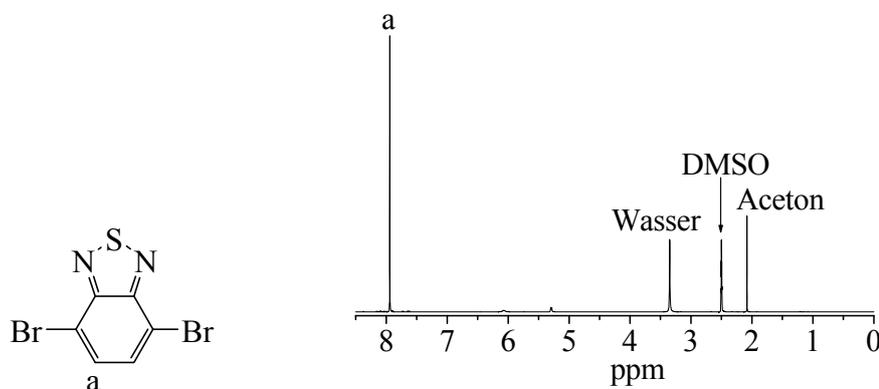


Abbildung 2.4: ^1H -NMR-Spektrum von 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (3), gemessen in DMSO (400 MHz).

Das ^1H -NMR-Spektrum von 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol zeigt ein Signal der Protonen **a** bei $\delta = 7,71$ ppm als Singulett im aromatischen Bereich (Abbildung 2.4). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden drei Signale bei $\delta = 153,2$; 132,7 und 114,1 ppm gefunden. Der Molekülpeak von 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol wurde im LC-Massenspektrum bei $m/z = 294,83$ (M^+) gefunden.

2.2.4 Charakterisierung von 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (4)

Das ^1H -NMR-Spektrum von 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (Abbildung 2.5) zeigt vier Signale im aliphatischen Bereich. Die Protonen (**f**) sind bei $\delta = 2,69$ ppm als Triplett mit der Kupplungskonstanten 7,73 und 7,93 Hz, die Protonen (**a**) bei $\delta = 0,84$ ppm als Triplett mit der Kupplungskonstanten 6,86 Hz, die Protonen (**b-d**) als Multipllett bei $\delta = 1,29$ -1,19 ppm, die Protonen (**e**) auch als Multipllett bei $\delta = 1,67$ -1,61 ppm zu sehen. Im aromatischen Bereich treten drei Signale auf. Die Protonen (**i**) erscheinen bei $\delta = 7,65$ ppm als Singulett. Die Protonen (**g, h**) sind jeweils bei $\delta = 7,11$ -7,10 ppm und 7,44-7,42 ppm als Dublett zu erkennen. Die Kupplungskonstanten wurden zu je 5,19 Hz berechnet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sieht man sechs Signale im aliphatischen Bereich bei $\delta = 31,8$; 30,9; 29,6; 29,3; 22,7 und 14,2 ppm, sieben Signale im aromatischen Bereich bei $\delta = 154,5$;

141,9; 132,4; 130,1; 129,5; 127,7 und 126,1 ppm. Der Molekülpeak von 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol wurde im GC-Massenspektrum bei $m/z = 468$ (M) gefunden.

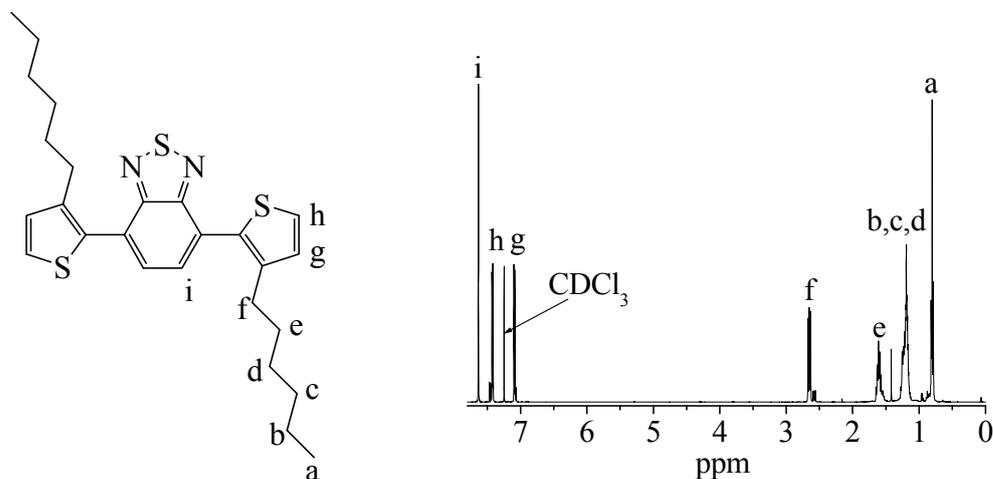


Abbildung 2.5: ^1H -NMR-Spektrum von 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**4**), gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

2.2.5 Charakterisierung von 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**6**)

Das Produkt 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol konnte per ^1H -NMR-Spektrum, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (Abbildung 2.6) wurden die Signale der Protonen (**a-f**) der Hexylkette zwischen $\delta = 2,61$ - $0,81$ ppm als Multiplett gefunden. Nach der Dibromierung der Verbindung 7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) ist das Signal der Protonen (**h**) im ^1H -NMR-Spektrum von 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol verschwunden, weil die Protonen an der Position (**h**) von 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol beidseitig durch jeweils ein Bromatom substituiert wurden. Daher wurden nur zwei Signale im aromatischen Bereich bei $\delta = 7,05$ und $7,60$ ppm gefunden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden, wie erwartet, sechs Signale im aliphatischen Bereich bei $\delta = 31,8$; $30,8$; $29,7$; $29,3$; $22,8$ und $14,3$ ppm, sieben Signale im aromatischen Bereich bei $\delta = 154,2$; $142,8$;

133,9; 132,3; 130,0; 126,9 und 113,5 ppm gefunden. Die Massenspektrometrie ergibt MS (APLI): $m/z = 734 (M+A_g)^+$ (A_g Masse = 106,9).

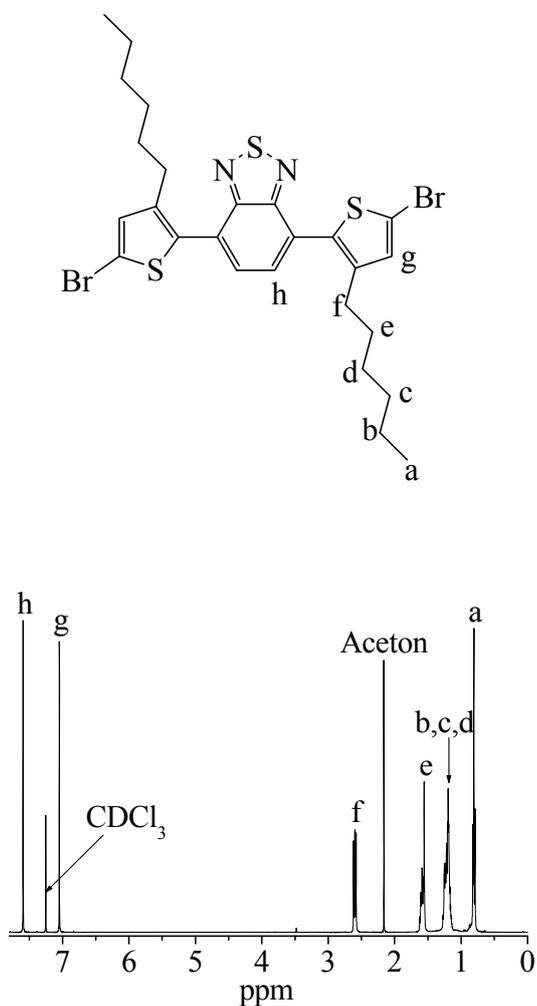


Abbildung 2.6: ¹H-NMR-Spektrum von 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**6**), gemessen in CDCl₃ (400 MHz).

2.3 Synthese und Charakterisierung der Thiophen-basierten Copolymere **P1** und **P2**

Das Thiophen-basierte Monomer 2,5-Dibrom-3-hexyl-thiophen wird mit dem distannyliertem Thiophen 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen in einer Kreuzkupplungsreaktion nach Stille zu dem entsprechenden Copolymer umgesetzt (Abbildung 2.7). Dabei wird das Poly[(3-hexylthiophen)-*alt*-(thiophen)] (**P1**) mittels einer mikrowellenunterstützten Reaktion erhalten. Die Polymerisation wurde in einem Mikrowellegerät (CEM) bei 300 Watt für 15 Minuten durchgeführt [100,102].

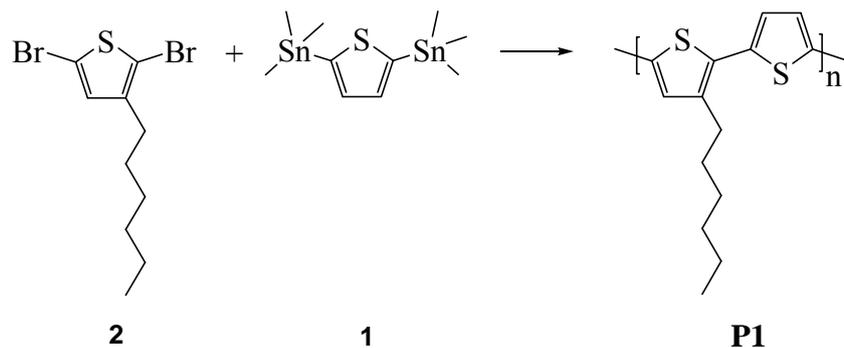


Abbildung 2.7: Synthese von Poly[(3-hexylthiophen)-*alt*-(thiophen)] **P1**.

Poly[(3-hexylthiophen)-*alt*-(thiophen)] wurde nach der Soxhlet-Fraktionierung mit einer Ausbeute von 25% in der Chloroform-Fraktion ($M_n = 8200$ g/mol, $M_w = 14900$ g/mol) erhalten. Die Abbildung 2.8 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly[(3-hexylthiophen)-*alt*-(thiophen)]. Im Unterschied zu den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Monomere sind die Signale der Protonen des Copolymers breiter, so dass die Feinaufspaltung nicht mehr zu sehen ist und zwei oder mehr Signale zu einzelnen Signalen verschmelzen können. Die Signale der Hexylseitenkette sind zwischen $\delta = 2,77$ - $0,88$ ppm zu finden. Das Signal der aromatischen Protonen (**g** und **h**) der Thiophenringe wurde zu einem breiten Singulett bei $\delta = 7,01$ ppm.

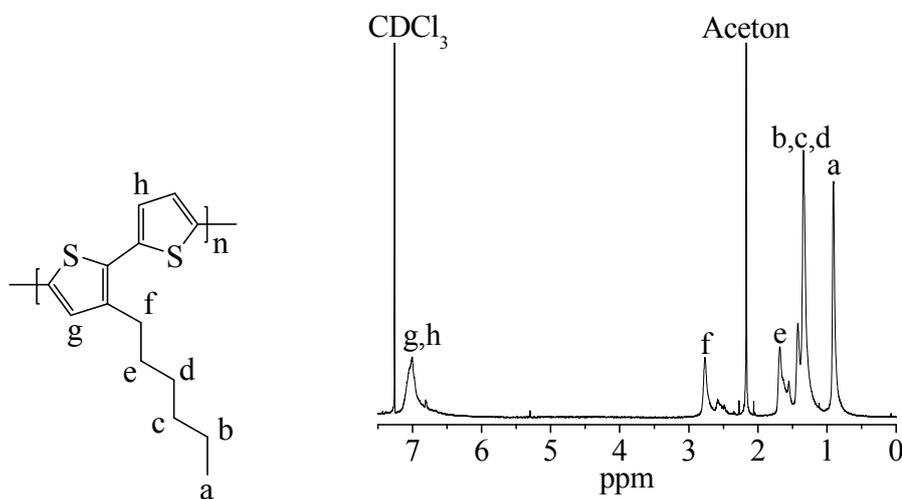


Abbildung 2.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly[(3-hexylthiophen)-*alt*-(thiophen)] gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

Das in der Arbeit erwähnte Copolymer **P2** wurde durch Funktionalisierung von **P1** mit 4-Brombenzoldthiol hergestellt. Das 4-Brombenzoldthiol wurde dabei als Endcapper zur Reaktionsmischung zugegeben. Molekulargewichtsbestimmung von **P2** zeigt in

der Chloroform-Fraktion ein M_n von 8000 g/mol und ein M_w von 15000 g/mol an [100,102].

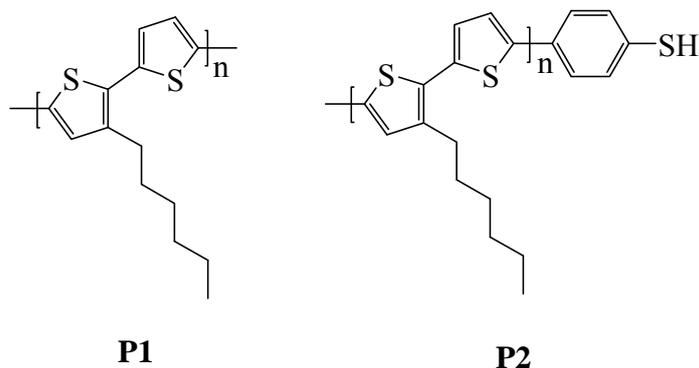


Abbildung 2.9: chemische Strukturen von **P1** und **P2**.

2.4 Synthese und Charakterisierung der Benzothiadiazol-basierten Copolymere **P3** und **P4**

Ein weiteres Polymer wurde für die Anbindung an die Nanopartikel synthetisiert. Das Polymer wurde ebenfalls durch Stille-Kupplungsreaktion hergestellt. Das Monomer 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen wurde weiter als eine Donorkomponente für die Copolymerisation verwendet. Das andere Monomer wird so konzipiert, dass dieses Monomer sowohl eine Donorkomponente als auch eine Akzeptorkomponente enthält. In diesem Abschnitt wird die Synthese und Charakterisierung der resultierenden Benzothiadiazol-basierten Copolymere beschrieben. Das Monomer 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol wurde mit dem distannyltiertem Thiophen 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen in einer Stille-Kreuzkupplungsreaktion zu den entsprechenden Copolymeren umgesetzt (Abbildung 2.11). Dabei wurde Poly[(4,7-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)-*alt*-(thiophen)] (**P3**) über die mikrowellenunterstützte Reaktion erhalten. Die Polymerisation wurde bei 300 Watt für 15 Minuten im Mikrowellegerät (CEM) durchgeführt [100,102]. In Abbildung 2.10 ist das Syntheschema für Poly[(4,7-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)-*alt*-(thiophen)] (**P3**) dargestellt.

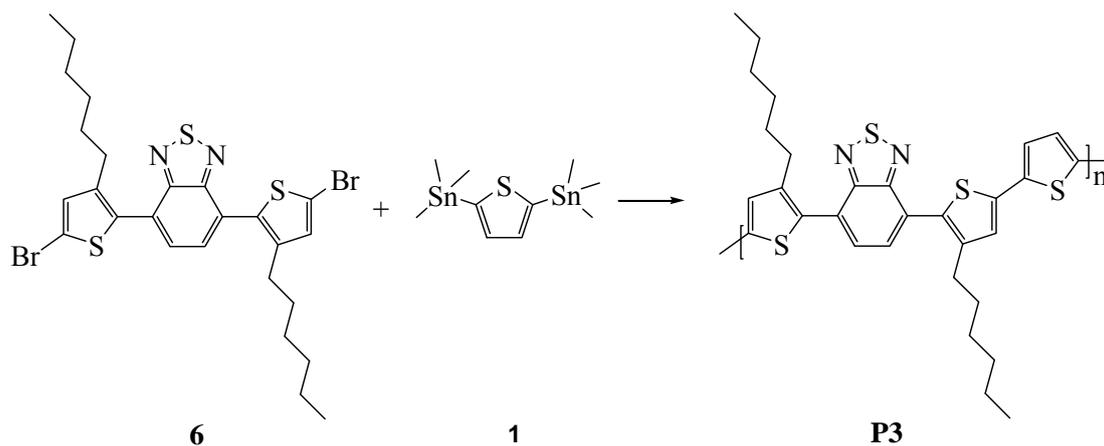


Abbildung 2.10: Synthese von Poly[(4,7-*bis*(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)-*alt*-(thiophen)] (**P3**).

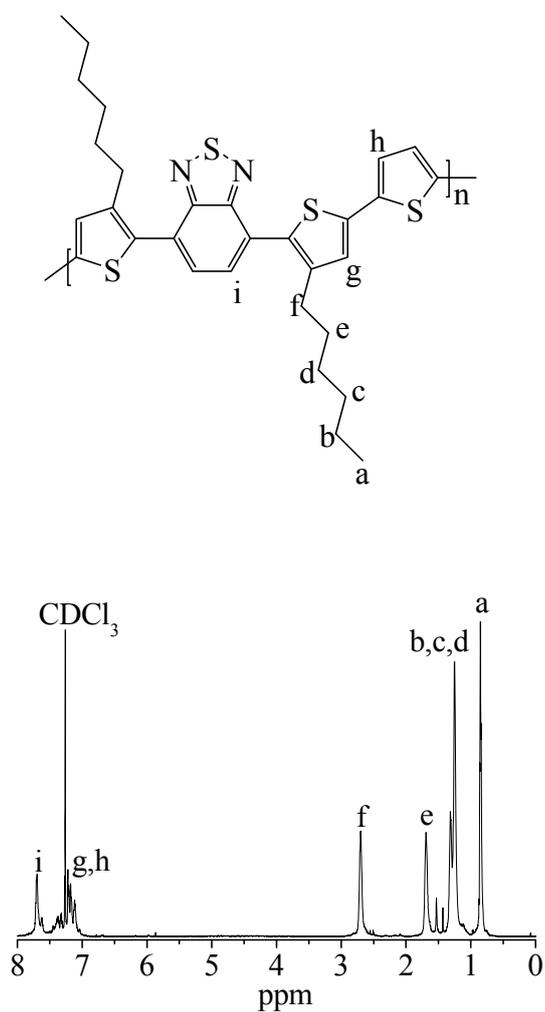


Abbildung 2.11: ¹H-NMR-Spektrum von Poly[(4,7-*bis*(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)-*alt*-(thiophen)] (**P3**), gemessen in CDCl₃ (400 MHz).

Poly[(4,7-*bis*(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)-*alt*-(thiophen)] (**P3**) wurde nach der Soxhlet-Fraktionierung mit einer Ausbeute von 22% in der Chloroform-Fraktion ($M_n = 7900$ g/mol, $M_w = 16000$ g/mol) erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Poly[(4,7-*bis*(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)-*alt*-(thiophen)] (**P3**) (Abbildung 2.11) zeigt neben den Hexylketten (zwischen $\delta = 0,86$ - $2,77$ ppm) die erwarteten zwei Signale im aromatischen Bereich für die Benzothiadiazol-, 3-Hexylthiophen- und Thiophen-Protonen ($7,69$; $7,22$ - $7,11$ ppm). Wie bei Polymeren üblich, sind die Signale stark verbreitert und zeigen kein Aufspaltungsmuster.

In Analogie zur Synthese von **P2** wurde Poly[(4,7-*bis*(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)-*alt*-(thiophen)] (**P3**) auch durch Zugabe von 4-Brombenzoldithiol am Ende der Hauptkette von **P3** mit einer Thiol-Verbindung funktionalisiert. Das mit der Thiol-Verbindung funktionalisierte Copolymer **P3** wird nach der Funktionalisierung **P4** genannt. Der Struktur der Copolymere von **P3** und **P4** ist in Abbildung 2.12 gezeigt.

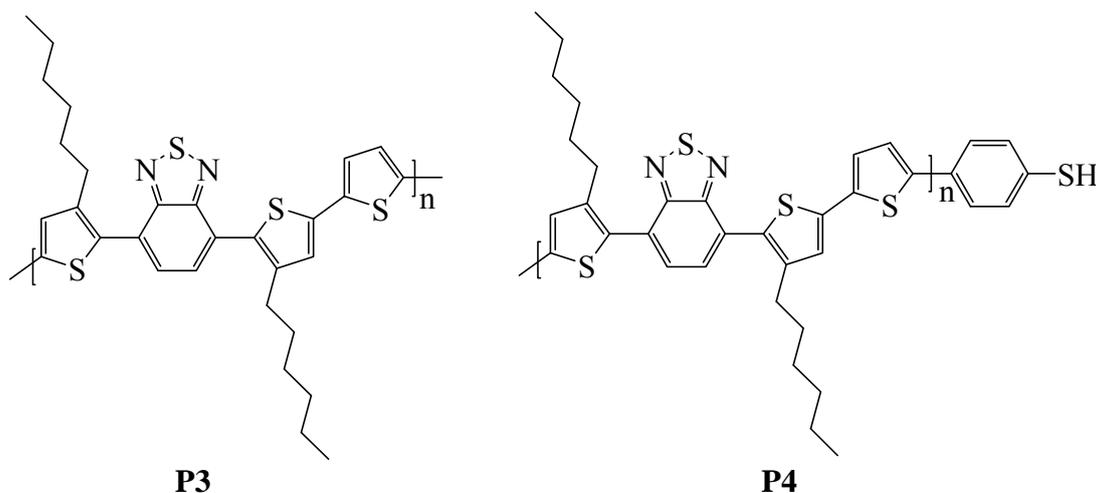


Abbildung 2.12: chemische Strukturen von **P3** und **P4**.

2.5 Synthese und Charakterisierung der PbS-Nanokomposite NC2 und NC4

Die beiden PbS Nanokristall-Copolymer Verbindungen Nanokomposit **2** (**NC2**) und Nanokomposit **4** (**NC4**) (Abbildung 2.13) wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Eychmüller (Technische Universität Dresden) hergestellt [102,104,105].

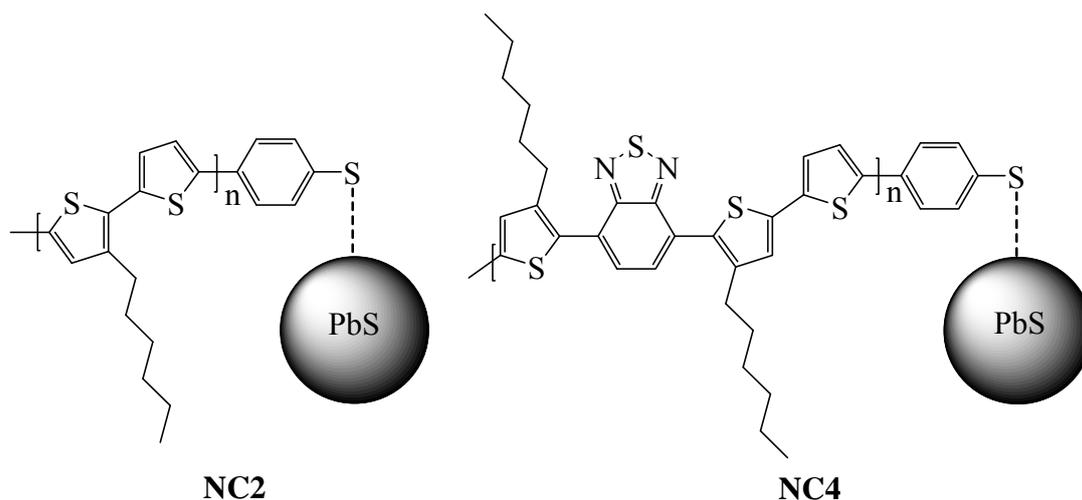


Abbildung 2.13: chemische Strukturen von **NC2** und **NC4**.

Für die Herstellung von Nanokomposit **2** und Nanokomposit **4** wurden die PbS Nanokristalle jeweils mit 0,5 ml Polymerlösung von **P2** und **P3** in Tetrahydrofuran (10mg/ml) über Nacht vermischt. Anschließend wurde das Rohprodukt aus Ethanol ausgefällt und zweimal mit *n*-Butanol gewaschen. Das Endprodukt wurde im Vakuum getrocknet. Die beiden Endprodukte wurden als schwarzes Pulver erhalten.

Um die Uniformität der Polymere zu detektieren wurde MALDI-TOF-Massenspektrometrie betrieben. Die durch eine Stille-Kreuzkupplungsreaktion synthetisierten Copolymere **P1** und **P3** enthalten am Polymerketteende drei mögliche Varianten von Endgruppen: H/H, H/Br und Br/Br. Hummelen *et al.* hat gezeigt, dass alle Polymerketten, die durch die Stille-Kreuzkupplungsmethode synthetisiert wurden, drei verschiedene Peaks $X^B X_n$, X_n und $X_n X^A$ zeigen. Durch Co-Polymerisation zweier Monomere X^A und X^B entsprechen die Molekülmasse Peaks der beiden Monomere A, B und X_n ($X^A X^B$)_n [88]. Die Analyse des MALDI-TOF Massenspektrums von **P3** (Abbildung 2.14) zeigt eine Verteilung um den wahrscheinlichsten Hauptpeak bei 2745,6 Da. Jeder Peak in diesem Spektrum ist repräsentativ für einen unterschiedlichen Polymerisationsgrad. Der Abstand zwischen zwei Peaks beträgt 548,8 Da und spiegelt die Masse der beiden Monomer-Grundeinheiten wider. Aus den zwei absoluten Massen der Polymerverteilung-Signale (2745,7 und 2824,8 Da) lassen sich die Endgruppen bestimmen. Diese Massenwerte setzen sich aus der Zahl *n* von Wiederholungseinheiten mit einem Molekulargewicht von 548,8 Da und die Massen der zwei wahrscheinlichen Endgruppen zusammen [102].

Durch Division von 2745,7 Da durch die Masse der Wiederholungseinheit lässt sich n zu 5,003 berechnen. Die Massen beider Endgruppen werden durch Multiplikation des Restwertes 0,003 mit der Masse der Wiederholungseinheit (548,8 Da) zu 1,7 Da bestimmt. Die Masse der Endgruppe anderer Peaks beläuft sich zu 80,8 Da. Die wahrscheinlichsten Endgruppen sind im synthetisierten Polymer **P3** H/Br und H/H.

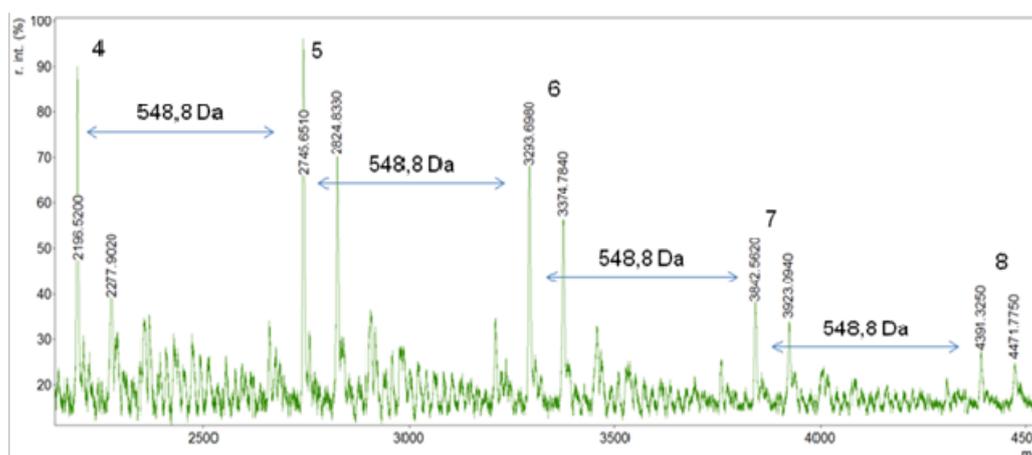


Abbildung 2.14: MALDI-TOF Massenspektrum von **P3**.

Um den Ligandenaustausch zu bestätigen, wird ein thiol-funktionalisiertes Endcappermolekül - 4-Bromobenzolthiol verwendet. Die Abbildung 2.15 c zeigt, dass die CH_2 - und die CH_3 -Streckschwingungen ($2750\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$) und die CH_2 - und die CH_3 -Deformationsschwingungen ($1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) der Ölsäure im PbS-4-Bromobenzolthiol FT-IR Spektrum nicht vorhanden sind. Es könnte auch für den Nanokomposit **NC2** und **NC4** der Fall sein. Die Anwesenheit der Methylengruppen in den Seitenketten der organischen Kopie bedeckt dieses Verschwinden. Das Verschwinden kommt bei der SH-Vibration vor, an 2564 cm^{-1} im 4-Bromobenzolthiol Spektrum. Das bedeutet, dass die Thiolgruppe von 4-Bromobenzolthiol an der Oberfläche des PbS Nanokristalls gebunden wurde und die Ölsäure durch die Thiolgruppe ausgetauscht wurde. Die kovalente Bindung zwischen der Thiolgruppe der Copolymere **P2** und **P4** und dem PbS Nanokristall ist daher sehr wahrscheinlich [102].

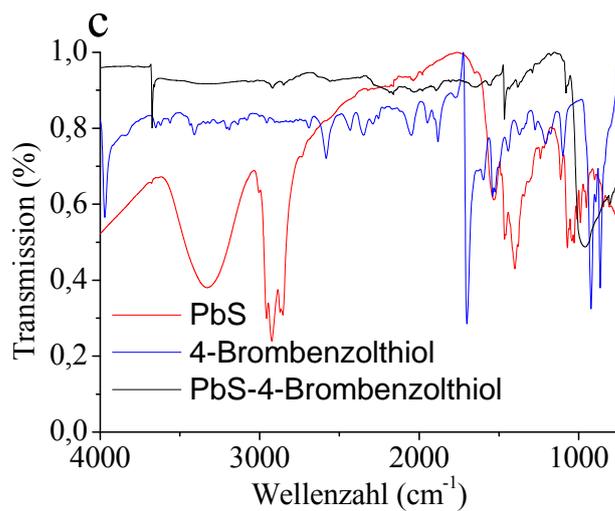
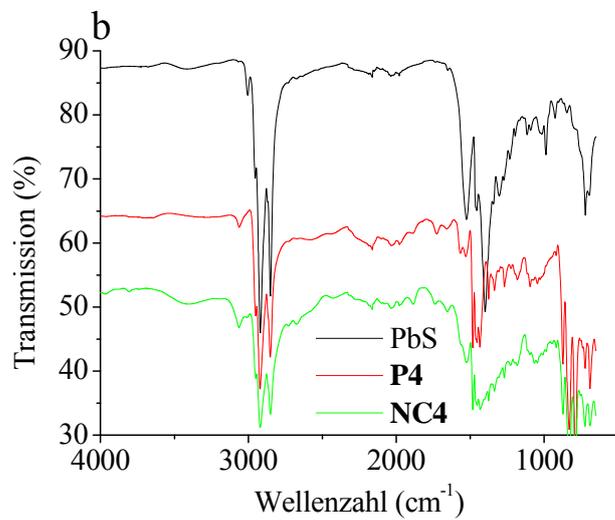
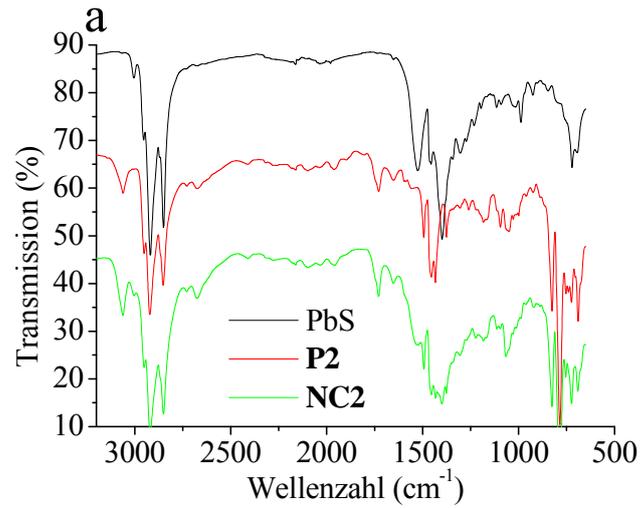


Abbildung 2.15: FT-IR Spektrum von (a) PbS, **P2** und **NC2**, (b) PbS, **P4**, **NC4**, (c) PbS, 4-Brombenzolthiol, PbS-4-Brombenzolthiol [102].

Die Oberflächen des PbS Nanokristalls wurden durch den Ligandenaustausch verändert. Bei der visuellen Betrachtung der Tetrachlorethenlösung von **NC2** und **NC4** ist eine Farbänderung im Vergleich zur Tetrachlorethenlösung von PbS, **P2** und **P4** zu beobachten (Abbildung 2.16) [102].

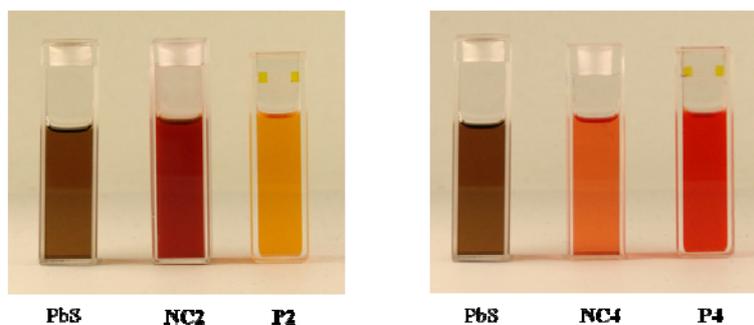


Abbildung 2.16: PbS, **NC2**, **P2**, **NC4** und **P4** in Tetrachlorethen [102].

2.6. Optische Eigenschaften von **P2**, **P4**, **NC2** und **NC4**

Wegen ihrer guten Löslichkeit können aus allen vier Copolymeren **P1-P4** gleichförmige dünne Filme hergestellt werden.

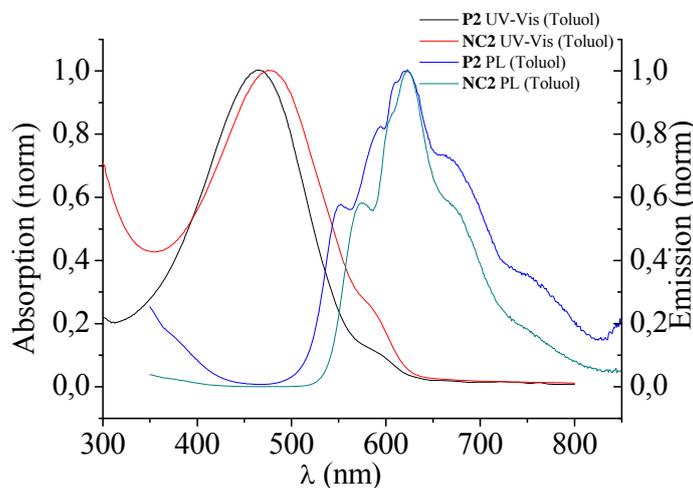


Abbildung 2.17: Absorptionsspektrum von **P2** und **NC2** in Toluol, Emissionsspektrum von **P2** und **NC2** (angeregt bei 350 nm) in Toluol.

Das Absorptionsspektrum von **P2** zeigt in Toluollösung ein Maximum bei 463 nm. Das Maximum des Absorptionsspektrums des Nanopartikels **NC2** liegt leicht bathochrom verschoben bei 476 nm. Das Fluoreszenzspektrum in Toluollösung von

P2 und **NC2** zeigt bei einer Anregung bei 350 nm eine strukturierte Bande mit einem Maximum bei 621 nm und 624 nm, dabei ist die Emissionsbande des reinen Polymeren **P2** breiter als die von **NC2** (Abbildung 2.17).

In den Absorptionsspektren zeigen sich für **P4** und **NC4** keine großen Unterschiede in Lösung (langwelliges Maximum bei 496 nm mit zwei Schultern bei 381 nm und 321 nm (**P4**) bzw. 496 nm mit zwei Schultern bei 377 nm und 321 nm (**NC4**) (Abbildung 2.18). Das Fluoreszenzspektrum zeigt bei einer Anregung von 350 nm jeweils ein Maximum bei 683 nm (**P4**) und 673 nm (**NC4**).

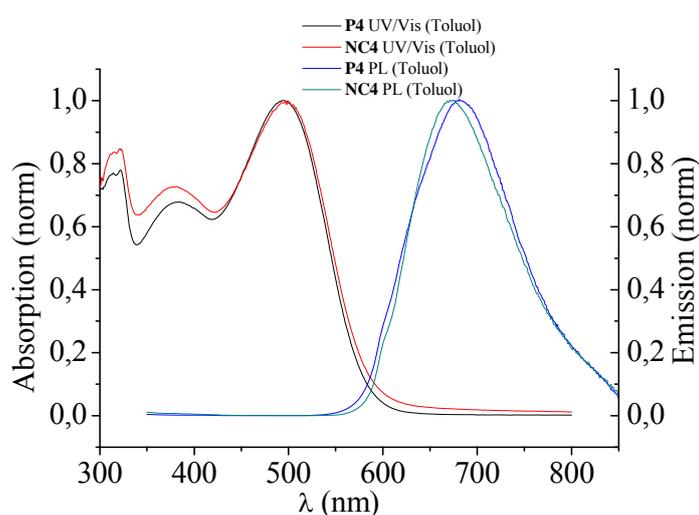


Abbildung 2.18: Absorptionsspektrum von **P4** und **NC4** in Toluol, Emissionsspektrum von **P4** und **NC4** (angeregt bei 350 nm) in Toluol.

2.7 Solarzeleigenschaften von **P2**, **P4** und **NC2**

Untersuchungen zur Tauglichkeit von **P2**, **P4** und **NC2** als Donormaterial in einer BHJ- und einer hybriden BHJ-Solarzelle wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. U. Lemmer (KIT, Karlsruhe) durchgeführt.

Dabei wurden **P4** mit PC₆₁BM als Akzeptor im Verhältnis von 2:1, 1:1 und 1:2 vermischt und als aktive Schicht in einer BHJ-Solarzelle untersucht. **P2** und **NC2** mit PC₆₁BM als Akzeptor wurden zudem im Verhältnis von 1:1 vermischt und auch als aktive Schicht in einer BHJ-Solarzelle untersucht. Die Schichtdicke der aktiven Schicht in dem Bauelement betrug ca. 70 nm. Die Struktur der Bauelemente war

Glas/ITO/PEDOT:PSS/aktive Schicht/Ca/Al. Das Bauelement mit **NC2** als Donor liefert eine Effizienz η von 0,02%. Der Grund für die recht niedrige Effizienz des Bauelements mit **NC2** als Donorkomponente sind der niedrige Füllfaktor $FF=24\%$, der geringe Kurzschlussstrom $J_{sc}=0,37 \text{ mA/cm}^2$ und die geringe Leerlaufspannung $V_{oc}=212 \text{ mV}$, während das Bauelement mit **P2** als Donor einen Füllfaktor $FF=33\%$, einen Kurzschlussstrom $J_{sc}=2,5 \text{ mA/cm}^2$ und eine Leerlaufspannung von $V_{oc}=608 \text{ mV}$ besitzt. In Abbildung 2.20 ist die Strom-Spannungskurve dargestellt. Aufgrund der geringen Effizienz von **P4** als Donor im Bauelement wird **NC4** nicht im Bauelement getestet (Abbildung 2.19).

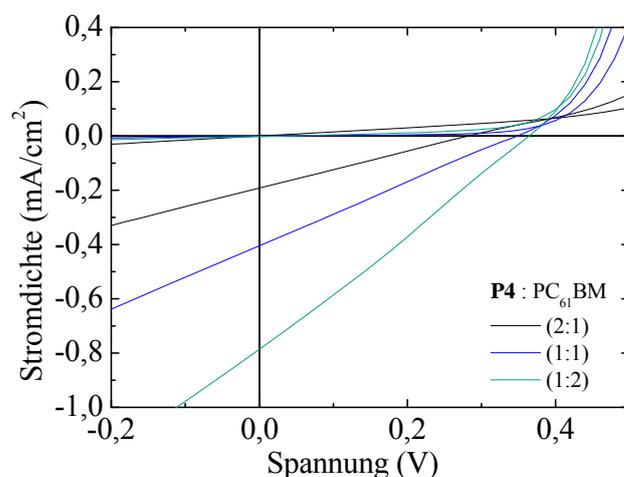


Abbildung 2.19: Strom-Spannungskennlinien der BHJ-Solarzelle mit einem **P4/PC₆₁BM**-System und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.

Die IPCE-Spektren von **P2** und **NC2** zeigen, dass zwischen 300 nm und 650 nm Photoströme von **P2** und **NC2** gemessen werden können (Abbildung 2.21 a), aber zwischen 1100 nm und 1350 nm nur ein Photostrom von **NC2** (Abbildung 2.21 b). Leider ist die gesamte Menge des Photostroms von **NC2** (zwischen 300 und 650 nm bzw. 1100 und 1350 nm) deutlich schwächer als die Menge des Photostroms von **P2** zwischen 300 und 600 nm.

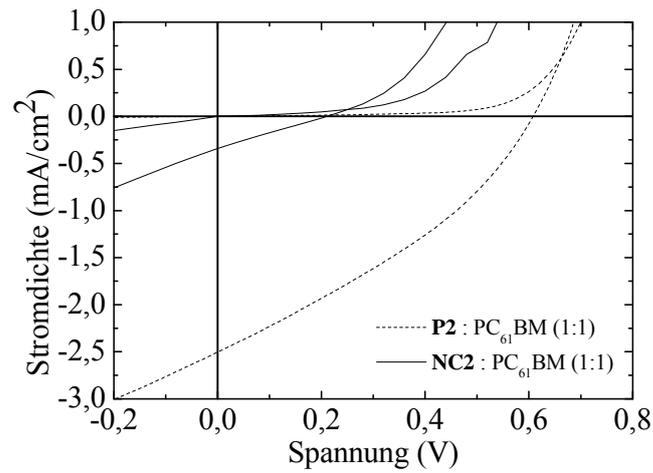


Abbildung 2.20: Strom-Spannungskennlinien der BHJ-Solarzelle aus **P2**/ PC_{61}BM und **NC2**/ PC_{61}BM -System.

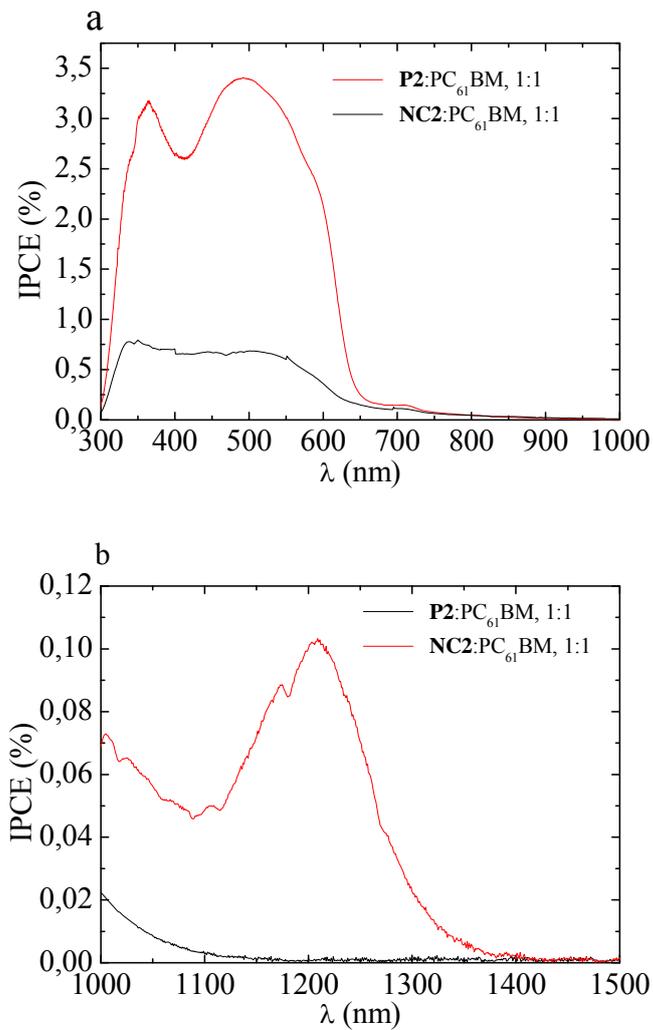


Abbildung 2.21: IPCE-Spektrum von **P2**: PC_{61}BM (a) und **NC2**: PC_{61}BM (b) Solarzellen.

Neben dem Bauelement aus der Kombination von **NC2** als Donor und PC_{61}BM als Akzeptor wurde auch eine Mischung aus **P2** mit PbS-Nanokristall als Donor und PC_{61}BM als Akzeptor in dem Bauelement getestet. Das verwendete Verhältnis von **P2**: PC_{61}BM beträgt in dem Bauelement 1:1. Die PbS-Nanokristalle wurden in der Gewichtsanteilen von 10%, 15%, 33%, 50% bezüglich des Gewichts von **P2** beigemischt.

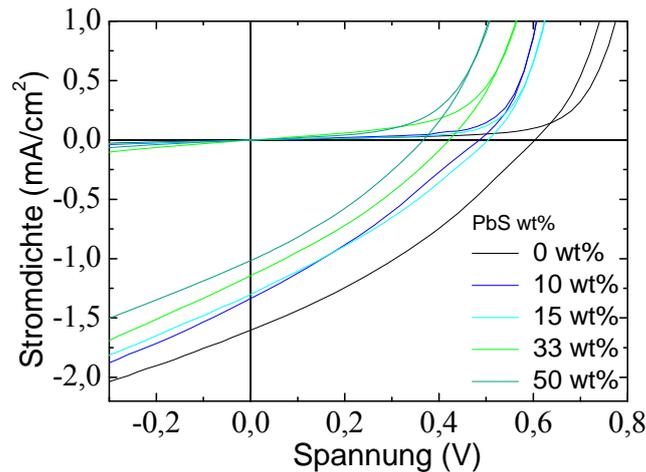


Abbildung 2.22: Strom-Spannungskennlinien der BJJ-Solarzelle aus **P2**/PbS (wt%)/ PC_{61}BM -System.

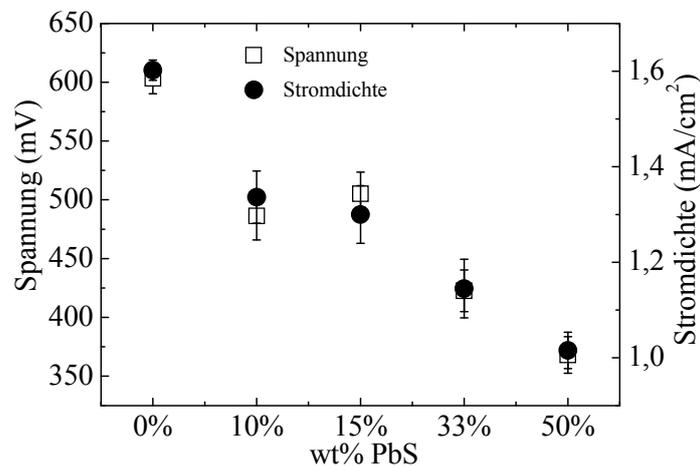


Abbildung 2.23: Strom-Spannung der BJJ-Solarzelle aus **P2**/PbS/ PC_{61}BM -System in Abhängigkeit von PbS (wt%).

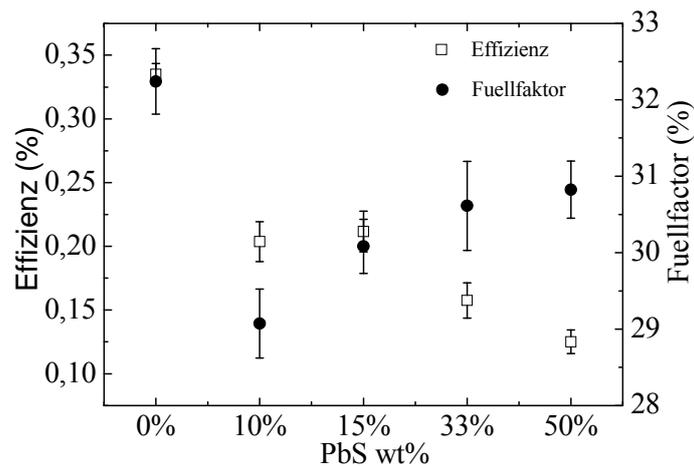


Abbildung 2.24: Effizienz und Füllfaktor der BHJ-Solarzelle in Abhängigkeit von PbS (wt%).

Die Strom-Spannungskennlinien (Abbildung 2.22) und die elektrischen Parameter (Abbildung 2.23 und Abbildung 2.24) beschreiben eine reduzierte Effizienz des Bauelements mit einem zunehmenden Gewichtsanteil von PbS-Nanokristallen in der Mischung. Das Bauelement ohne PbS-Nanokristalle besitzt die beste Umwandlungseffizienz PCE von 0,34% mit einer Leerlaufspannung (V_{oc}) von 600 mV und einem Kurzschlussstrom (J_{sc}) von 1,65 mA/cm².

Mit der Zunahme des Anteils von PbS-Nanokristallen in den Bauelementen zeigen AFM-Aufnahmen (Abbildung 2.25), dass zwar Nanokomposite durch Ligandenaustausch zwischen **P2** und PbS-Nanokristallen hergestellt werden konnten, aber sich die Phasenseparation der **P2** Copolymer Donoren und der PC₆₁BM Akzeptoren signifikant verschlechtert.

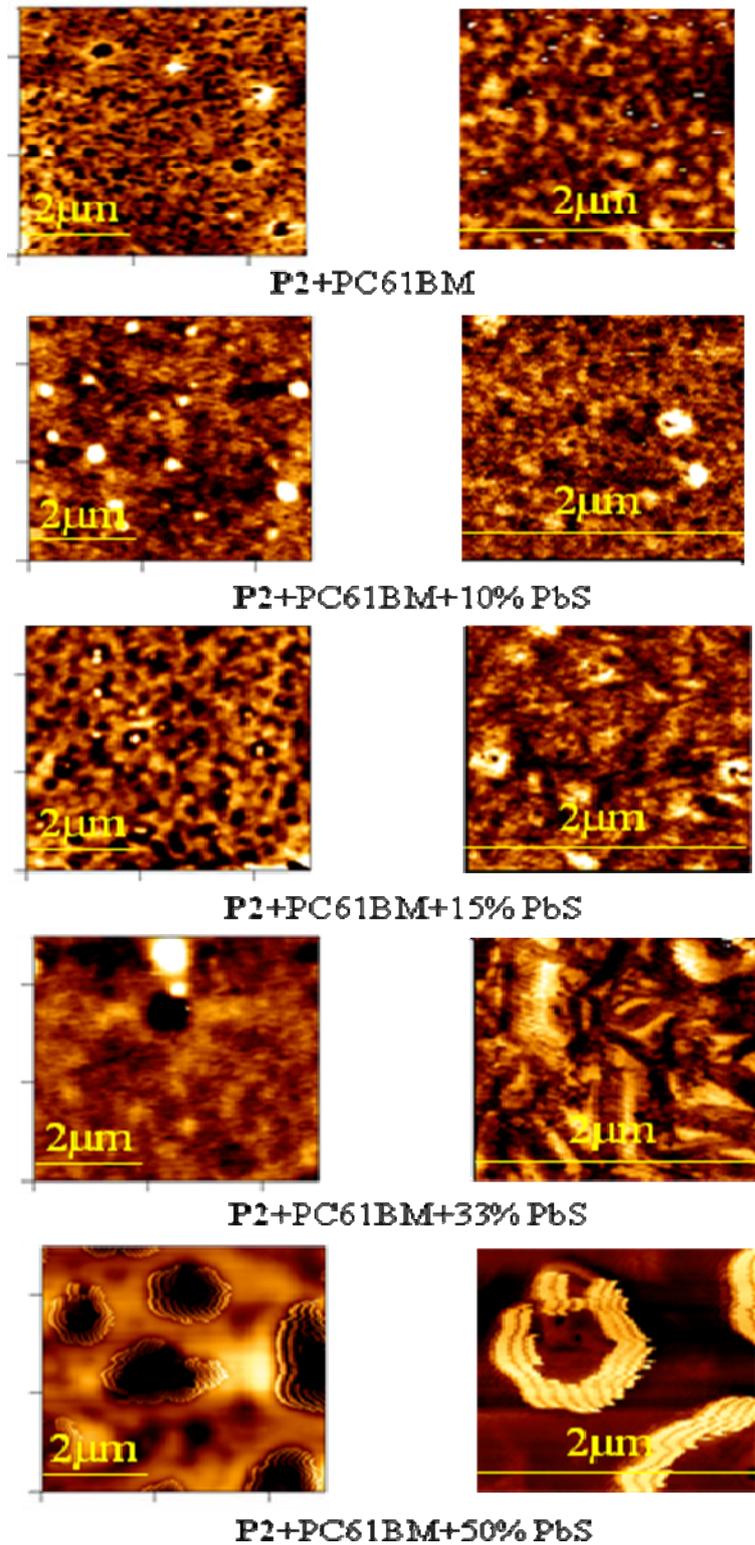


Abbildung 2.25: AFM-Aufnahme der Mischung von P2/PbS (0%, 10%, 15%, 33%, 50%)/PC₆₁BM, (a) Topographie-Bild, (b) Phasen-Bild.

2.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird die Synthese von vier Copolymeren **P1-P4**, die mittels einer Stille-Kupplungsreaktion mikrowellenunterstützt hergestellt wurden, beschrieben. Mittels NMR-Spektroskopie konnten die Copolymere charakterisiert werden. Durch Ligandenaustausch zwischen **P2** und PbS-Nanokristallen wurde **NC2** synthetisiert, das als Donorkomponente in einer BHJ-Solarzelle getestet wurde. Das Bauelement erzielt nur einen minimalen PCE-Wert von 0,02%. Daneben wurden fünf Mischungen aus **P2/PbS(wt%)/PC₆₁BM** in einer BHJ-Solarzelle getestet. Aus der Versuchsreihe wurde der beste PCE-Wert von 0,34% mit einer Solarzelle erhalten, deren aktive Schicht eine Mischung von **P2/PC₆₁BM** ohne PbS beinhaltet. Mit Zunahme des Gewichtsanteils von PbS-Nanokristallen in BHJ-Solarzellen nimmt der PCE-Wert ab. Anhand der BHJ-Solarzellen-Ergebnisse aus **NC2/PC₆₁BM** und **P2/PbS(wt%)/PC₆₁BM** wird vermutet, dass Nanokomposite aus **P2** mit PbS-Nanokristallen den PCE-Wert negativ beeinflussen. Für eine Erklärung dieses Verhaltens müssen noch weiterführende Untersuchungen stattfinden.

3. Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (DTP)-basiertes Copolymer

3.1 Zielsetzung

In der heutigen Forschung zu organischen Solarzellen werden, wie eingangs beschrieben, u.a. konjugierte, alternierende Copolymere, die aus elektronenreichen (Donor) und elektronenarmen (Akzeptor) Moleküleinheiten bestehen, als ein Schwerpunkt betrachtet. Zum Beispiel wird mit Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (DTP) als Donor in Donor-Akzeptor-Copolymeren als aktive Schicht in organischen Solarzellen gearbeitet. Ein alternierendes Copolymer aus Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (DTP) als Donorteil und 4,7-Dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol (DTBT) als Akzeptorteil zeigt ein breites Absorptionsspektrum (Absorptionsrand bis 850 nm) und erzielt in BHJ-Solarzellen einen PCE-Wert von 2,18% [89,90]. Beim Wechsel des Akzeptorteils zu 3,6-Dithien-2-yl-2,5-dialkyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (DTDPP) kann das Absorptionsspektrum des Polymers PDTP-DTDPP Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(3,6-Dithien-2-yl-2,5-dialkyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dion)] bis 1100 nm erweitert werden. Der PCE-Wert von PDTP-DTDPP wird auf 2,71% erhöht [84,85].

Im diesem Kapitel wird ein neues, auf DTP-basierendes, Donor-Akzeptor Copolymer synthetisiert. Es soll aus 4*H*-Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole-4-(2-ethylhexyl) als Donorkomponente und 2,2-Dihexyl-2*H*-benzimidazol als Akzeptorkomponente bestehen. Das Copolymer soll als aktive Schicht in einer BHJ-Solarzelle eingesetzt und getestet werden.

3.2 Synthese und Charakterisierung des Donor-Monomers

Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] (PDTP-IM) ist ein alternierendes Donor-Akzeptor Copolymer. Die Donorkomponente wird in einer vierstufigen, literaturbekannten Syntheseroute ausgehend von 2,2'-Bithiophen hergestellt [98,99]. 2,2'-Bithiophen wird in HBr-Lösung mit elementarem Brom durch die vierfache Bromierung zu 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen umgesetzt. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (**7**) als weißer, nadelförmiger Feststoff erhalten. Nach dem Trocknen betrug die Ausbeute

90%. Im zweiten Schritt der Synthese-Route wird **7** in einer Lösung aus Ethanol/Essigsäure (1:1) mit Zinkpulver zu 3,3', Dibrom-2,2'-bithiophen (**8**) reduziert. Nach der Aufreinigung durch Säulechromatographie aus *n*-Hexan wird 3,3'-Dibrom-2,2'-thiophen als gelber Feststoff in 92%iger Ausbeute erhalten. **8** wird mit 2-Ethylhexylamin unter Zugabe von *Tris*(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (Pd₂dba₃) und 2,2'-*Bis*(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) als Katalysatorsystem zu *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**9**) umgesetzt. *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol wird nach Aufreinigung als farbloses Öl in 65%iger Ausbeute erhalten. Dieses wird in einer Stille-Kupplungsreaktion mit Trimethylzinnchlorid zu den gewünschten Monomer 2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**10**) umgesetzt. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wird 2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 75% erhalten. Abbildung 3.1 zeigt die oben beschriebene Syntheseroute.

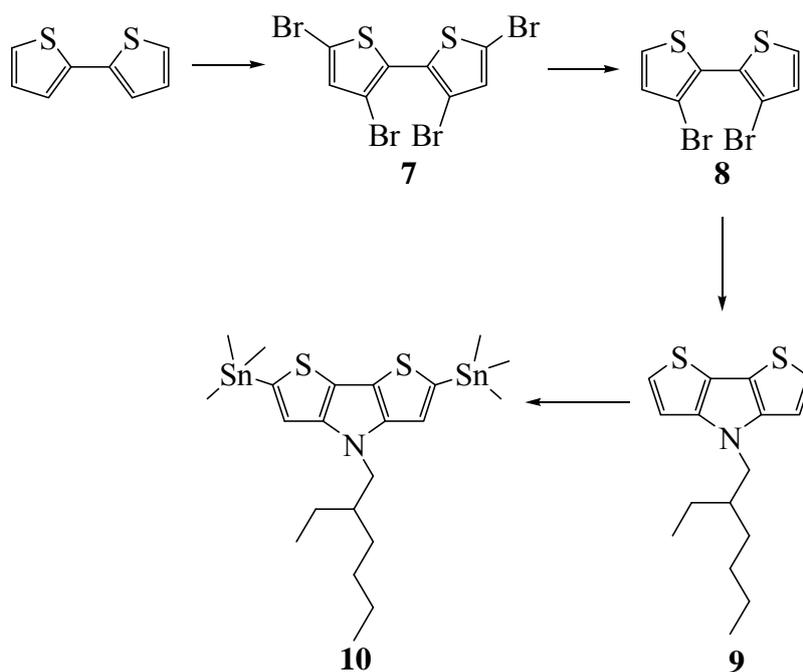


Abbildung 3.1: Syntheschema für die Herstellung von 2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**10**).

3.2.1 Charakterisierung von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (7)

Im ^1H -NMR-Spektrum von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen zeigt sich das Signal der aromatischen Protonen bei $\delta = 7,05$ ppm als Singulett (Abbildung 3.2). Die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich bei $\delta = 133,2; 115,3; 112,3$ ppm. Der Molekülpeak von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen wurde im GC-Massenspektrum bei $m/z = 482$ (M^+) gefunden.

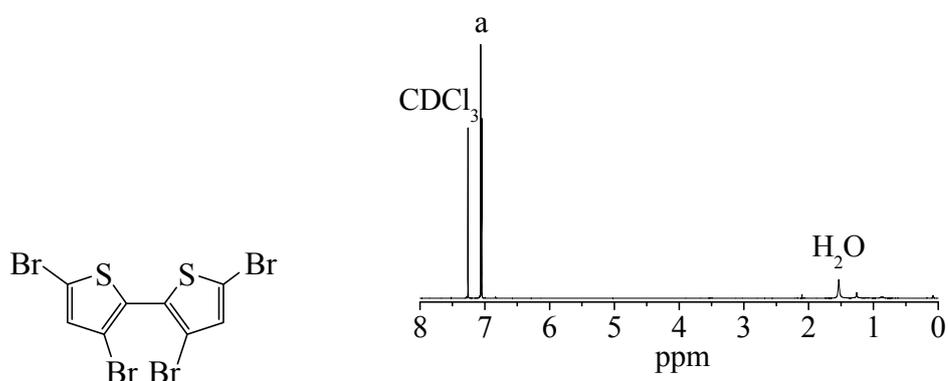


Abbildung 3.2: ^1H -NMR-Spektrum von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (7), gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

3.2.2 Charakterisierung von 3,3'-Dibrom-2,2'-thiophen (8)

Im ^1H -NMR-Spektrum von 3,3'-Dibrom-2,2'-thiophen sind zwei Signale der Thiophen-Protonen **a** und **b** jeweils als Dublett bei $\delta = 7,08$ ppm und 7,41 ppm zu sehen; die Kupplungskonstanten wurden zu je 5,4 Hz berechnet (Abbildung 3.3). Die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich bei $\delta = 130,8; 128,9; 127,5$ und 112,7 ppm. Der Molekülpeak von 3,3'-Dibrom-2,2'-thiophen wurde im GC-Massenspektrum bei $m/z = 324$ (M^+) gefunden.

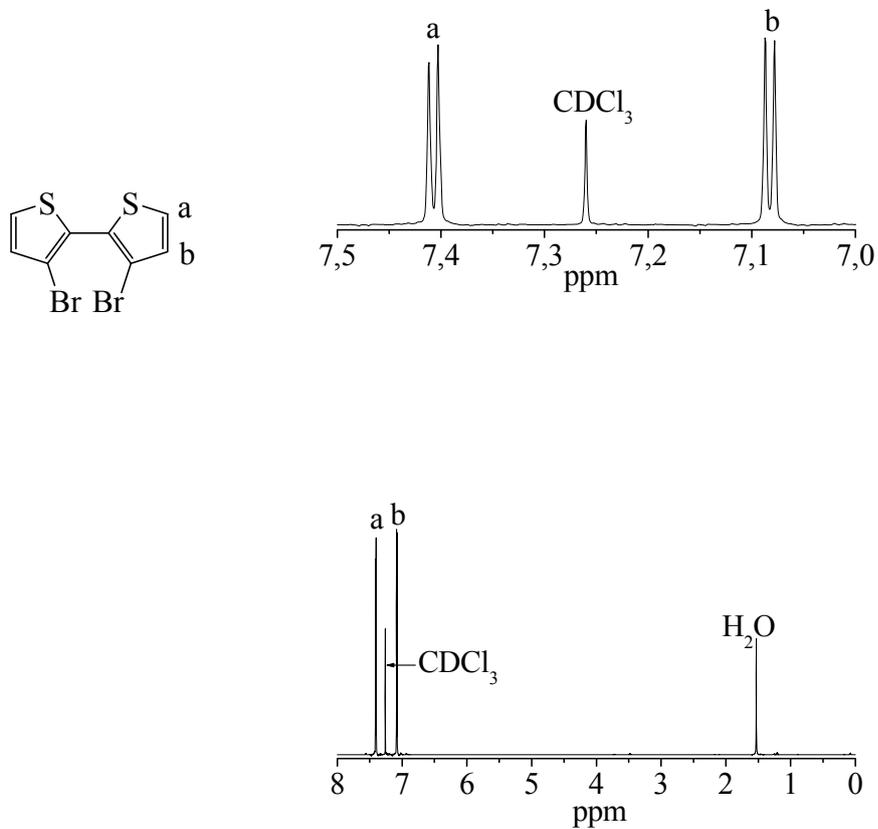


Abbildung 3.3: ^1H -NMR-Spektrum von 3,3'-Dibrom-2,2'-thiophen (**8**), gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

3.2.3 Charakterisierung von *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**9**)

In Abbildung 3.4 ist das ^1H -NMR-Spektrum von *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol zu sehen. Die Signale der aromatischen Protonen (**i** und **j**) von *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol sind jeweils als Dubletts bei $\delta = 7,12$ und $6,98$ ppm zusehen. Die Kupplungskonstanten wurden zu je $5,3$ Hz berechnet. Im aliphatischen Bereich sind die Signale der Ethylhexylseitenkette zwischen $\delta = 4,07$ - $0,89$ ppm zu sehen. Die Protonen **h** sind hier als Triplet bei $\delta = 4,07$ ppm zu sehen. Die Protonen **g** erscheinen als Multiplett bei $\delta = 1,94$ ppm. Die Signale der Protonen (**c-f**) treten als Multiplett bei $\delta = 1,42$ - $1,23$ ppm auf. Die Protonen (**a** und **b**) zeigen sich als zwei überlagernde Tripletresonanzen bei $\delta = 0,89$ ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum sind vier aromatische Signale bei $\delta = 145,3$; $122,7$; $114,6$ und $111,1$ ppm und acht aliphatische Signale bei $\delta = 51,4$; $40,5$; $30,7$; $28,7$; $24,1$; $23,0$; $14,0$ und $10,7$ ppm zu sehen. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak von *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol bei $m/z = 291$ (M^+).

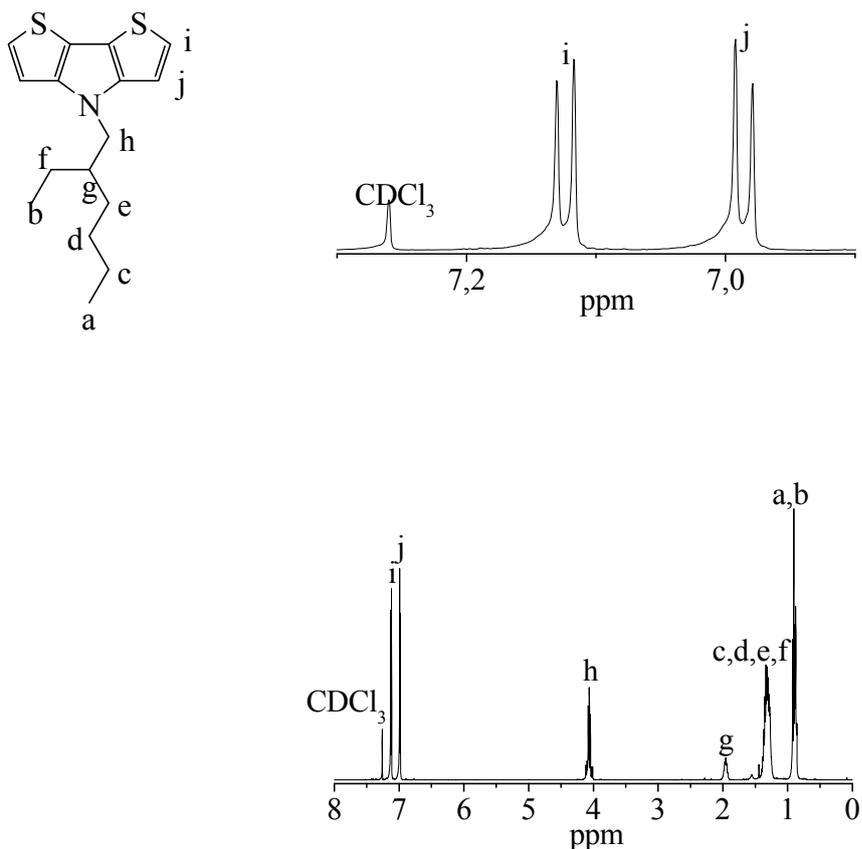


Abbildung 3.4: ¹H-NMR-Spektrum von *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**9**), gemessen in CDCl₃ (400 MHz).

3.2.4 Charakterisierung von 2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**10**)

2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol zeigt im aliphatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums ein neues starkes Signal bei $\delta = 0,4$ ppm, das den Methyl-Protonen (**j**) zugeordnet werden kann (Abbildung 3.5). Im aromatischen Bereich wurde das Singulett als Signal (**i**) der Proton (**i**) bei $\delta = 6,97$

ppm zugewiesen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind vier aromatische Signale bei $\delta = 148,3; 135,5; 120,2$ und $118,0$ ppm und neun aliphatische Signale bei $\delta = 51,3; 40,4; 30,5; 28,5; 24,0; 23,0; 14,0; 10,7$ und $-8,2$ ppm zu sehen. Der Molekülpeak von 2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol wurde im LC-Massenspektrum bei $m/z = 618,04$ (M^+) gefunden.

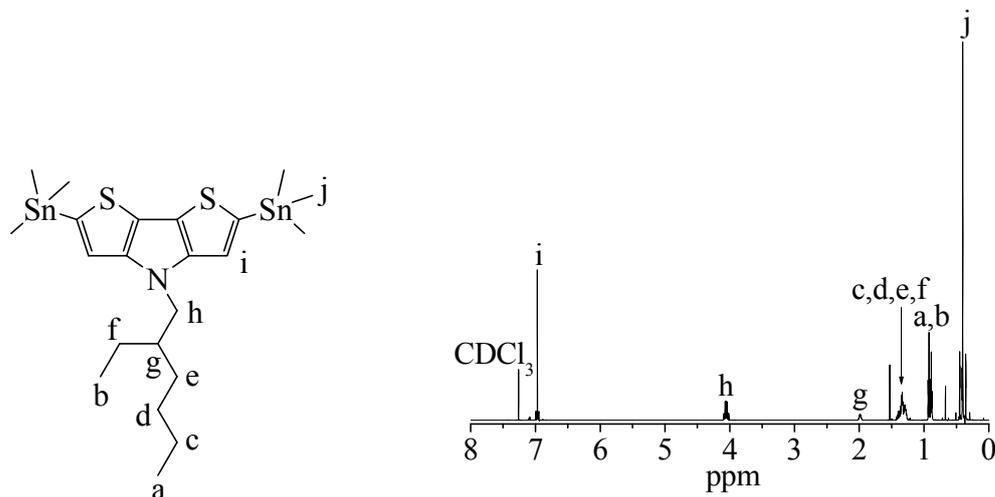


Abbildung 3.5: ^1H -NMR-Spektrum von 2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**10**), gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

3.3 Synthese und Charakterisierung des Akzeptor-Monomers

4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol als Akzeptorkomponente von Poly[dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol]-*alt*-[2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol] wird in drei Stufen synthetisiert (Abbildung 3.6) [95,100,101].

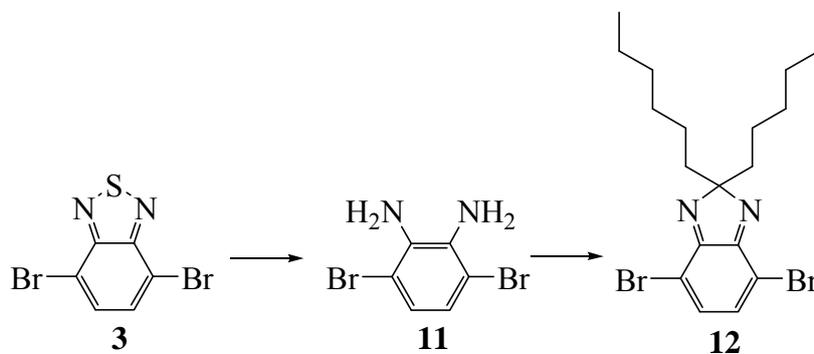


Abbildung 3.6: Syntheschema für 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol (**12**).

In der ersten Stufe wird das Ausgangsmaterial Benzothiadiazol mit elementarem Brom in HBr-Lösung zu 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**3**) dibromiert, das als weißer nadelförmiger Feststoff erhalten wird. Danach wird **3** mit Natriumborhydrid zu 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**11**) reduziert. Durch anschließende Umsetzung mit Dihexylketon in Essigsäure und Diethylether wird 4,7-Dibromo-2,2-dihexyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazol erhalten. Das Imidazol wird ohne Aufreinigung weiter mit Mangandioxid in Tetrahydrofuran- zu 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol (**12**) umgesetzt. Nach säulechromatographischer Aufreinigung mit *n*-Hexan wird 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol als gelber Feststoff erhalten.

3.3.1 Charakterisierung von 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**11**)

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin im aromatischen Bereich ein Signal der Protonen **a** bei $\delta = 6,84$ ppm als Singulett und im aliphatischen Bereich ein Signal der Protonen (N-H) **b** bei $\delta = 3,90$ ppm als ein breites Singulett (Abbildung 3.7). Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind drei Signale bei $\delta = 133,7$; 123,2 und 109,7 ppm zu sehen. Der Molekülpeak von 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin wurde im GC-Massenspektrum bei $m/z = 265$ (M^+) gefunden.

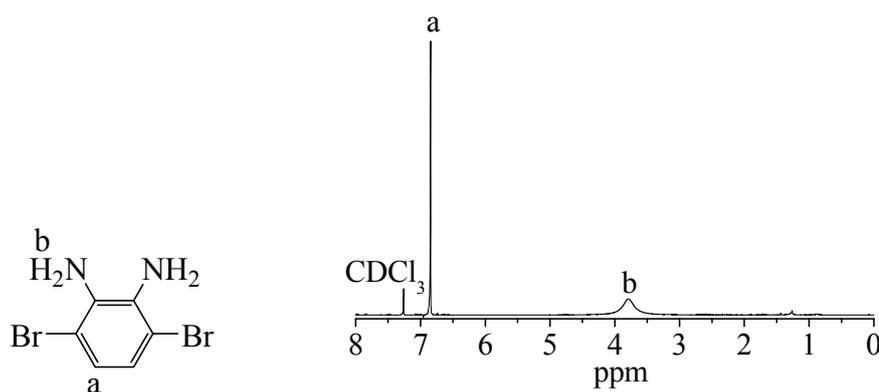


Abbildung 3.7: ¹H-NMR-Spektrum von 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**11**), gemessen in CDCl₃ (400 MHz).

3.3.2 Charakterisierung von 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol (**12**)

Im ^1H -NMR-Spektrum von 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol zeigen sich im aliphatischen Bereich drei Signale (Abbildung 3.8). Die Protonen **a** erscheinen als Triplet bei $\delta = 0,83$ ppm mit der Kupplungskonstante von $J = 6,86$ Hz. Die Protonen (**b-e**) ergeben ein Multiplett-Signal bei $\delta = 1,25-0,88$ ppm. Die Protonen **f** bei $\delta = 2,23-2,19$ ppm zeigen hier ein Multiplett-Signal. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen die aromatischen Signale bei $\delta = 157,3, 135,5, 117,9, 109,4$. Die aliphatischen Signale sind bei $\delta = 35,2; 31,2; 29,1; 23,2; 22,2$ und $13, 7$ zu sehen. Der Molekülpeak von 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol wurde bei $m/z = 442$ (M^+) gefunden.

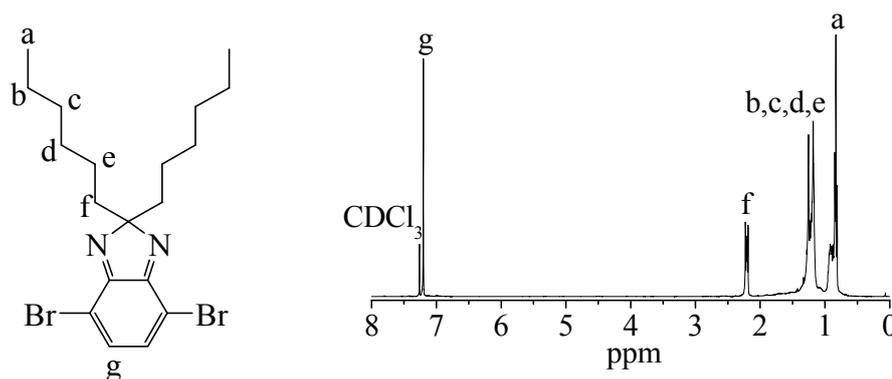


Abbildung 3.8: ^1H -NMR-Spektrum von 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol (**12**), gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

3.4 Synthese und Charakterisierung von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] (PDTP-IM)

Die Darstellung des alternierenden Copolymers Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] erfolgt über die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach Stille. Hierbei wurde das *bis*stannylierte Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (DTP)-Monomer als Donor mit dem dibromierten 2,2-Dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol (IM)-Monomer als Akzeptor zum Copolymer Poly[dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol]-*alt*-[2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol] umgesetzt [99,107,108]. Die Polymerisation von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-

benzo[*d*]imidazol)] wurde im konventionellen Verfahren in einem Schlenk-Rohr bei 120 °C für 72 Stunden in Toluol durchgeführt. Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] wurde mit einer Ausbeute von 27% nach Soxhlet-Extraktion (Chloroform-Fraktion) mit einem mittleren Molekulargewicht $M_n = 10800$ g/mol ($M_w = 34900$ g/mol) erhalten. Die Polydispersität beträgt 3,2.

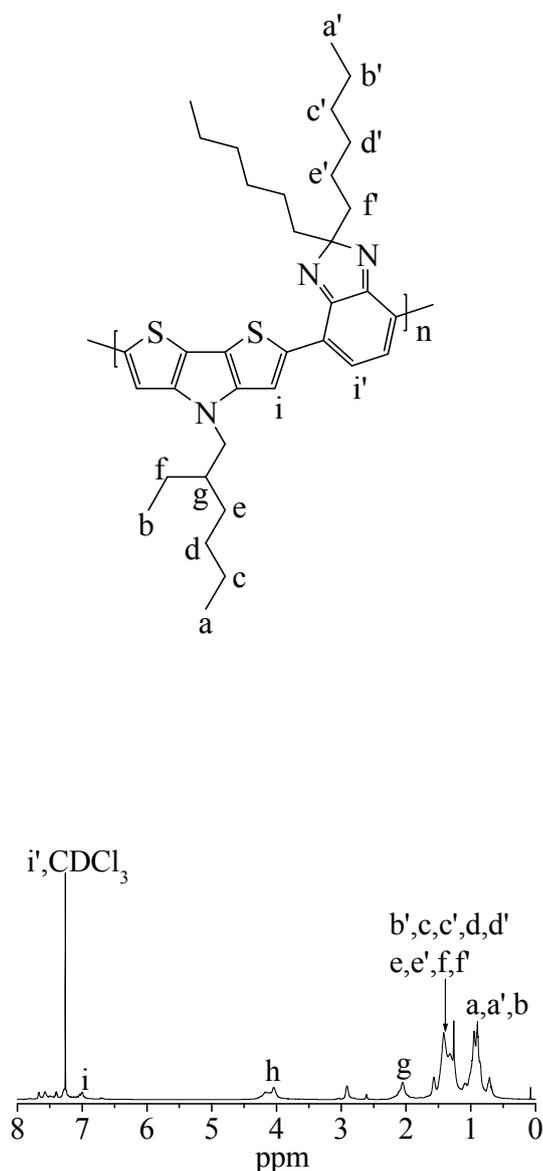


Abbildung 3.9: ^1H -NMR-Spektrum von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)], gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

Das ^1H -NMR-Spektrum von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] zeigt die Protonen (**a'-f'** und **a-e**) im aliphatischen Bereich bei $\delta = 0,67$ - $1,42$ ppm als zwei breite Signale. Die Protonen (**h** und **g**) sind in Analogie zu 6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol bei $\delta = 4,03$ und $2,05$

ppm zu sehen. Die aromatischen Protonen (**i** und **i'**) sind vom Signal des deuterierten Lösungsmittel CDCl_3 überlagert und befinden sich bei $\delta = 7,32$ (Abbildung 3.9).

3.5 Optische Eigenschaften von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)]

Die Absorptionsspektren der Chloroform-Fraktion von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] in Lösung und im Film sind in Abbildung 2.26 gezeigt. Die Absorptionsmaxima treten in Lösung bei 448 nm und 658 nm, im Film bei 448 nm und 680 nm auf. Die langwellige Absorptionsbande beim Übergang von der Lösung zum Film ist um 22 nm bathochrom verschoben. Nach Normierung wird deutlich, dass die Absorptionsbande im Film breiter ist als die Absorptionsbande in Lösung. Bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm liegt das Fluoreszenzmaximum des Polymers bei 550 nm (Abbildung 3.10).

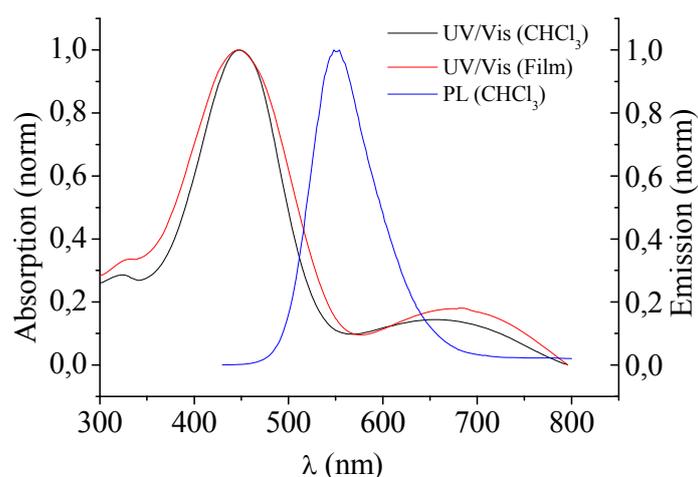


Abbildung 3.10: Absorptions- und Emissionsspektren (angeregt bei 410 nm) von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)].

3.6 Solarzelleneigenschaften von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)]

Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] wurde als Donor-Baustein in der Gruppe von Prof. U. Lemmer (KIT, Karlsruhe,) auf die Verwendbarkeit in Hybrid-Solarzellen mit PC_{71}BM als Akzeptor-Komponente in den Verhältnissen 1:1, 1:2, 1:4 untersucht.

Die Abbildung 3.11 zeigt den dabei verwendeten Aufbau der Solarzellen. Auf dem Glas wurden fünf Schichten übereinander gestapelt. Die organische aktive Schicht beträgt ca. 70 nm. Die Schichten von PEDOT und ITO betragen ca. 160 nm.

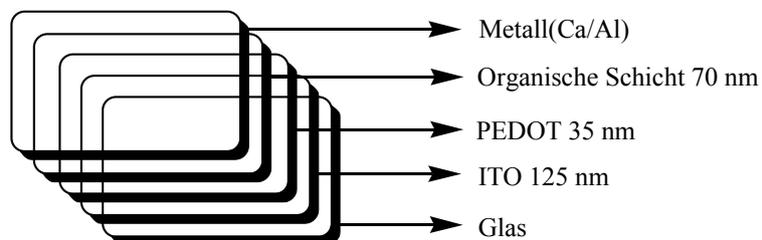


Abbildung 3.11: Aufbau der in Karlsruhe getesteten BHJ-Solarzelle.

In Abbildung 3.12 sind die erhaltenen Kennlinien der getesteten BHJ-Solarzelle dargestellt. Das Verhältnis von PDTP-IM:PC₇₁BM (1:1, 1:2) ergibt in der jeweiligen Solarzelle einen PCE-Wert von 0,16% und 0,18%. Mit der Zunahme von PC₇₁BM in dem Verhältnis von PDTP-IM:PC₇₁BM (1:4) hat sich der PCE-Wert in der Solarzelle auf 0,13% reduziert.

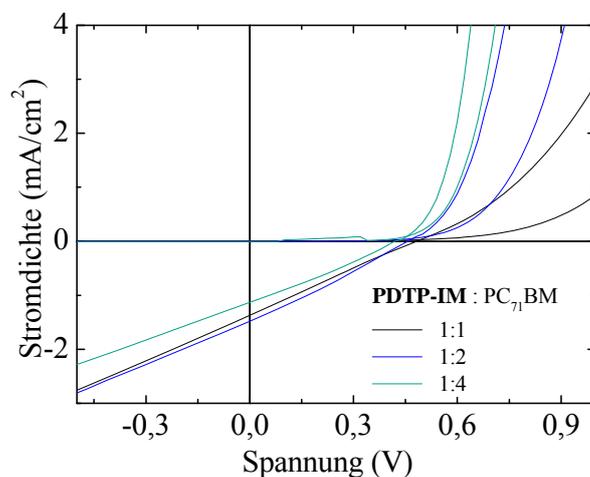


Abbildung 3.12: Strom-Spannungskennlinien der BHJ-Solarzelle aus Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)]/PC₇₁BM-System.

Die limitierenden Faktoren, die zu niedrigen Effizienzen in der jeweiligen Solarzelle führen, sind die kleineren Füllfaktoren und recht geringe Kurzschlussströme. Die elektronischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Aktive Schicht	V _{ov} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
P3 : PC ₇₁ BM 1:1	482	1,4	24	0,16
P3 : PC ₇₁ BM 1:2	457	1,5	27	0,18
P3 : PC ₇₁ BM 1:4	420	1,1	28	0,13

Tabelle 1: Elektronische Parameter von Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] basierten BHJ-Solarzelle.

3.7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Herstellung und Charakterisierung eines alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymers Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] beschrieben. Poly[(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol)-*alt*-(2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol)] wurde als Donorkomponente mit PC₇₁BM als Akzeptorkomponente in BHJ-Solarzellen getestet. Das beste Ergebnis lieferte ein Polymer/PC₇₁BM-System mit einem Mischungsverhältnis von 1:2 als aktive Schicht mit einer gemessenen Energieumwandlungseffizienz von 0,18 %. Mögliche Strategien für die Verbesserung der Bauelemente und eine Optimierung der Blendmorphologie sind z.B. eine Variation der löslichkeitsvermittelnden Seitenketten, sowie die Erhöhung der Molekulargewichte der Polymere, sowie die Verwendung anderer Lösungsmittelgemische.

4. Donor-Akzeptor-Donor Sternstruktur

4.1 Zielsetzung

Die Synthese der Verbindung S1 wurde von Herr M.Sc. Simon Pelz in seiner Masterarbeit vorgestellt [92,103].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein neues von Dendrimerstrukturen abgeleitetes sternförmiges Material für Solarzellen zu synthetisieren. Hierfür wurde das Konzept der alternierenden Donor-Akzeptor-Donor-Strukturen mit dem Konzept von sternförmigen wohldefinierten Molekülen kombiniert. Das Zielmolekül ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

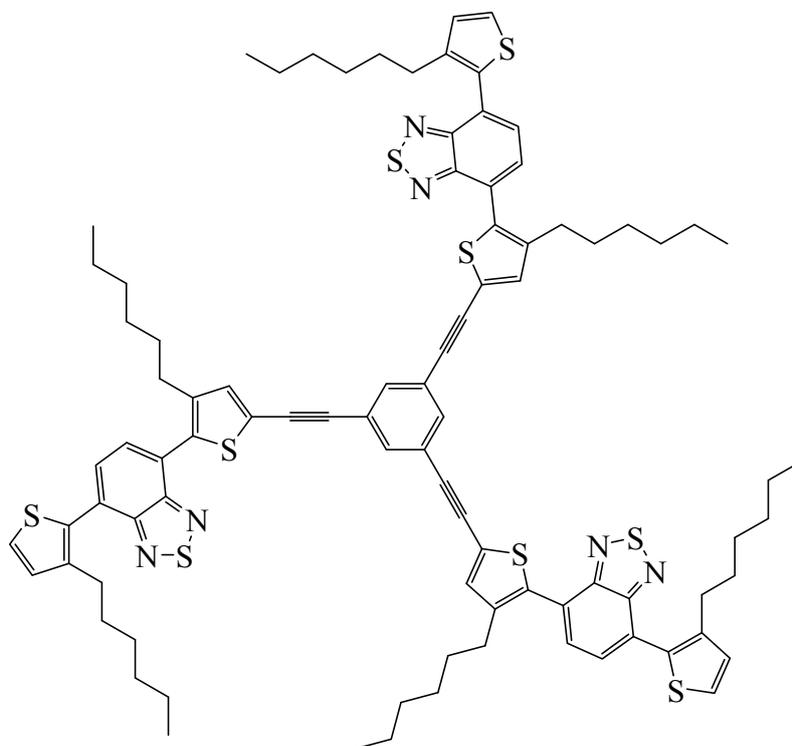


Abbildung 4.1: Struktur des Zielmoleküls.

Die Armstrukturen des dargestellten Sternmoleküls bestehen aus zwei elektronenreichen Donor-Einheiten, nämlich 3-Hexylthiophen, welche das elektronenarme Benzothiadiazol (Akzeptor) flankieren. Dabei soll die Hexylseitenkette die Löslichkeit erhöhen.

4.2 Synthese und Charakterisierung des Arms

Der Arm ist in der 1,3,5-Position an den Kern gebunden, welcher ein Benzolring ist. Zwischen dem Kern und den drei Armen befindet sich jeweils noch eine C-C-Dreifachbindung. Diese ermöglicht die Konjugation zwischen den Armen und rigidifiziert das Molekül, zudem erleichtert sich dadurch eine coplanare Anordnung. Der Arm wird durch eine zweistufige, literaturbekannte Methode synthetisiert [96]. 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**3**) wird als Ausgangsmaterial mit einer dreifachen Menge von 2-(3-Hexylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan und 6 mol% *Tetrakis*(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator nach einem Suzuki-Reaktionsprotokoll zu 4,7-Bis(3-Hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**4**) umgesetzt. Anschließend wird **4** mit *N*-Bromsuccinimid zu 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**5**) monobromiert (Abbildung 4.2).

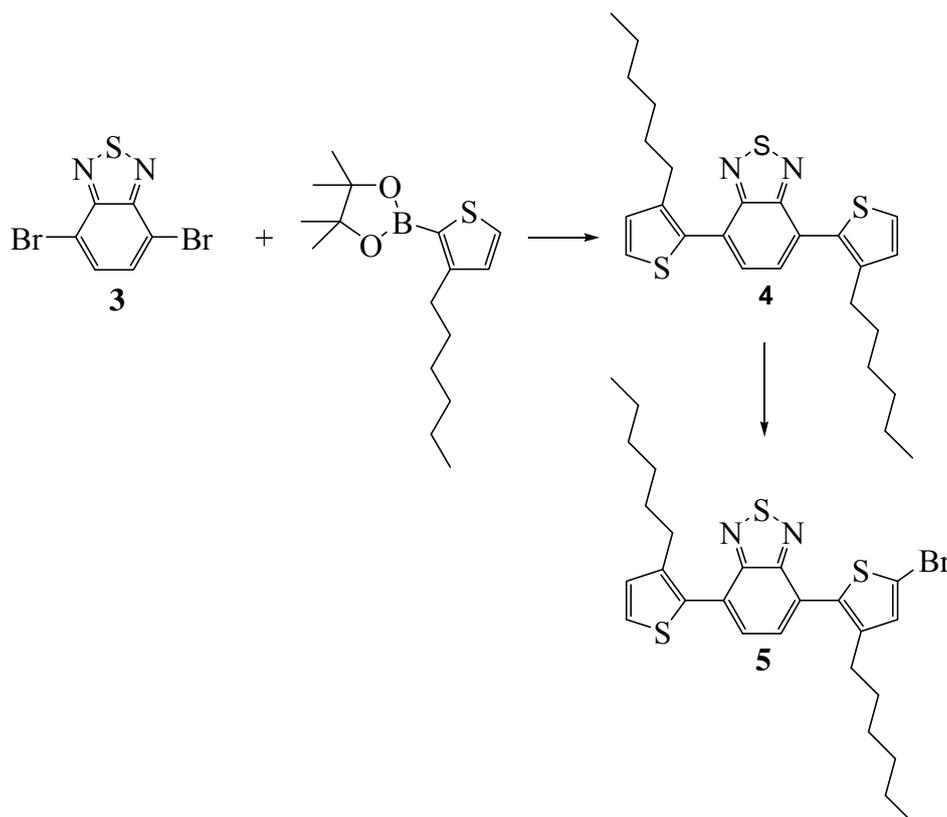


Abbildung 4.2: Syntheseroute zu 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**5**).

Die Charakterisierung von 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**3**) und 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**4**) wurde schon in *Kapitel 2.2.3* und *Kapitel 2.2.4* vorgestellt. Daher wird nur die Charakterisierung von 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**5**) beschrieben.

4.2.1 Charakterisierung von 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**5**)

4,7-Bis(3-Hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**4**) wurde mittels *N*-Bromsuccinimid zum Produkt 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**5**) umgesetzt.

Das Produkt konnte per ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert und nachgewiesen werden (Abbildung 4.3). Im aliphatischen Bereich wurden die Signale der Protonen (**a-f**) zwischen $\delta = 0,8-2,6$ ppm verteilt. Durch die Monobromierung werden im aromatischen Bereich vier Signale der Protonen (**g-j**) detektiert. Die Signale der Protonen (**g, h**) erscheinen als Dublett bei $\delta = 7,1$ ppm und 7,44 ppm. Das Signal der Protonen (**i**) wird dem Singulett bei $\delta = 7,06$ ppm zugeordnet. Das Dublett vom Dublett wird aufgrund der unsymmetrischen Struktur von 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol dem Protonensignal (**j**) bei $\delta = 7,63$ ppm zugeordnet. Die Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigen sich im aliphatischen Bereich. Sechs Signale bei $\delta = 31,2; 30,2; 29,0; 28,7; 22,2; 13,7$ ppm, im aromatischen Bereich vierzehn Signale bei $\delta = 153,9; 153,7; 142,0; 141,5; 133,4; 131,7; 131,6; 129,5; 129,5; 128,9; 127,7; 125,9; 125,7; 112,7$ ppm.

Im Massenspektrum (LC-MS) kann durch Zugabe von Silbersalzen, die Masse des Molekülionenpeaks plus Silber [(C₂₆H₃₁AgBrN₂S₃) kalkulierte Masse = 654,50 A_g Masse = 106,9] bei $m/z = 654,98$ g/mol gefunden werden.

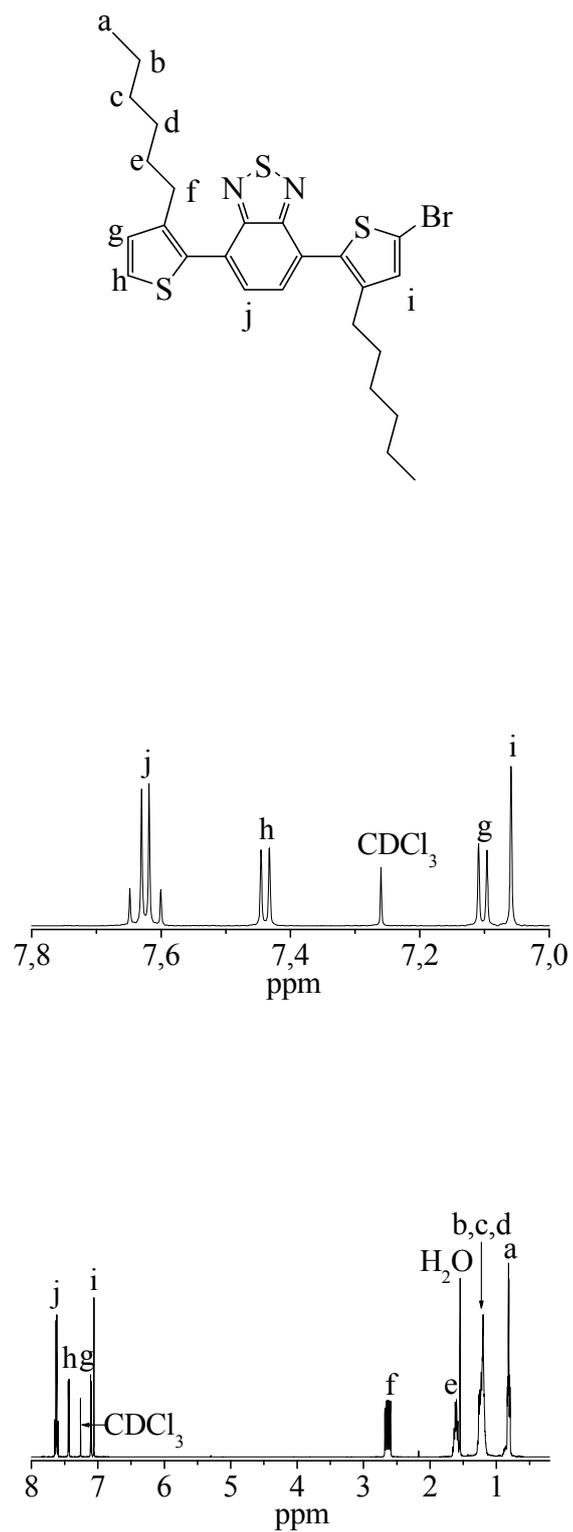
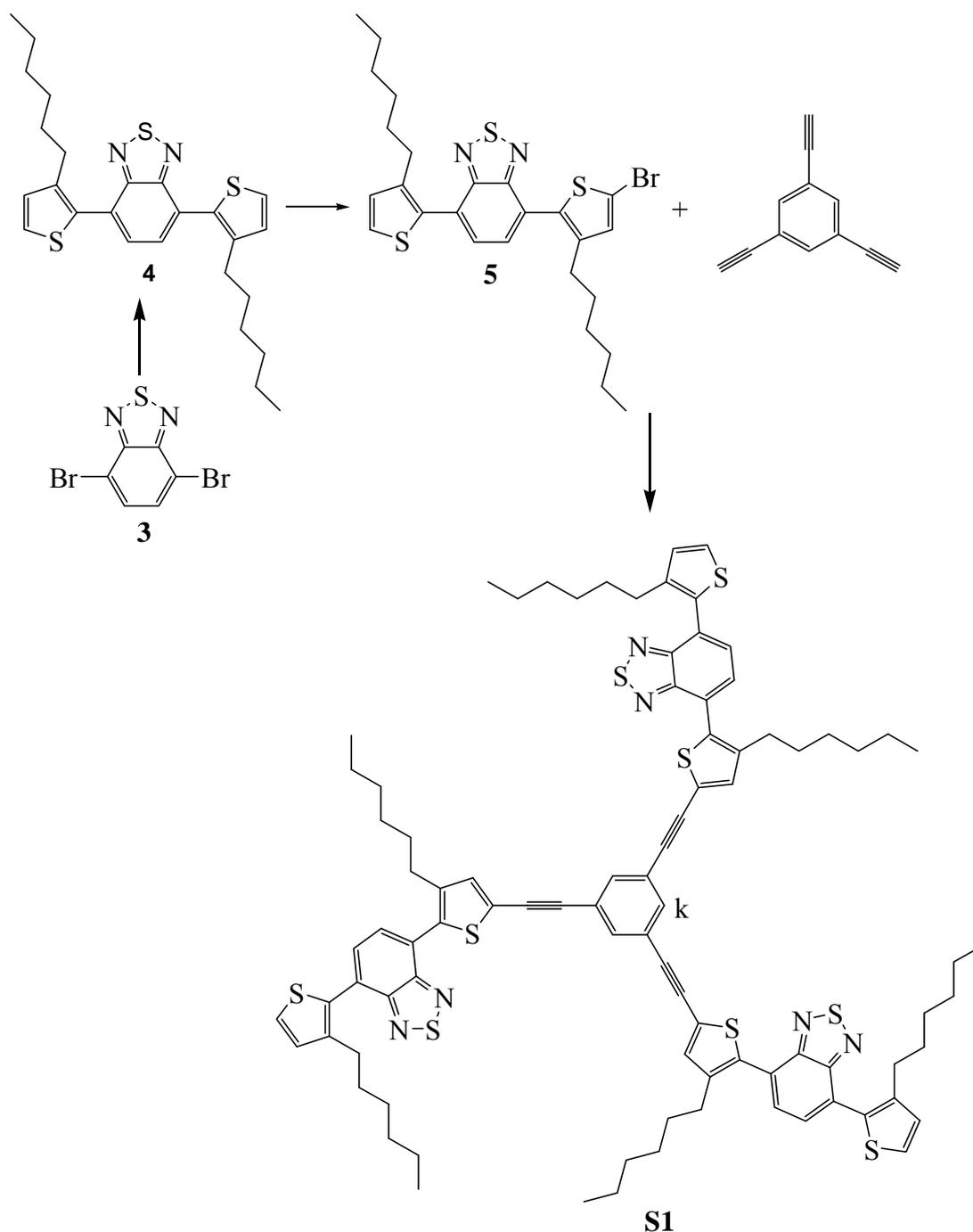


Abbildung 4.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**5**), gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

4.3 Synthese und Charakterisierung von 1,3,5-Tris((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (S1)

1,3,5-Triethynylbenzol und 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol wurden in einer Sonogashira-Reaktion zum gewünschten Produkt **S1** umgesetzt [53,92,103,106]. **S1** konnte per ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert werden (Abbildung 4.4).



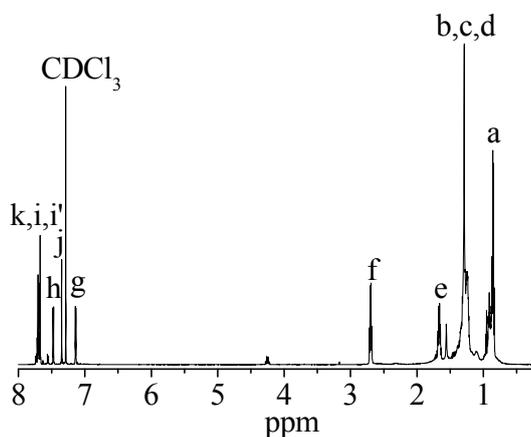
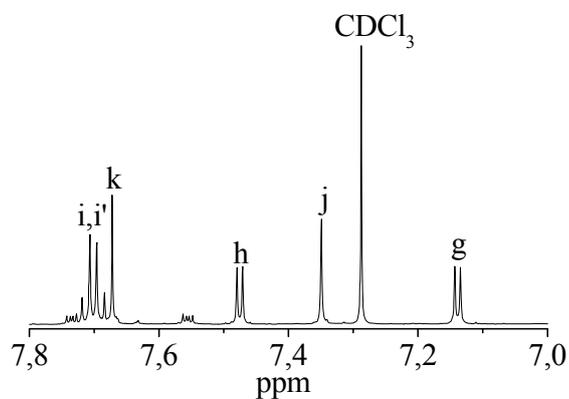


Abbildung 4.4: ^1H -NMR-Spektrum von 1,3,5-*Tris*((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol, gemessen in CDCl_3 (400 MHz).

Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums ist die Verteilung des Signals der Hexylseitengruppe von **S1** zwischen $\delta = 0,88$ - $2,67$ ppm zu erkennen. Die aromatischen Protonen (**h**, **g**) werden jeweils bei $\delta = 7,11$ ppm und $7,45$ ppm aufgrund der Dublett-Aufspaltung mit einer Kupplungskonstante von $J = 5,19$ Hz den Thiophenprotonen zugeordnet. Die aromatischen Protonen (**j**, **k**) erscheinen jeweils als ein Singulett bei $\delta = 7,32$ und $7,64$ ppm. Die Protonen (**i**, **i'**) spalten jeweils zu einem Dublett ($J = 7,2$ Hz) bei $7,69$ ppm bzw. $7,66$ ppm auf. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **S1** zeigt insgesamt 19 Signale, im aliphatischen Bereich neun Signale bei $\delta = 31,7$; $30,8$; $30,7$; $29,9$; $29,5$; $29,3$; $29,2$; $22,7$ und $14,2$ ppm, im aromatischen

Bereichen zehn Signale bei $\delta = 154,5$; $154,2$; $142,1$; $142,0$; $134,9$; $132,2$; $130,1$; $130,0$; $92,6$ und $84,4$ ppm.

Die massenspektrometrische Analyse zeigt die exakte Masse im APLI-MS Spektrum (Abbildung 4.5) bei $1549,6$ g/mol. Die Hochauflösung zeigt die Übereinstimmung mit dem erwarteten Isotopenmuster. Auch bei der massenspektrometrischen Analyse mit MALDI-TOF MS konnte der Molekülionenpeak identifiziert werden. Aufgrund der schlechten Formbarkeit in der organischen Solarzelle konnte *1,3,5-Tris((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol* in BHJ-Solarzelle nicht getestet werden.

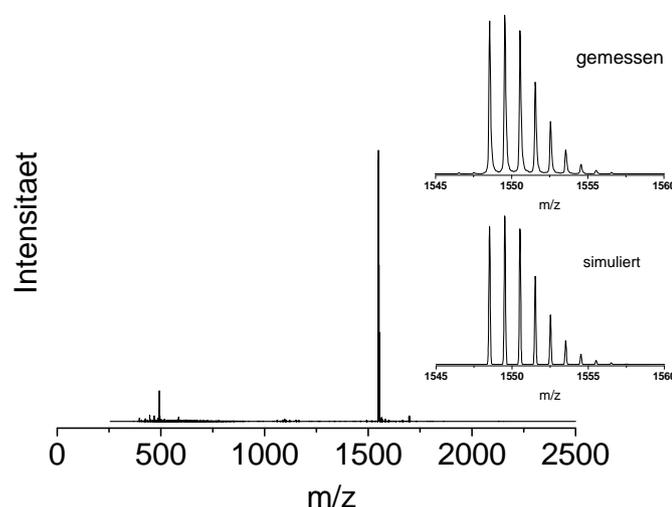


Abbildung 4.5: APLI-MS Spektrum von *1,3,5-Tris((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (S1)*.

4.4 Optische Eigenschaften von *4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (Arm)* und *1,3,5-Tris((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (S1)*

In Abbildung 4.6 sind die optischen Eigenschaften von *4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (Arm)* und *1,3,5-Tris((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (S1)* zusammengefasst. Das Absorptionsmaximum von *4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol* liegt bei 410

nm. Das Absorptionsmaximum von 1,3,5-*Tris*((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol liegt bei 421 nm und zeigt damit eine leichte bathochrome Verschiebung von 10 nm. Die Emissionsspektren von Arm und **S1** zeigen jeweils ein Emissionsmaximum bei 548 nm und 586 nm bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm.

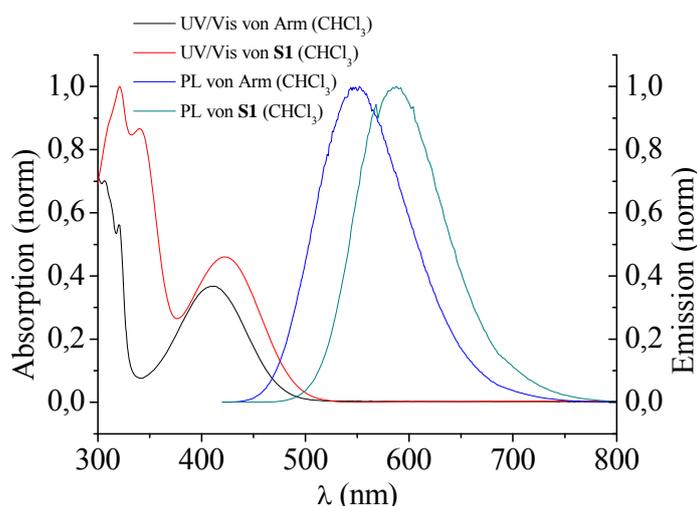


Abbildung 4.6: Absorptions- und Emissionsspektrum (angeregt bei 400 nm) von 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (Arm) und 1,3,5-*Tris*((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (**S1**) in Chloroform.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde über die Synthese und Charakterisierung eines neuen sternförmigen Moleküls berichtet. Der Arm, der aus einer alternierenden Donor-Akzeptor-Donor Einheit besteht und literaturbekannt ist, konnte in guten Ausbeuten über eine Suzuki-Kupplungsreaktion hergestellt werden. Nach der anschließenden Monobromierung des Armes, wurde dieser mit 1,3,5-Triethynylbenzol in einer Sonogashira-Kupplungsreaktion zum **S1** umgesetzt. Aufgrund der schlechten Formbarkeit in der organischen Solarzelle konnte **S1** nicht auf seine Solarzellentauglichkeit getestet werden. Deshalb müssen die Verbindungen durch Derivatisierung der Arme und/oder des Kerns weiter entwickelt werden.

5. Experimenteller Teil

5.1 Materialien

Alle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR GmbH R Co. KG, Fisher Scientific GmbH oder Sigma-Aldrich Chemie GmbH kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für Reaktionen unter Inertbedingungen wurde Argon als Schutzgas verwendet.

5.2 Gerätinformation

5.2.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) wurden auf einem Avance 400 bzw. Avance III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Burker unter Verwendung deuterierter Lösemittel der Firma Deutero gemessen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben. Die Kupplungskonstanten (J) werden in Hz angegeben. Als Referenz diente das ^1H - bzw. ^{13}C -Signal des verwendeten deuterierten Lösemittels. Die Mess-temperatur betrug, soweit nicht anders angegeben, 310 K.

Die Messwerte werden in folgender Reihenfolge angegeben:

Experiment-NMR (Messfrequenz, Lösemittel): δ (ppm) = δ -Wert (Spinmultiplizität; ggf. Kopplungskonstante; ggf. Anzahl der Kerne).

Die Spinmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt:

s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, m = Multiplett.

Für eine vereinfachte Zuordnung der Signale werden die Moleküle durchnummeriert, wobei die Nummerierung nicht mit der IUPAC-Nummerierung übereinstimmen muss.

5.2.2 Massenspektrometrie

Die GC-MS-Analyse wurde auf einem GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu durchgeführt. Als Ionisierungsmethode wurde Elektronenstoßionisation (EI) verwendet; die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

Die APLI-Messungen wurden mit einem MICROTOF der Firma Bruker Daltronik mit APLI-Einheit bestehend aus einer APCI-Quelle Bruker Daltronik und einem KrF*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL durchgeführt.

Die LC-MS-Messungen wurden mit einem MICROTOF der Firma Bruker Daltronik ohne HPLC-Trennung per Flow-Inject durchgeführt.

Die MALDI-TOF-Analysen wurden mit einem Shimadzu Biotech Axima durchgeführt.

5.2.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem JASCO FT/IR-4200 Fourier-Transform Spektrometer aufgenommen. Dabei wurde die Probe mittels ATR-Einheit der Firma Specac vermessen.

5.2.4 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem V-670 der Firma Jasco aufgenommen. Die Proben wurden als Film oder in Lösung vermessen.

5.2.5 Fluoreszenzspektroskopie

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

5.2.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde mit einem Elementaranalysegerät 240 B der Firma Perkin Elmer durchgeführt.

5.2.7 Präparative Säulenchromatographie

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

5.2.8 Mikrowellensyntheseapparatur

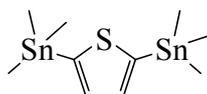
Die Synthesen mittels Mikrowellen wurden in einer CEM Discover Syntheseapparatur durchgeführt. Die Polymerisationsreaktionen fanden unter Temperatur- und Druckkontrolle bei einer Leistung von 300 W statt.

5.2.9 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymere wurde an einer GPC-Anlage der Firma Agilent durchgeführt. Die GPC-Anlage für Chloroform als Lösungsmittel besteht aus einer isokratischen Pumpe G1310A, einem RI-Detektor G1362A, einem Autosampler G1329A und einem UV-Detektor G1314B. Die Messungen wurden mit Säulen MZ linear 5 μm , 30*0,8 cm mit Vorsäule 5*0,8 cm der Fa. MZ-Analysentechnik durchgeführt. Als Laufmittel wurde Chloroform verwendet (Flussrate 1 ml/min und Konzentration des Polymers: ca. 1,0 g/l). Zur Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards der Firma PSS eingesetzt.

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 2,5-Bis(trimethylzinn)thiophen (1)



Zu einer Lösung aus 2,5-Dibromthiophen (5,39 g, 22,5 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei -78 °C 31,2 ml *n*-Butyllithium (0,05 mol, 1,6 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Bei -78 °C wird das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt. Anschließend wird 50 ml Trimethylzinnchlorid (0,05 mol, 1M in *n*-Hexan) bei -78 °C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser beendet. Das gesamte Reaktionsgemisch wird zweimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt (4,25 g, 10,4 mmol) wird als weißer Feststoff durch Umkristallisation aus Diethylether erhalten [93].

Charakterisierung:

Ausbeute: 46%

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 7,4 (s, 2H); 0,39 (s, 18H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃):

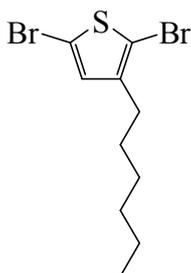
δ (ppm) = 140,0; 135,8; -8,21.

Massenspektrometrie: (GC-MS)

Berechnet: $m/z = 409,93$.

Gefunden: $m/z = 410 (M^+)$.

5.3.2 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (2)



3-Hexylthiophen (1,68 g, 10 mmol) wird in 30 ml THF gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird *N*-Bromsuccinimid (3,89 g, 22 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran in kleinen Portionen zugegeben. Nach Zugabe von *N*-Bromsuccinimid wird das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 0 °C gerührt, danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Zum Reaktionsgemisch wird 100 ml Methylchlorid zugegeben und die Reaktion mit 50 ml destilliertem Wasser abgebrochen. Die wässrige Phase wird zweimal (je 50 ml) Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Mg_2SO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt (2,2 g, 6,9 mmol) als leicht gelbes Öl erhalten [94].

Charakterisierung:

Ausbeute: 69%

NMR-Spektroskopie:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ (ppm) = 6,77 (s, 1H); 2,50 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H); 1,53 (m, 2H); 1,29-1,35 (m, 6H); 0,89 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3):

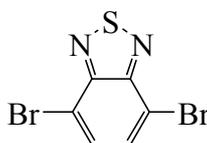
δ (ppm) = 142,8; 130,7; 110,1; 107,7; 31,3; 29,3; 29,2; 28,6; 22,4; 13,9.

Massenspektrometrie: (GC-MS)

Berechnet: $m/z = 325,92$.

Gefunden: $m/z = 326$ (M^+).

5.3.3 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (3)



Zu einer Lösung aus Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (10 g, 73,4 mmol) in 150 ml 48%-iger HBr-Lösung wird Brom (35,2 ml, 220,3 mmol) in 100 ml 48%-iger HBr-Lösung innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung der entstandenen Suspension auf Raumtemperatur wird das überschüssige Brom durch Zugabe von gesättigter Natriumdisulfit-Lösung vernichtet; der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach Umkristallisation aus Methanol/Ethanol (1/1, v/v) wird das Produkt (19,4 g, 66 mmol) in Form gelber Nadeln erhalten [95].

Charakterisierung:

Ausbeute: 90%

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 7,71 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3):

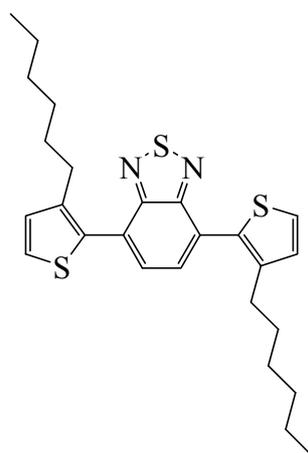
δ (ppm) = 153,2; 132,7; 114,1.

Massenspektrometrie: (LC-MS)

Berechnet: $m/z = 293,83$.

Gefunden: $m/z = 294,83$ (M^+).

5.3.4 4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (4)



Eine Lösung aus 2-(3-Hexylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (8 g, 27,19 mmol), 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (2,7 g, 9,06 mmol) und 6 mol% *Tetrakis*(triphenylphosphin)palladium(0) (0,628 g) in 180 ml Toluol und 120 ml Kaliumcarbonat-Lösung (2 M, entgast) wird bei 90 °C unter Rückfluss über Nacht stark gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in 200 ml Chloroform aufgenommen und die organische Phase dreimal mit je 150 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Chloroform 4/1, v/v) gereinigt. Es wird ein gelbliches, öliges Produkt (2,9 g, 6,2 mmol) erhalten [96].

Charakterisierung:

Ausbeute: 70%

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 7,65 (s, 2H); 7,44-7,42 (d, $J = 5,19$ Hz, 2H); 7,11-7,10 (d, $J = 5,19$ Hz, 2H); 2,69 (t, $J = 7,73$ und $7,93$ Hz, 4H); 1,67-1,61 (m, 2H); 1,29-1,19 (m, 12H); 0,84 (t, $J = 6,86$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3):

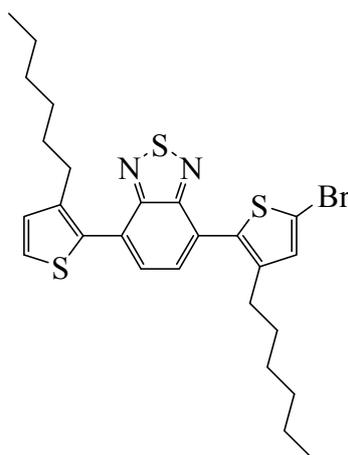
δ (ppm) = 154,5; 141,9; 132,4; 130,1; 129, 5; 127,7; 126,1; 31,8; 30,9; 29,6; 29,3; 22,7; 14,2.

Massenspektrometrie: (GC-MS)

Berechnet: $m/z = 468,17$.

Gefunden: $m/z = 468$ (M^+).

5.3.5 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (5)



In einem 500 ml Zweihalskolben werden 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (2 g, 4,26 mmol) in 100 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und mit 100 ml Essigsäure versetzt. Die Lösung wird stark gerührt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden (0,683 g, 3,84 mmol) *N*-Bromsuccinimid (in 50 ml Methylenchlorid) langsam hinzu getropft. Nach beendeter

Zugabe wird die Lösung für weitere zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 100 ml Chloroform verdünnt und mit je 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Durch Säulechromatographie (*n*-Hexan) wird orange-farbiges Öl (1,4 g, 2,5 mmol) isoliert [96].

Charakterisierung:

Ausbeute: 60%

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 7,63 (m, 2H); 7,44 (d, $J = 5,18$ Hz, 1H); 7,1 (d, $J = 5,17$ Hz, 1H); 7,06 (s, 1H); 2,60 (m, 4H); 1,59 (m, 4H); 1,20 (m, 12H); 0,80 (m, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃):

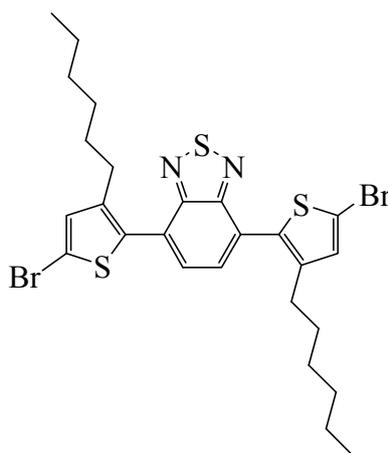
δ (ppm) = 153,9; 153,7; 142,0; 141,5; 133,4; 131,7; 131,6; 129,5; 129,5; 128,9; 127,7; 125,9; 125,7; 112,7; 31,2; 30,2; 29,0; 28,7; 22,2; 13,7.

Massenspektrometrie: (APLI)

Berechnet: $m/z = 548,08$.

Gefunden: $m/z = 654,98$ (M+Ag⁺).

5.3.6 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (6)



4,7-Bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (2,34 g, 5 mmol) wird in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird *N*-Bromsuccinimid (1,95 g, 11 mmol) in 15 ml Tetrahydrofuran in kleinen Portionen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zum Reaktionsgemisch wird 100 ml Chloroform und 50 ml destilliertes Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird zweimal mit (je 50 ml) Chloroform extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan:Dichlormethan, 4:1) wird orange-farbiges Öl (2,0 g, 3 mmol) isoliert [97].

Charakterisierung:

Ausbeute: 65%

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 7,60 (s, 2H); 7,05 (s, 2H); 2,61 (t, $J = 7,94$ und $7,71$ Hz, 4H); 1,57 (m, 4H); 1,22 (m, 12H); 0,81 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 154,2; 142,8; 133,9; 132,3; 130,0; 126,9; 113,5; 31,8; 30,8; 29,7; 29,3; 22,8; 14,3.

Massenspektrometrie: (APLI)

Berechnet: $m/z = 625,99$.

Gefunden: $m/z = 732,89$ ($\text{M} + \text{Ag}^+$).

5.3.7 3,3', 5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (7)



2,2'-Bithiophen (10g, 60mmol) wird in 100 ml Chloroform und 40 ml Essigsäure gelöst. Zu dem Reaktionsgemisch wird Brom (38 g, 240 mmol) langsam zugetropft. Unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige Brom durch Zugabe von gesättigter Natriumdisulfit-Lösung entfernt, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird durch Umkristallisation aus *n*-Hexan aufgereinigt. Der weiße nadelförmige Feststoff (26g, 54mmol) wird filtriert und einen Tag lang unter Vakuum getrocknet [98].

Charakterisierung:

Ausbeute: 90%

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 7,06 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 133,2; 115,3; 112,3.

Massenspektrometrie: (GC-MS)

Berechnet: $m/z = 481,63$.

Gefunden: $m/z = 482$ (M^+).

5.3.8 3,3'-Dibrom-2,2'-thiophen (8)



3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (15 g, 31 mmol) wird in 100 ml Ethanol und 25 ml Essigsäure gelöst. Zum Reaktionsgemisch wird Zink-Pulver (4 g, 62 mmol) langsam in kleinen Portionen zugegeben. Unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Chloroform gelöst und mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das Produkt als gelblicher Feststoff (9,2 g, 28 mmol) durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten [98].

Charakterisierung:

Ausbeute: 92%

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 7,41 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H); 7,08 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3):

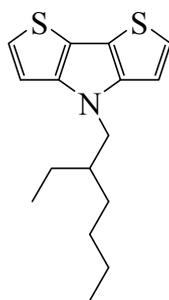
δ (ppm) = 130,8; 128,9; 127,5; 112,7.

Massenspektrometrie: (GC-MS)

Berechnet: $m/z = 323,81$.

Gefunden: $m/z = 324$ (M^+).

5.3.9 *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (9)



In einem 250 ml Zweihalskolben wird 3,3'-Dibrom-bithiophen (4,9 g, 15 mmol) und Natrium *tert*-butoxid (3,5 g, 36,8 mmol), *Tris*(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (0,35 g, 0,382 mmol), 2,2'-*Bis*(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (0,95 g, 1,53 mmol), 2-Ethylhexylamin (2,6 ml, 15,9 mmol) in 25 ml Toluol unter Argon gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei 110 °C für 24 Stunden erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird destilliertes Wasser (25 ml) zugegeben. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Säulechromatographie (*n*-Hexan) aufgereinigt. Das Produkt (2,9 g, 10 mmol) wird als farbloses Öl erhalten [99].

Charakterisierung:

Ausbeute: 65%

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 7,12 (d, J = 5,3 Hz, 2H); 6,98 (d, J = 5,3 Hz, 2H); 4,07 (m, 2H); 1,94 (m, 1H); 1,42-1,23 (m, 8H); 0,89 (m, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3):

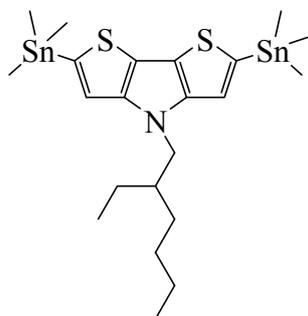
δ (ppm) = 145,3; 122,7; 114,6; 111,1; 51,4; 40,5; 30,7; 28,7; 24,1; 23,0; 14,0; 10,7.

Massenspektrometrie: (GC-MS)

Berechnet: m/z = 291,11.

Gefunden: m/z = 291 (M).

5.3.10 2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (10)



Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird unter Argonatmosphäre *tert*-Butyllithium (8,8 ml, 15 mmol, 1,7 M in Tetrahydrofuran) langsam zu einer Lösung von *N*-(2-Ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (1,46 g, 5 mmol) in getrocknetem Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ weiter gerührt. Anschließend wird Trimethylzinnchlorid (11 ml, 11 mmol) langsam bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu dem Reaktionsgemisch zugegeben und danach bei dieser Temperatur weiter für eine Stunde gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von destilliertem Wasser abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels

wird das Produkt (2,3 g, 3,7 mmol) aus *n*-Hexan umkristallisiert und als weißer Feststoff erhalten [99].

Charakterisierung:

Ausbeute: 75%

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 6,97 (s, 2H); 4,05 (m, 2H); 1,99 (m, 1H); 1,4-1,27 (m, 8H); 0,94-0,88 (m, 6H); 0,4 (m, 18H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃):

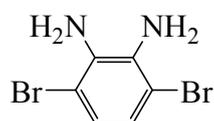
δ (ppm) = 148,3; 135,5; 120,2; 118,0; 51,3; 40,4; 30,5; 28,5; 24,0; 23,0; 14,0; 10,7; -8,2.

Massenspektrometrie: (LC-MS)

Berechnet: $m/z = 617,04$.

Gefunden: $m/z = 618,04$ (M^+).

5.3.11 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (11)



In einem Zweihalskolben wird 4,7-Dibrombenzothiadiazol (6 g, 20 mmol) in Ethanol bis -10 °C gekühlt. Bei -10 °C wird Natriumborhydrid (11 g, 290 mmol) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 Stunden gerührt und durch Zugabe von destilliertem Wasser (200 ml) beendet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit *tert*-Butylmethylether (4 × 200 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung

gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt (4 g, 15 mmol) wird als gelber Feststoff erhalten [100].

Charakterisierung:

Ausbeute: 90%

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 6,84 (s, 2H); 3,90 (s, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3):

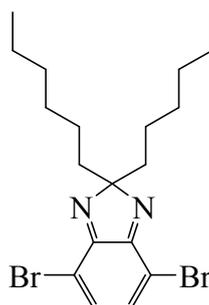
δ (ppm) = 133,7; 123,2; 109,7.

Massenspektrometrie: (GC-MS)

Berechnet: $m/z = 265,89$.

Gefunden: $m/z = 266$ (M^+).

5.3.12 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2H-benzimidazol (12)



3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (2,5 g, 9,41 mmol) und Diethylketon (4 g, 20 mmol) werden in Essigsäure (10 ml) und wasserfreiem Diethylether (15 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei 50 °C für 24 Stunden erwärmt. Bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der

Rückstand durch Säulenchromatographie mit *n*-Hexan gereinigt. Nach der Reinigung wird 4,7-dibromo-2,2-dihexyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazol in Tetrahydrofuran (30 ml) gelöst. Mangandioxid wird in kleinen Portionen zugegeben. Nach drei Stunden wird der Feststoff filtriert, mit Tetrahydrofuran gewaschen und abschließend das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan) gereinigt. Das Produkt (1,5 g, 3,4 mmol) wird als gelber Feststoff erhalten [101].

Charakterisierung:

Ausbeute: 36%

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 7,20 (s, 2H); 2,23-2,19 (m, 4H); 1,25-0,88 (m, 16H); 0,83 (t, $J = 6,86$ Hz, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 157,3; 135,5; 117,9; 109,4; 35,2; 31,2; 29,1; 23,2; 22,2; 13,7.

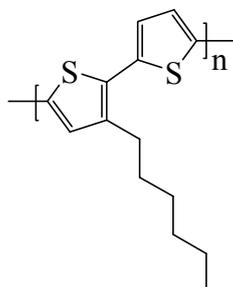
Massenspektrometrie: (GC-MS)

Berechnet: $m/z = 442,06$.

Gefunden: $m/z = 442$ (M⁺)

5.3.13 Alternierende Copolymere

5.3.13.1 Poly[3-hexylthiophen-*alt*-thiophen] (P1)



Die Polymerisation wurde in einem Mikrowellengerät durchgeführt. Dazu werden spezielle Mikrowellenglasgefäße verwendet. In einem Glasgefäß werden 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (**1**) (103 mg, 0,25 mmol) und 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**2**) (82 mg, 0,25 mmol) in 2 ml getrocknetem THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 Minuten mit Argon gespült. Vor Reaktionsbeginn werden 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (9 mg) in 1 ml getrocknetem THF gelöst und in das Glasgefäß zugegeben. Die Reaktion wird bei 120 °C für 15 Minuten bei 300 W durchgeführt. Nach der Reaktion wird das Rohpolymer in 300 ml kaltem Methanol und 30 ml Wasser ausgefällt. Der schwarze Feststoff wird abfiltriert und nacheinander mit Methanol und *n*-Hexan, Chloroform extrahiert. Das gewünschte Polymer (46 mg) wird als grün metallisch glänzender Feststoff aus der Chloroform-Fraktion erhalten [100,102].

Charakterisierung:

Ausbeute: 25%

GPC (CHCl₃):

$M_n = 8200$ g/mol.

$M_w = 14900$ g/mol.

PDI = 1,82.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

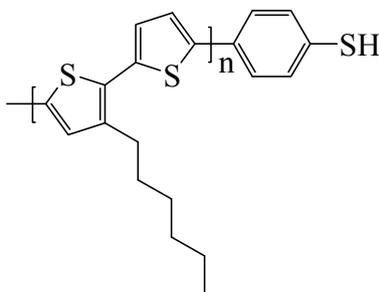
δ (ppm) = 7,01 (b, 3H); 2,77 (s, 2H); 1,68 (s, 2H); 1,25 (d, 6H); 0,88 (s, 3H).

Elementaranalyse: P1

berechnet%: C = 67,15; S = 25,61; H = 7,24.

gefunden%: C = 67,45; S = 25,26; H = 7,29.

5.3.13.2 Endfunktionalisiertes Poly[3-hexylthiophen-*alt*-thiophen] (P2)



Die Polymerisation wird analog zu Polymerisation zu Poly[3-hexylthiophen-*alt*-thiophen] (**P1**) durchgeführt. 2,5-Bis(trimethylzinn)thiophen (**1**) (103 mg, 0,25 mmol) und 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**2**) (82 mg, 0,25 mmol) werden in 2 ml getrocknetem THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 Minuten mit Argon gespült. Vor dem Reaktionsbeginn wird 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (9 mg) in 1 ml getrocknetem THF gelöst und in das Mikrowellengefäß gegeben. Die Reaktion wird bei 120 °C für 15 Minuten durchgeführt. Anschließend wird 4-Brombenzolthiol (2 Tröpfchen) in das Reaktionsgefäß gegeben und das Reaktionsgemisch bei 120 °C für weitere 5 Minuten im Mikrowellengerät gerührt. Nach der Reaktion wird das Rohprodukt in 300 ml kaltem Methanol und 30 ml Wasser gefällt. Der schwarze Feststoff wurde filtriert und nacheinander mit Methanol, *n*-Hexan und Chloroform extrahiert. Das gewünschte Polymer **P2** (44 mg) wurde als grün metallisch glänzender Feststoff aus der Chloroform-Fraktion erhalten [100,102].

Charakterisierung:

Ausbeute: 24%

GPC (CHCl₃):

$M_n = 8000$ g/mol.

$M_w = 15000$ g/mol.

PDI = 1,88.

Elementaranalyse: P2

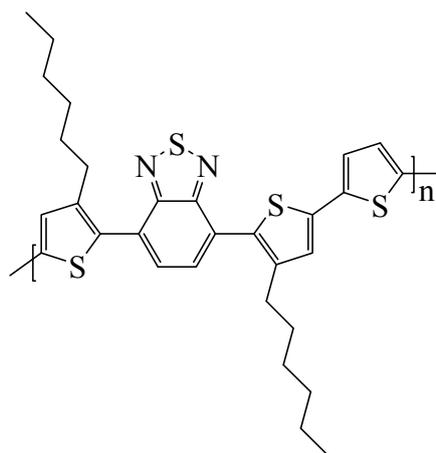
berechnet%; C = 67,15; S = 25,61; H = 7,24.

gefunden%; C = 66,82; S = 25,97; H = 7,21.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): 7.01 (b, 3H), 2.77 (s, 2H), 1.68 (s, 2H), 1.25 (d, 6H), 0.88 (s, 3H).

5.3.13.3 Poly[4,7-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-alt-thiophen] (P3)



Poly[4,7-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-alt-thiophen] (**P3**) wird nach der Synthesevorschrift von Poly[3-hexylthiophen-alt-thiophen] (**P1**) polymerisiert. Für die Polymerisation von Poly[4,7-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-alt-thiophen] (**P3**) wird 2,5-Bis(trimethylzinn)thiophen (**1**)

(103 mg, 0,25 mmol) und 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**6**) (157 mg, 0,25 mmol), 5 mol% Pd(PPh₃)₄ (9 mg) verwendet. Das gewünschte Polymer (57 mg) wird als schwarzer Feststoff aus der Chloroform-Fraktion erhalten [100,102].

Charakterisierung:

Ausbeute: 22 %

GPC (CHCl₃):

$M_n = 7900$ g/mol.

$M_w = 16000$ g/mol.

PDI = 2,03.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

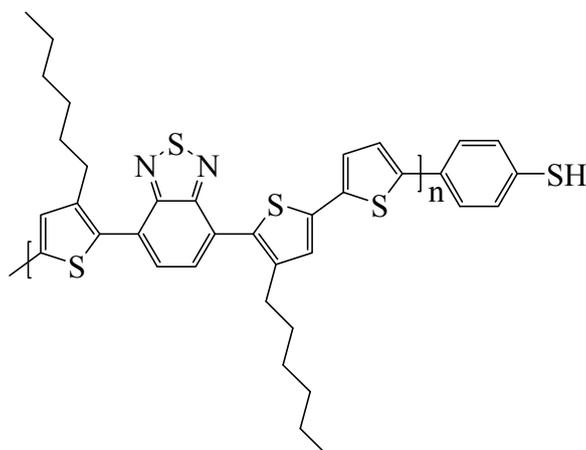
δ (ppm) = 7,69 (s, 2H); 7,22 (s, 2H); 7,11 (s, 2H); 2,77 (s, 4H); 1,68 (s, 4H); 1,25 (d, 12H); 0,86 (s, 4H).

Elementaranalyse: P3

berechnet%; C = 65,41; S = 23,28; H = 6,22; N = 5,09.

gefunden%; C = 65,56; S = 22,8; H = 6,58; N = 5,06.

5.3.13.4 Endfunktionalisiertes Poly[4,7-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-*alt*-thiophen] (P4)



Das Polymer **P4** wird nach der Synthesevorschrift von Poly[4,7-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-*alt*-thiophen] mit 2,5-Bis(trimethylzinn)thiophen (**1**) (103 mg, 0,25 mmol) und 4,7-Bis(5-brom-3-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**6**) (157 mg, 0,25 mmol), 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (9 mg) polymerisiert und anschließend mit 4-Brombenzolphiol funktionalisiert. Das gewünschte Polymer **P4** (52 mg) wird als schwarzer Feststoff aus der Chloroform-Fraktion erhalten [100,102].

Charakterisierung:

Ausbeute: 20 %

GPC (CHCl₃):

$M_n = 7700$ g/mol.

$M_w = 15500$ g/mol.

PDI = 2,01.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 7,69 (s, 2H); 7,22 (s, 2H); 7,11 (s, 2H); 2,77 (s, 4H); 1,68 (s, 4H); 1,25 (d, 12H); 0,86 (s, 4H).

Elementaranalyse: P3

berechnet%; C = 65,41; S = 23,28; H = 6,22; N = 5,09.

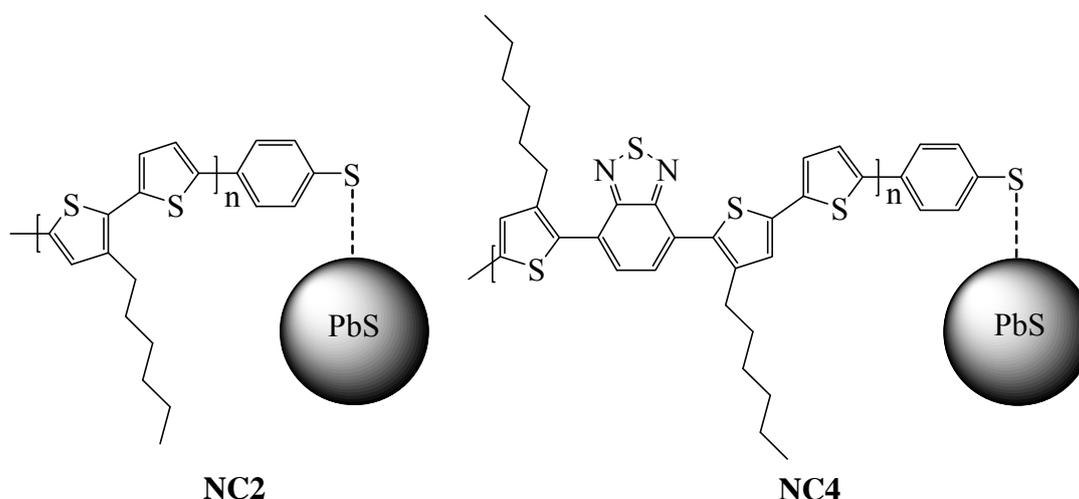
gefunden%; C = 65,67; S = 22,59; H = 6,67; N = 5,07.

5.3.14 Synthese von PbS-Nanokristallen

Die PbS-Nanokristalle wurden von M. Sc. Lydia Liebscher aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eychmüller (Physikalische Chemie/Elektrochemie an der Technischen Universität Dresden) hergestellt. Die Synthese der PbS-Nanokristalle erfolgte wie unten beschrieben:

In einem Dreihalskolben werden eine Mischung aus Bleiacetat Trihydrat (0,78 g, 2 mmol), Ölsäure (1,5 ml, 4,7 mmol), getrocknetes Tri-*n*-octylphosphan (4 ml, 9 mmol) und Diphenylether (6 ml, 38 mmol) für eine Stunde bei 80 °C erwärmt. Anschließend wird eine Schwefel-Vorläuferlösung, die Thioacetamid (0,05 g, 0,67 mmol), *N,N*-Dimethylformamid (0,25 ml, 3,3 mmol) und Tri-*n*-octylphosphan (6 ml, 13,5 mmol) enthält, bei 150 °C zugegeben. Nach 5 Minuten wird die Reaktion beendet. Das Endprodukt wird aus 1-Butanol ausgefällt und zweimal mit *n*-Butanol gewaschen [102,104,105].

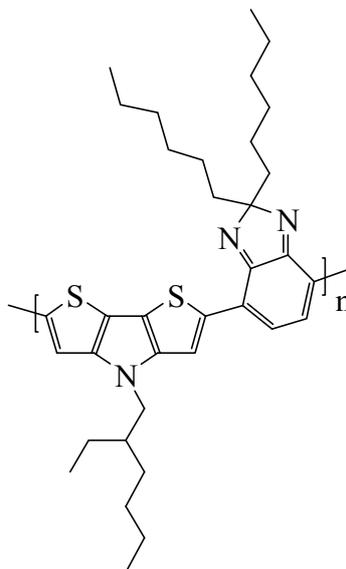
5.3.15 Synthese von PbS-Copolymer Nanocomposite



0,5 ml Polymerlösung in Tetrahydrofuran (10 mg/ml) werden mit 5 mg PbS-Nanopartikel vermischt und über Nacht geschüttelt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol

ausgefällt und zweimal mit *n*-Butanol gewaschen. Anschließend wird das Endprodukt im Vakuum getrocknet und als schwarzes Pulver erhalten [102].

5.3.16 Poly[dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol]-*alt*-[2,2-dihexyl-2*H*-benzo[*d*]imidazol] (PDTP-IM)



In einem 100 ml Schlenkrohr werden 2,6-Di(trimethylzinn)-*N*-(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (162 mg, 0,26 mmol), 4,7-Dibrom-2,2-dihexyl-2*H*-benzimidazol (116 mg, 0,26 mmol) und 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (30 mg) gegeben und mit Argon für 15 Minuten belüftet. Anschließend wird 10 ml Toluol unter Argon in das Gefäß injiziert. Das Reaktionsgemisch wird bei 120 °C für 72 Stunden erwärmt. Nach der Reaktion wird das Rohprodukt in 300 ml kaltem Methanol und 30 ml Wasser ausgefällt. Der schwarze Feststoff wird filtriert und nacheinander mit Methanol, *n*-Hexan, und Chloroform extrahiert. Das gewünschte Polymer (**PDTP-IM**) (40 mg) wird als dunkler Feststoff aus der Chloroform-Fraktion erhalten [99,107,108].

Charakterisierung:

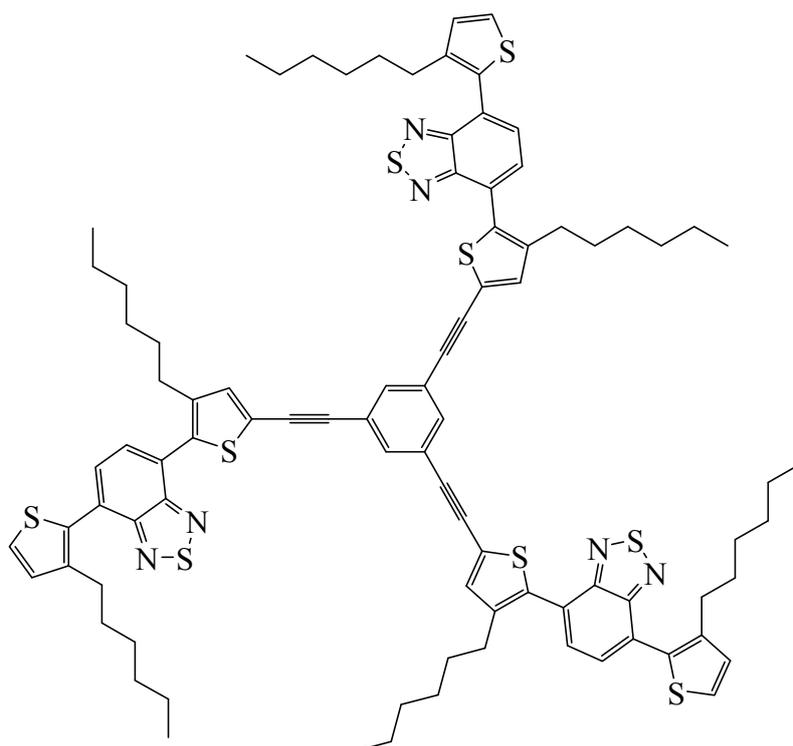
Ausbeute: 27%

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 7,26 (s, 2H); 7,02 (s, 2H); 4,03 (m, 2H); 1,55 (s, 1H); 1,42-0,66 (m, 40H).

5.3.17 1,3,5-Tris((4-hexyl-5-(7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]-thiadiazol-4-yl)-thiophen-2-yl)ethynyl)benzol (S1)



In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 310 mg (0,56 mmol) 4-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-7-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol, 6 mg *Bis*(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 3 mg Kupferiodid vorgelegt. Die Apparatur wird komplett entgast und mit Argon befüllt. Anschließend werden 0,4 ml Triethylamin und 30 ml Acetonitril (entgast) hinzugegeben und auf 90 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 25 mg (0,16 mmol) 1,3,5-Triethynylbenzol (in 10 ml Acetonitril gelöst) langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in 100 ml Chloroform aufgenommen und zweimal mit je 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung (*n*-

Hexan Methylenchlorid 4/1, v/v) erhält man 81 mg (31%) Produkt in Form eines bräunlichen Öls [53,92,103,106].

Charakterisierung:

FT-IR (cm⁻¹):

2953 (C=C-H), 2925, 2853 (C-C-H), 2205 (C≡C), 1728, 1580, 1460 (C=C; C=N), 876, 846, 631.

NMR-Spektroskopie:

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): 7,69 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H); 7,66 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H); 7,64 (s, 1H); 7,45 (d, *J* = 5,2 Hz, 1H); 7,32 (s, 1H); 7,11 (d, *J* = 5,2 Hz, 1H); 2,67 (m, 5H); 1,65 (m, 6H); 1,27 (m, 12H); 0,88 (m, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): 154,5; 154,2; 142,1; 142,0; 134,9; 132,2; 130,1; 130,0; 92,6; 84,4; 31,7; 30,8; 30,7; 29,9; 29,5; 29,3; 29,2; 22,7; 14,2.

Massenspektrometrie:

MALDI-TOF-MS:

berechnet: m/z = 1549.

gefunden: m/z = 1549.

Elementaranalyse: C₉₀H₉₆N₆S₉:

berechnet%: C = 69,72; H = 6,24; N = 5,42; S = 18,61.

gefunden%: C = 68,89; H = 6,27; N = 5,47; S = 18,47.

6. Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraft-Mikroskopie
A _g	Silber
Al	Aluminium
APLI	Laserionisation bei Atmosphärendruck
Ar	Aromaten
BHJ	bulk-heterojunction
BINAP	<i>Bis</i> (diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Br	Brom
BT	Benzo[<i>c</i>] [1,2,5]thiadiazol
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Ca	Calcium
CdSe	CadmiumSelenid
CDCl ₃	Deuterated chloroform
Cl	Chlor
cm ²	Quadratzenimeter
CPDT	Cyclopentadithiophen
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
Da	Dalton
DFT	density functional theory
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTBT	4,7-Dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol
DTDPP	3,6-Dithien-2-yl-2,5-dialkyl-pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion
DTP	Dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol
DPP	Diketopyrrolopyrrol
EA	die Elektronenaffinität
E _g	optische Bandlücke
et al.	und andere
etc.	et cetera
eV	Elektronenvolt
FF	Füllfaktor
FRET	resonanter Förster-Energietransfer

FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
Gl	Gleichung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HBr	Bromwasserstoff
Hz	Hertz
I_{sc}	Kurzschlussstrom
I	Iod
ITO	Indium-Zinnoxid
IP	Ionisationspotential
IPCE	Quanteneffizienz
ITO	Indium-Zinnoxid
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
LC	Flüssigchromatographie
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation- Flugzeitanalysator
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
Max	Maximum
MEH-PPV	Poly(2-Methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen
MDMO-PPV (vinylen)	Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen]- <i>alt</i> -
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
mol%	Molprozent
MPP	Maximum power point
MS	Massenspektrometrie
M_w	Massenmittel der Molmasse
mA	milliampere
mV	millivolt
Na_2CO_3	Natriumcarbonat
NC	Nanokomposit
Ni	Nickel

NIR/IR	Nahes Infrarot/Infrarot
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
norm	normiert
OSZ	Organische Solarzellen
PA	Polyacetylen
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PbS	Bleisulfid
PCE	Wirkungsgrad
PC ₆₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -buttersäuremethylester
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -buttersäuremethylester
PDTPBT	Poly[(2,6-(<i>N</i> -(1-octylonyl)dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol)- <i>alt</i> -(4,7-[2,1,3]benzothiadiazol)]
PDTP-DTDP	Poly[(dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol)- <i>alt</i> -(3,6-Dithien-2-yl-2,5-dialkyl-pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrole-1,4-dion)]
PDTP-IM	Poly[(dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol)- <i>alt</i> -(2,2-dihexyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol)]
Pd	Palladium
Pd ₂ dba ₃	<i>Tris</i> (dibenzylideneacetone)dipalladium(0)
PEDOT	Poly(ethylen-dioxythiophen)
PF	Polyfluoren
ppm	parts per million
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
PPy	Polypyrrol
PSS	Polystyrolsulfonsäure
PT	Polythiophen
Pt	Platin
PV	Perylenderivat
sog	sogenannten
TPD	Thienopyrroledion
UV/Vis	Ultravioletter/Sichtbarer Spektralbereich
V	Spannung
V _{oc}	Leerlaufspannung

wt%	Gewichtprozent
z.B.	zum Beispiel
η	Ladungsträgerbeweglichkeit
%	Prozent

7. Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chwan, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- [2] E. Holder, V. Marin, A. Alexeev, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2005**, 43, 2765.
- [3] E. Tekin, E. Holder, V. Marin, B. Jan de Gans, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2005**, 26, 293.
- [4] A. Bilge, Dissertation, *Bergische Universität Wuppertal* **2006**.
- [5] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 2834.
- [6] G. A. Chamberlain, *Solar Cells*, **1983**, 8, 47.
- [7] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1324.
- [8] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11, 15.
- [9] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183.
- [10] <http://www.solarserver.de/solar>
- [11] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 814.
- [12] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 85.
- [13] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 2139.
- [14] C. Deibel, V. Dyakonov, *Rep. Prog. Phys.*, **2010**, 73, 096401.
- [15] G. Yu, J. Gao, C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science.*, **1995**, 270, 1789.
- [16] H. Frohne, S. E. Shaheen, C. J. Brabec, D. C. Müller, N. S. Sariciftci, K. Meerholz, *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, 795.
- [17] T. Förster, *Discuss. Faraday. Soc.*, **1959**, 27, 7.
- [18] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 62.
- [19] D. Breusov, Dissertation, *Bergische Universität Wuppertal*, **2011**.
- [20] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836.
- [21] A. Colzman, Dissertation, *Universität Karlsruhe*, **2008**.
- [22] Y. F. Zhou, Dissertation, *Universität Freiburg*, **2011**.
- [23] Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 1227.
- [24] O. Inganäs F. Zhang, K. Tvingstedt, L. M. Anderson, S. Hellström, M. R. Anderson, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, E100.

- [25] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, **1985**, 60, 532.
- [26] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhess, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 3371.
- [27] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 789.
- [28] C. Duan, F. Huang, Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10416.
- [29] G. Li, S. J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 864.
- [30] Q. Hou, Y. Xu, W. Yang, M. Yuan, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2887.
- [31] N. Blouin, A. Michand, M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2295.
- [32] G. L. Schulz, X. Chen, S. Holdcroft, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 023302.
- [33] A. J. Moulé, A. Tsami, T. W. Bünnagel, M. Forster, N. M. Kronenberg, M. Scharber, M. Koppe, M. Morana, C. J. Brabec, K. Meerholz, U. Scherf, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4045.
- [34] Y. He, W. Wu, G. Zhao, Y. Liu, Y. Li, *Macromolecules.*, **2008**, 41, 9760.
- [35] E. Wang, L. Wang, L. Lan, C. Luo, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 033307.
- [36] S. Kowaski, S. Allard, U. Scherf, *ACS. Marco. Lett.*, **2012**, 1, 465.
- [37] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellström, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 5240.
- [38] H. Chang, C. Tsai, Y. Lai, D. Chiou, S. Hsu, C. Hsu, Y. Cheng, *Macromolecules.*, **2012**, 45, 9282.
- [39] Y. Deng, Y. Chen, X. Zhang, H. Tian, C. Bao, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules.*, **2012**, 45, 8621.
- [40] H. Padhy, J. Huang, D. Sahu, D. Patra, D. Kekuda, C. Chu, H. Lin, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 4823.
- [41] S. Song, Y. Jin, S. Park, S. Cho, I. Kim, K. Lee, A. J. Heeger, H. Suh, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 6517.
- [42] J. Kim, H. Kim, I. Kang, S. Lee, S. Moon, W. Shin, D. Hwang, *Macromolecules.*, **2012**, 45, 8628.
- [43] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20, 3437.

- [44] Z. Wang, F. Tao, L. Xi, K. Meng, W. Zhang, Y. Li, Q. Jiang, *J. Mater. Sci.*, **2011**, 46, 4005.
- [45] D. Azarian, S. S. Dua, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 117, C55.
- [46] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.*, **1977**, 301.
- [47] D. Milstein, K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 3636.
- [48] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 3313.
- [49] N. Miyaura, *CroCoupling-Reactions*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **2002**.
- [50] Suzuki, A. Pure, *Appl. Chem.*, **1994**, 66, 213.
- [51] A. R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.*, **1993**, 47, 221.
- [52] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.
- [53] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron. Lett.*, **1975**, 50, 4467.
- [54] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 874.
- [55] B. R. Saunders, M. L. Turner, *Adv. Colloids. Interface Sci.*, **2008**, 138, 1.
- [56] Y. Zhou, M. Eck, M. Kruger, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 1851.
- [57] E. Holder, N. Tessler, A. L. Rogach, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 1064.
- [58] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4403.
- [59] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 13226.
- [60] H. Yu, J. B. Li, R. A. Loomis, P. C. Gibbons, L. W. Wang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 16168.
- [61] C. Querner, M. D. Fischbein, P. A. Heiney, M. Drndic, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2308.
- [62] N. C. Greenham, X. G. Peng, A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 17628.
- [63] B. Q. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, *Nano. Lett.*, **2003**, 3, 961.
- [64] N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmuller, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2163.
- [65] J. Xu, J. Wang, M. Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries-El, J. W. Petrich, Z. Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12828.
- [66] N. Ma, G. Tikhomirov, S. O. Kelley, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 173.
- [67] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. H. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2532.
- [68] X. H. Ji, D. Copenhaver, C. Sichmeller, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5726.

- [69] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature.*, **2000**, 404, 59.
- [70] D. J. Milliron, A. P. Alivisatos, C. Pitois, C. Edder, J. M. Fréchet, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 58.
- [71] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science.*, **2002**, 295, 2425.
- [72] K. Palaniappan, J. W. Murphy, N. Khanam, J. Horvath, H. Alshareef, M. Quevedo-Lopez, M. C. Biewer, S. Y. Park, M. J. Kim, B. E. Gnade, M. C. Stefan, *Macromolecules.*, **2009**, 42, 3845.
- [73] L. Zhao, Z. Q. Lin, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 4353.
- [74] C. Querner, P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11574.
- [75] A. Komoto, S. Maenosono, Y. Yamaguchi, *Langmuir.*, **2004**, 20, 8916.
- [76] L. Zhao, X. C. Pang, R. Adhikary, J. W. Petrich, Z. Q. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3958.
- [77] L. Zhao, X. C. Peng, J. W. Petrich, M. Jeffries-El, Z. Q. Lin, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 2844.
- [78] S. C. Lo, P. L. Burn, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1097.
- [79] X. N. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M.M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. Janssen, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 579.
- [80] W. L. Rance, B. L. Rupert, W. J. Mitchell, M. E. Köse, D. S. Ginley, S. E. Shaheen, G. Rumbles, N. Kopidakis, *J. Phys. Chem. C.*, **2010**, 114, 22269.
- [81] Kose, M.; Mitchell, W. J.; Kopidakis, N.; Chang, C. H.; Shaheen, S. E.; Kim, K.; Rumbles, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14257.
- [82] R. Bettignies, Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, J. M. Nunzi, J. Roncali, *J. Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1939.
- [83] T. W. Lee, D. C. Kim, N. S. Kung, J. W. Yu, M. J. Cho, K. H. Kim, D. H. Choi, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 866.
- [84] M. Nam, S. Kim, S-W Kim, K. Lee, *Nanoscale.*, **2013**, 5, 8202.
- [85] E. Strein, A. Colbert, S. Subramaniyan, H. Nagaoka, C. W. Schlenker, E. Janke, S. A. Jenekhe, D. S. Ginger, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 769.
- [86] J. Seo, M. J. Cho, D. Lee, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 3984.
- [87] <http://www.compoundsemiconductor.net/csc/detail-news/id/19735401/name/.html>, Zugriff am **26.03.2013**.

- [88] Brouwer F, Alma J, Valkenier H, Voortman TP, Hillebrand J, Chiechi RC, Hummelen JC. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 1582.
- [89] E. J. Zhou, M. Nakamura, T. Nishizawa, Y. Zhang, Q. S. Wei, K. Tajima, C. H. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules.*, **2008**, 41, 8302.
- [90] E. J. Zhou, S. Yamakawa, K. Tajima, C. H. Yang, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4055.
- [91] E. J. Zhou, Q. S. Wei, S. Yamakawa, Y. Zhang, K. Tajima, C. H. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules.*, **2010**, 43, 821.
- [92] S. Pelz, *Masterarbeit*, Bergische Universität Wuppertal, **2011**.
- [93] P. C. Van, R. S. Macomber, R. S. Jr. H. B. Mark, H. Zimmer, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 5250.
- [94] P. A. Chaloner, S. R. Gunatunga, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 1597.
- [95] F. S. Mancilha, B. A. Dasilveira Neto, A. S. Lopes, Jr. P. F. Moriva, F. H. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4924.
- [96] J. J. Kim, H. B. Choi, J. W. Lee, M. S. Kang, K. H. Song, S. O. Kang, J. J. Ko, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 5223.
- [97] J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 21202.
- [98] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 9679.
- [99] E. J. Zhou, J. Z. Cong, K. Tajima, C. H. Yang, K. Hashimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, 212, 305.
- [100] A. Tsami, X. Yang, F. Galbrecht, T. Farrell, H. Li, S. Adamczyk, R. Heiderhoff, L. J. Balk, D. Neher, E. Holder, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 7794.
- [101] S Song, S. H. Park, Y. Jin, J. Park, J. Y. Shim, I. Kim, H. Lee, K. Lee, H. Suh, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 4567.
- [102] J. Zhang, L. Bahrig, A. Puetz, I. Kanelidis, D. Lenkeit, S. Pelz, S. G. Hickey, M. F. G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, A. Eychmüller, E. Holder, *Polymer.*, **2013**, 54, 21, 5525.
- [103] S. Pelz, J. Zhang, I. Kanelidis, D. Klink, L. Hyzak, V. Wulf, O. J. Schmitz, J. C. Gasse, R. Frahm, A. Pütz, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Holder, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 22, 4761.

- [104] M. Nagel, S. G. Hickey, A. Frömsdorf, A. Kornowski, H. Weller, *Z. Phys. Chem.*, **2007**, 221, 427.
- [105] J. H. Warner, A. A. R. Watt, *Mater. Lett.*, **2006**, 60, 2375.
- [106] A. Elangovan, Y. Wang, T. Ho, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1841.
- [107] B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Földner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 352.
- [108] B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 1493.
- [109] A. L. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8978.
- [110] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics.*, **1998**, 17, 954.

8. Publikation

1) Preparation of near-infrared absorbing composites comprised of conjugated macroligands on the surface of PbS nanoparticles

J. Zhang, L. Bahrig, A. Puetz, I. Kanelidis, D. Lenkeit, S. Pelz, S. G. Hickey, M. F. G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, A. Eychmüller, E. Holder, *Polymer.*, **2013**, 54, 21, 5525.

2) Synthesis and Characterization of Star-Shaped Donor–Acceptor–Donor Structures

S. Pelz, J. Zhang, I. Kanelidis, D. Klink, L. Hyzak, V. Wulf, O. J. Schmitz, J. C. Gasse, R. Frahm, A. Pütz, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Holder, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 22, 4761.

9. Danksagung

An erster Stelle möchte ich beim Herrn **Prof. Dr. Michael Tausch**, Herrn **Prof. Dr. Fabian Mohr**, Herrn **Prof. Dr. Ulrich Scherf**, Herrn **Prof. Dr. Peter Wiesen**, Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Wagner**, Herrn **Prof. Dr. Michael Volk** und Herrn **Prof. Dr. Hans-Willi Kling** für die Unterstützung meiner Dissertationsarbeit ganz herzlich bedanken.

Ich bedanke mich beim **Frau Dr. Elisabeth Holder** (ehemalige Junior Professorin von Bergische Universität Wuppertal) für das Vergeben des interessanten Themas.

Herrn **Prof. Dr. Uli Lemmer**, Herrn **Dr Alexander Colsmann**, Herrn **Michael F G Klein**, Herrn **Andreas Pütz** (KIT, Karlsruhe) danke ich für Solar-Zellen-Messungen. Herrn **Prof. Dr. Alexander Eychmüller**, Herrn **Dr. Stephen G Hickey**, Frau **Lydia Bahrig** (Technische Universität Dresden) danke ich für die Synthese von PbS-Nanokristall und Nanokomposite.

Ein ganz großes Dankschön für die Vorkorrektur bzw. für die Stil- und Sprachkorrektur meiner Dissertation möchte ich Herrn **Dr. Michael Forster**, Herrn **Dr. Seyfullah Yilmaz**, Herrn **Cüneyt Karakus**, Herrn **Eike Heuser** und Herrn **Jacek Prauzner** bedanken.

Frau **Anker. Helfer** und Frau **Sylwia. Adamczyk** danke ich für die zahlreichen GPC-Messungen und für die Belehrungen im Labor.

Herrn **Ralf Radon** danke ich für die Elementaranalyse.

Herrn **Dr. Nan Tian**, Herrn **Dr. Ioannis Kanelidis**, Herrn **Daniel Lenkeit**, Herrn **Simon Pelz**, Herrn **Oscan Altintas**, Frau **Monique Bötzer**, Frau **Yi Ren**, danke ich für die schöne Zeit im, am und außerhalb des Labors, und für die nette Atmosphäre in der Arbeitsgruppe und die interessanten Gespräche für zwischendurch, für den Informationsaustausch und die Zusammenarbeit.

Ich bedanke mich für Herrn **E. Preis**, der mir in Bezug auf Synthese-Schwierigkeiten immer behilf reich war.

Frau **I. Polanz** und **A. Siebert** danke ich für die vielen NMR-, und Herrn **J. Dönecke** für die zahlreichen Masse-Spektren. Ich möchte mich nochmal bei der gesamten Arbeitsgruppe für die Ausflüge, den Grillabenden usw., insgesamt für die schöne Zeit in der Arbeitsgruppe bedanken.

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich im Laufe der Dissertation auf unterschiedliche Art und Weise unterstützt haben.

Vielen Dank an alle Freunde und Kommilitonen, die mich in dieser Zeit begleitet haben.

DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Dissertation.

Am Ende möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere meiner Frau **Xiaoyu Chen** für die Unterstützung und ihrer Geduld während meiner Dissertationsarbeit bedanken.