

***Neuartige konjugierte Polymere:  
cyclopentadithiazol-,  
und thiazolbasierte Polymere und  
Copolymere sowie taktische Polyfluorene***

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Doctor rerum naturalium)

in der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht

im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20151119-090823-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20151119-090823-3>]

von

**Christof J. Kudla**

geb. am 11. Oktober 1981

in Ratibor

Köln, 19. Juni 2015

Bibliographische Informationen der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2015 Christof J. Kudla

Herstellung und Verlag:

DoB – Books on Demand, Norderstedt

ISBN: 978-3-7392-0416-1

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1. Juli 2006 bis 19. Juni 2015 an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Scherf angefertigt. Dabei wurde der experimentelle Teil der Arbeit in der Zeit vom 1. Juli 2006 bis zum 31. Oktober 2010 durchgeführt. Tag der mündlichen Prüfung war der 28. Oktober 2015.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Scherf für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, für seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für seine persönliche Unterstützung.

Dekan: Prof. Dr. W. Wagner

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Scherf (Bergische Universität Wuppertal)

2. Gutachter: Dr. F. Pammer (Universität Ulm)

***„Ich habe nicht versagt. Ich habe mit Erfolg zehntausend Wege entdeckt, die zu keinem Ergebnis führen.“***

Thomas Alva Edison (1847 - 1931)

US-amerikanischer Erfinder, Entdecker des glühelektrischen Effekts



**Für Doris**



## ***Zusammenfassung***

Im ersten Kapitel dieser Arbeit wird die Synthese eines 7,7-Dialkyl-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-Monomers (**CPDTz**) als neuer Baustein zur Synthese konjugierter Polymere beschrieben. Es wird gezeigt, dass die insgesamt neunstufige Syntheseroute mit einer Gesamtausbeute von beachtlichen 30 % durchgeführt werden kann. Aus dem CPDTz-Monomer wurden verschiedene CPDTz-basierte konjugierte Polymere hergestellt. Ein CPDTz-Homopolymer zeigt dabei, im Vergleich zum bekannten Poly(cyclopentadithiophen) (**PCPDT**), ein erniedrigtes HOMO-Energieniveau bei verringerter Bandlücke.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die Syntheseversuche für regioreguläre und regioirreguläre Poly(hexylthiazol)e beschrieben. Dabei wird im ersten Teil des Kapitels auf Monomersynthesen eingegangen. Ein hier neu vorgestellter Syntheseweg ermöglicht die Herstellung von bisher nicht zugänglichen Thiazol-Monomeren und bildet daher die Grundlage für die Herstellung von regioregulären und regioirregulären Poly(alkylthiazol)en.

Im zweiten Teil des zweiten Kapitels wird in den Versuchen zur Polymersynthese von regioregulären und regioirregulären Poly(alkylthiazol)en gezeigt, dass 1.) regioirreguläres Poly(hexylthiazol) durch Polymerisation unter Yamamoto-Bedingungen und 2.) HH-TT-regioreguläres Poly(hexylthiazol) durch Polymerisation unter Stille-Kelly-Bedingungen hergestellt werden kann, jedoch mit geringem Molekulargewicht von bis zu  $M_n = 4.000$  g/mol.

Im dritten Kapitel dieser Arbeit wird die Synthese von isotaktischem Poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren) beschrieben. Als Alkylketten dienen dabei Methyl- und Dodecylketten, zwei in ihrer Länge stark verschiedene Alkylketten. Die entwickelte Syntheseroute bietet die Möglichkeit, weitere isotaktische Poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren)e mit unterschiedlichen Alkylketten herzustellen. Schlüsselschritte der vorgestellten Methode sind die Herstellung von

AB-Typ-Monomeren und deren enantioselektive Auftrennung mittels chiraler, präparativer HPLC. Mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die auf diese Weise hergestellten isotaktischen Polymere eine hohe Isotaktizität aufweisen.

## *Abstract*

Within the first chapter of this thesis the synthesis of a 7,7-dialkyl-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazole-2,5-diyl monomer (CPDTz) is described as a new building block for the synthesis of conjugated polymers. The nine-step synthesis route was accomplished with a total yield of ca. 30 %. A series of CPDTz-based conjugated copolymers was prepared starting from the new CPDTz monomer. The synthesized CPDTz homopolymers show a decreased HOMO energy level and a lowered HOMO/LUMO gap if compared to the known poly(cyclopentadithiophene) (PCPDT).

The second chapter of this thesis describes experiments towards regioregular and regioirregular poly(hexylthiazol)s. In the first part of the chapter the synthesis of the monomers is outlined including the generation of previously inaccessible thiazole monomers. The new monomer synthesis route allows for the generation of regioregular and regioirregular poly(alkylthiazol)s. The second part of chapter 2 reports the synthesis of regioregular and regioirregular poly(alkylthiazol)s: 1) regioirregular poly(hexylthiazol) was obtained by polymerization under Yamamoto conditions; and 2) HH-TT-regioregular poly(hexylthiazol) was made by a polymerization under Stille-Kelly-conditions, but with only moderate molecular weights of up to  $M_n = 4.000 \text{ g/mol}$ .

Within the third chapter of this thesis the synthesis of isotactic poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren) is described. Methyl and dodecyl groups have been selected as alkyl chains of rather different length. The synthesis route offers the possibility to generate isotactic poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren)s. Key steps of the procedure are the generation of racemic AB-type monomers followed by an enantiomeric separation by chiral preparative HPLC. Using <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy the formation of isotactic polymers with high isotacticity was confirmed.



## Inhaltsverzeichnis

1.	Cyclopentadithiazol-basierende Monomere, Homo- und alternierende Copolymere..	23
1.1.	Erklärung .....	23
1.2.	Einleitung.....	24
1.3.	Zielsetzung.....	27
1.4.	Monomersynthese.....	28
1.5.	Polymersynthese.....	43
1.5.1.	Cyclopentadithiazol-Homopolymere .....	43
1.5.2.	Optische Eigenschaften der Cyclopentadithiazol-Homopolymere .....	45
1.5.3.	Cyclopentadithiazol-Copolymere.....	49
1.5.4.	Optische Eigenschaften der Cyclopentadithiazol-Copolymere.....	51
1.6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	57
1.7.	Experimenteller Teil .....	58
1.7.1.	Generelle Methoden .....	58
1.7.2.	Synthese .....	62
2.	Synthese von Thiazolmonomeren und Polythiazolen .....	85
2.1.	Einleitung und Motivation.....	85
2.2.	Zielsetzung.....	91
2.3.	Monomersynthese.....	91
2.4.	Polymersynthese.....	96
2.4.1.	Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Kumada-Kupplung (McCullough) .....	96

2.4.2.	Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Grignard-Metathese (GRIM) nach McCullough.....	98
2.4.3.	Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) nach der Methode von Rieke .....	100
2.4.4.	Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) aus Monobromthiazol-Derivaten durch Kupplung von Zink-organyl Verbindungen.....	102
2.4.5.	Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Stille-Kupplung.....	104
2.4.6.	Synthese von HH-TT-regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Stille-Kelly-Reaktion .....	106
2.4.7.	Synthese von regioirregulärem Poly(hexylthiazol) mittels Yamamoto-Reaktion	108
2.5.	Charakterisierung von Poly(4-hexylthiazol) .....	109
2.5.1.	NMR-Untersuchungen der Regioregularität .....	109
2.5.2.	Optische Eigenschaften .....	111
2.6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	113
2.7.	Experimenteller Teil .....	116
3.	Isotaktisches Poly(9-alkyl <sub>1</sub> -9-alkyl <sub>2</sub> fluoren) .....	133
3.1.	Erklärung .....	133
3.2.	Einleitung und Motivation.....	133
3.3.	Synthese von isotaktischem und ataktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) ...	136

---

3.4. Charakterisierung und Vergleich der Eigenschaften von isotaktischem und ataktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) .....	141
3.4.1. NMR-Untersuchungen .....	141
3.4.2. Optische Eigenschaften .....	143
3.4.3. Untersuchungen des thermischen Verhaltens .....	145
3.4.4. Röntgenstreuung.....	146
3.5. Zusammenfassung und Ausblick.....	148
3.6. Experimenteller Teil .....	150
3.6.1. Monomersynthese .....	150
3.6.2. Polymersynthese.....	155



# 1. Cyclopentadithiazol-basierende Monomere, Homo- und alternierende Copolymere

## 1.1. Erklärung

In dieser Erklärung möchte ich meinen Anteil an der wissenschaftlichen Arbeit zum Kapitel „Cyclopentadithiazol-basierende Monomere, Homo- und alternierende Copolymere“ näher erläutern.

Die chemischen Reaktionen, die Reinigung der Produkte, die Analysen zur Bestimmung der Zusammensetzung und Reinheit sowie die Auswertung der Ergebnisse und das Verfassen des nachfolgenden Kapitels wurden von mir durchgeführt. Einige der eingesetzten Co-Monomere wurden mir von meinen Kollegen zur Verfügung gestellt:

2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid und 2,6-Bis(2-bromthien-5-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid	Daniel Dolfen
4,8-Bis(octyloxy)-2,6-bis(trimethylstannyl)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen	Jan-Moritz Koenen
4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol und 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol	Eduard Preis

Die Resultate der gemeinsamen Arbeit wurden teilweise bereits veröffentlicht:

C. J. Kudla, D. Dolfen, K. J. Schottler, J. M. Koenen, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, *Macromolecules* **2010**, 43, 7864-7867<sup>[1]</sup>.

## 1.2. Einleitung

Energie ist eines der wichtigsten Güter des 21. Jahrhunderts. Der Wohlstand der Gesellschaft ist stark von der Verfügbarkeit von Energie abhängig. Altbewährte Methoden der Energiegewinnung sind jedoch mit Problemen behaftet. Die Unglücke von Tschernobyl und Fukushima zeigen, dass die Gewinnung von Energie aus Atomkraft trotz vieler Sicherheitsvorkehrungen ein nicht zu unterschätzendes Restrisiko birgt. Um den Energiebedarf der Gesellschaft zu decken ist die Gewinnung von Energie aus fossilen Brennstoffen, zumindest kurzfristig, die einzige Alternative zur Atomkraft. Das Verbrennen fossiler Brennstoffe zur Energie- bzw. Stromerzeugung führt jedoch zu einem enormen Ausstoß von Kohlendioxid und leistet somit einen ungewollten Beitrag zur Klimaerwärmung. Langfristig wird es nur durch einen Wechsel zu erneuerbaren Energiequellen möglich sein, den Energiebedarf der Gesellschaft nachhaltig zu decken.

Die letzten Jahrzehnte haben gezeigt, dass sich insbesondere die Gewinnung von Energie aus erneuerbaren Energiequellen wie Windkraft, Wasserkraft, Erdwärme und Sonnenenergie zunehmend durchsetzt. Bei der Nutzbarmachung der Sonnenenergie zählen neben Sonnenkollektoren sogenannte Solarzellen zu den wichtigsten Techniken. Seit der Entwicklung der ersten siliziumbasierten Solarzelle im Jahr 1954 von Chapin, Fuller und Pearson<sup>[2]</sup> hat sich die Technik erheblich entwickelt, sodass Solarzellen nicht nur in der Raumfahrt, wo der Preis kaum eine Rolle spielt, sondern auch auf immer mehr Gebäudedächern und Freiflächen zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Aufgrund des hohen Preises für hochreines Silizium sind siliziumbasierte Solarzellen noch immer kostenintensiv; dies führt zu einer langen Amortisationszeit. Die Bestrebung ist daher groß, neue Materialien für Solarzellen zu entwickeln, die sich kostengünstig herstellen lassen. Vor allem organische Solarzellen sind aufgrund ihres potentiell geringen Herstellungspreises interessante Kandidaten, um diese Rolle

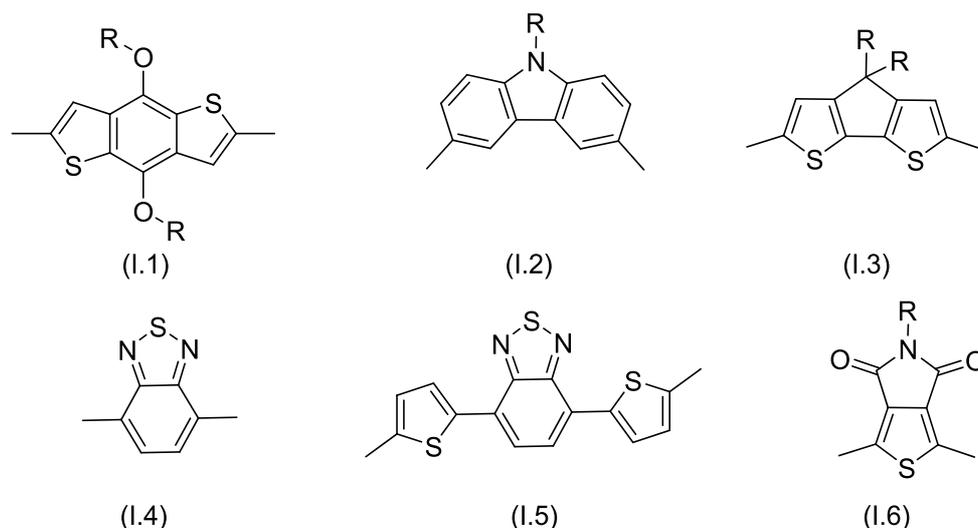
einzunehmen. 1985 entwickelten Tang *et. al.* die erste organische Solarzelle mit einer Effizienz von ca. 1 %<sup>[3]</sup>. 15 Jahre später konnten Forrest *et. al.*<sup>[4]</sup> diesen „Rekord“ brechen und stellten eine Solarzelle mit einer Effizienz von 2,4 % vor. Daraufhin ging die Entwicklung rapide voran. 2005 waren es dann 5 %<sup>[5]</sup>, 2009 wurde erst die 6 %-Marke<sup>[6]</sup>, die 7 %-Marke<sup>[7]</sup> und dann die 8 %-Marke<sup>[8]</sup> geknackt. Derzeit liegt der Rekord bei 11,9 %<sup>[9]</sup> und beinahe jeden Monat gibt es neue Schlagzeilen über verbesserte Effizienzen.

Dabei ist die Entwicklung von organischen Solarzellen mit verbesserten Effizienzen von vielen Faktoren abhängig. Zum einen spielt die Solarzellenarchitektur eine entscheidende Rolle, zum anderen die verwendeten Materialien, deren Zusammensetzung sowie weitere Prozess-Additive<sup>[10]</sup>. Somit handelt es sich um ein komplexes System mit vielen Variablen. Die Aufgabe des Chemikers ist dabei die Optimierung der Materialien in Bezug auf ihre energetische Bandlücke und die Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie in Bezug auf die Morphologie im Festkörper. Feste Regeln bei der Auswahl der zur Verfügung stehenden Bausteine gibt es bislang nicht. Es gibt einige erste Ansätze<sup>[11]</sup>, Polymermaterialien mit „idealen“ Eigenschaften zu entwerfen. Nach wie vor ist jedoch die Materialentwicklung ein Prozess von „trial and error“.

In letzter Zeit sind hierbei konjugierte, alternierende Copolymere, bestehend aus einem elektronenreichen Donor- und einem elektronenarmen Akzeptorbaustein, in den Fokus der Forschung geraten. Durch Variation der einzelnen Bausteine lassen sich die HOMO- und LUMO-Energielevel des resultierenden Copolymers einstellen. Zusammen mit löslichen Fullerenmaterialien<sup>[12]</sup> (PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM) als Akzeptor finden solche Copolymere als Donorkomponente in Bulk-Heterojunction-Solarzellen ihren Einsatz<sup>[7, 10, 13-15]</sup>. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Begriffe Donor und Akzeptor in diesem Zusammenhang

häufig zu Verwirrung führen, denn das Polymer ist zum einen ein Elektronendonator im Fulleren/Polymer-System, zum anderen besteht das Copolymer selber aus Akzeptor- und Donorbausteinen.

Einige Polymerbausteine haben sich in den vergangenen Jahren besonders für den Einsatz in entsprechenden Copolymeren bewährt. Dazu zählen unter anderem Benzodithiophene<sup>[16]</sup> (I.1), N-Alkyl-carbazol-2,7-diyl<sup>[17]</sup> (I.2) und 4,4-Dialkyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,6-diyl<sup>[18]</sup> (CPDT, I.3) als Donorbausteine sowie Benzo-2,1,3-thiadiazol-4,7-diyl<sup>[19]</sup> (I.4), 4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol-5',5''-diyl<sup>[19, 20]</sup> (BT, I.5) und Thiophen-3,4-dicarbimid-2,5-diyl<sup>[14]</sup> (I.6) als Akzeptorbausteine (vgl. hierzu Abbildung 1).

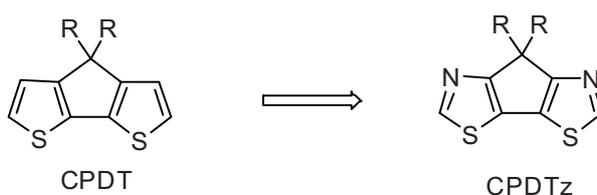


**Abbildung 1:** Beispiele für häufig verwendete Donor- und Akzeptor-Bausteine: Benzodithiophen (I.1), N-Alkyl-carbazol-2,7-diyl (I.2) und 4,4-Dialkyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,6-diyl (CPDT, I.3), Benzo-2,1,3-thiadiazol-4,7-diyl (I.4), 4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol-5',5''-diyl (BT, I.5) und Thiophen-3,4-dicarbimid-2,5-diyl (I.6)

Die Kombination von CPDT (I.3) und BT (I.4) führt zum gut untersuchten Copolymer **PCPDTBT**. PCPDTBT/PC<sub>61</sub>BM Bulk-Heterojunction-Solarzellen<sup>[10]</sup> weisen eine Effizienz von bis zu 5,5 % auf. Ein "Wermutstropfen" bei der Verwendung von **PCPDTBT** und

vergleichbaren Copolymeren in Bulk-Heterojunction-Solarzellen mit Fullerenakzeptoren ist die relativ geringe Leerlaufspannung von  $V_{oc} = 0,6-0,7 \text{ V}^{[12]}$ . Diese geringe Leerlaufspannung lässt sich auf die Lage des HOMO-Energieniveaus des Copolymers zurückführen. Um die Leerlaufspannung zu erhöhen, ist eine Absenkung des HOMO-Niveaus wünschenswert<sup>[11]</sup>. Dies führt zu einem größeren Abstand zwischen dem HOMO-Energieniveau des Polymers und dem LUMO-Energieniveau des Fullerenes.

Eine mögliche Vorgehensweise, um das HOMO-Niveau derartiger Copolymers abzusenken, ist das gezielte Einführen von Heteroatomen in die einzelnen Bausteine. Vor allem der Austausch von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffen in Thiopheneinheiten durch  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoffatome sollte zu einer Absenkung des HOMO-Niveaus führen. Wird CPDT als Ausgangsbaustein genommen, so wird durch das Einführen von zwei Stickstoffen in das Ringsystem 7,7-Dialkyl-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (**CPDTz**) als Baustein erhalten (vgl. Abbildung 2).

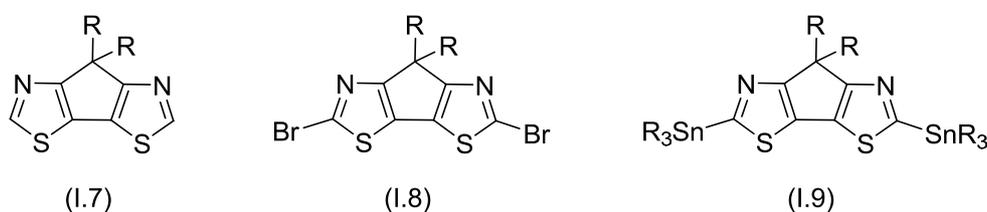


**Abbildung 2:** Variation des CPDT-Bausteines durch das gezielte Einführen von Stickstoff in das Ringsystem. Daraus resultiert CPDTz.

### 1.3. Zielsetzung

Ziel dieses Kapitels ist die Synthese und Charakterisierung eines 7,7-Dialkyl-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-Monomers (CPDTz). Dieser völlig neuartige Baustein soll zu Homo- und Copolymeren (mit verschiedenen Akzeptormonomeren) gekuppelt werden. Die

Charakterisierung der Polymere ist besonders im Vergleich mit bekannten CPDT-Homo- und CPDT-Copolymeren hinsichtlich der Auswirkungen des Kohlenstoff-Stickstoffaustausches auf die resultierenden Energielevel von Interesse. Zunächst wird auf die Synthese der benötigten Monomere eingegangen. Die Synthese des CPDTz-Grundkörpers (Abbildung 3, links (I.7)) ist dabei der erste Schritt. Für anschließende Kupplungen werden funktionalisierte Monomere benötigt (Abbildung 3, Mitte (I.8) und rechts (I.9)). Daran anschließend wird auf die Herstellung von Homo- und Copolymeren mit CPDTz-Bausteinen eingegangen.



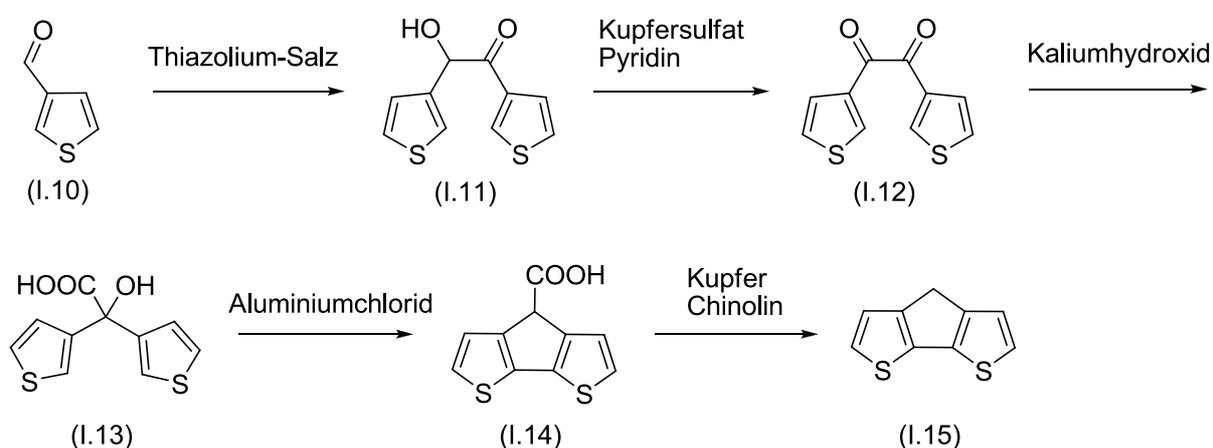
**Abbildung 3:** Zielmonomere: 7,7-Dialkyl-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (links, (I.7, CPDTz)) sowie funktionalisierte Derivate. Mittig die dibromierte Verbindung (I.8) und rechts die distannylierte Verbindung (I.9).

Jeweils im Anschluss an die Herstellung der Homo- und Copolymere wird auf die Eigenschaften der hergestellten Homo- und Copolymere sowie auf die Unterschiede zu bereits bekannten CPDT-basierten Polymeren eingegangen.

## 1.4. Monomersynthese

Das Zielmonomer ist von seiner Struktur dem Cyclopentadithiophen (CPDT) sehr ähnlich, daher lag es nahe, die Synthese analog zu den bereits bekannten Cyclopentadithiophen-Synthesen<sup>[21]</sup> zu gestalten.

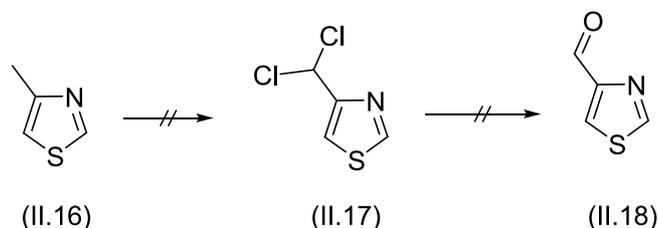
CPDT kann unter anderem über eine fünfstufige Syntheseroute aus Thiophen-3-carbaldehyd hergestellt werden<sup>[22-25]</sup>. Ausgehend vom Thiophen-3-carbaldehyd (I.10) wird 3,3'-Thenoin (I.11) durch eine Dimerisierung<sup>[26]</sup> in Gegenwart von Thiazoliumsals als Katalysator dargestellt. Nach anschließender Oxidation zum 1,2-Diketon (I.12) erfolgt eine Benzilsäure-Umlagerung zur 1-Hydroxycarbonsäure (I.13). Im nächsten Schritt erfolgt eine intramolekulare Cyclisierung unter Friedel-Crafts-Bedingungen mit  $\text{AlCl}_3$  in Benzol zu I.14. Nach anschließender Decarboxylierung erhält man das gewünschte Cyclopentadithiophen (I.15).



**Abbildung 4:** Literaturbekannte Synthese von Cyclopentadithiophen (CPDT; I.15).

Soll diese Syntheseroute auf die Thiazol-Analoga angewendet werden, wird das Thiazol-4-carbaldehyd als Ausgangssubstanz benötigt. Anders als beim Thiophen-3-carbaldehyd waren diese bei der Durchführung dieser Arbeiten noch nicht kommerziell erhältlich. Die Synthese des Thiazol-4-carbaldehydes aus dem 4-Methylthiazol (vgl. Abbildung 4) konnte nach mehreren Versuchen trotz genauer Einhaltung der in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen<sup>[27, 28]</sup> und verschiedener Variationen nicht reproduziert werden. Die Reaktion verläuft über das 4-Dichlormethylthiazol (I.17), welches unter radikalischen Bedingungen mit Chlorgas aus dem 4-Methylthiazol (I.16) hergestellt und anschließend in 10 %iger Schwefelsäure bei 100 °C zum Thiazol-4-carbaldehyd (I.18) umgesetzt wird. Trotz

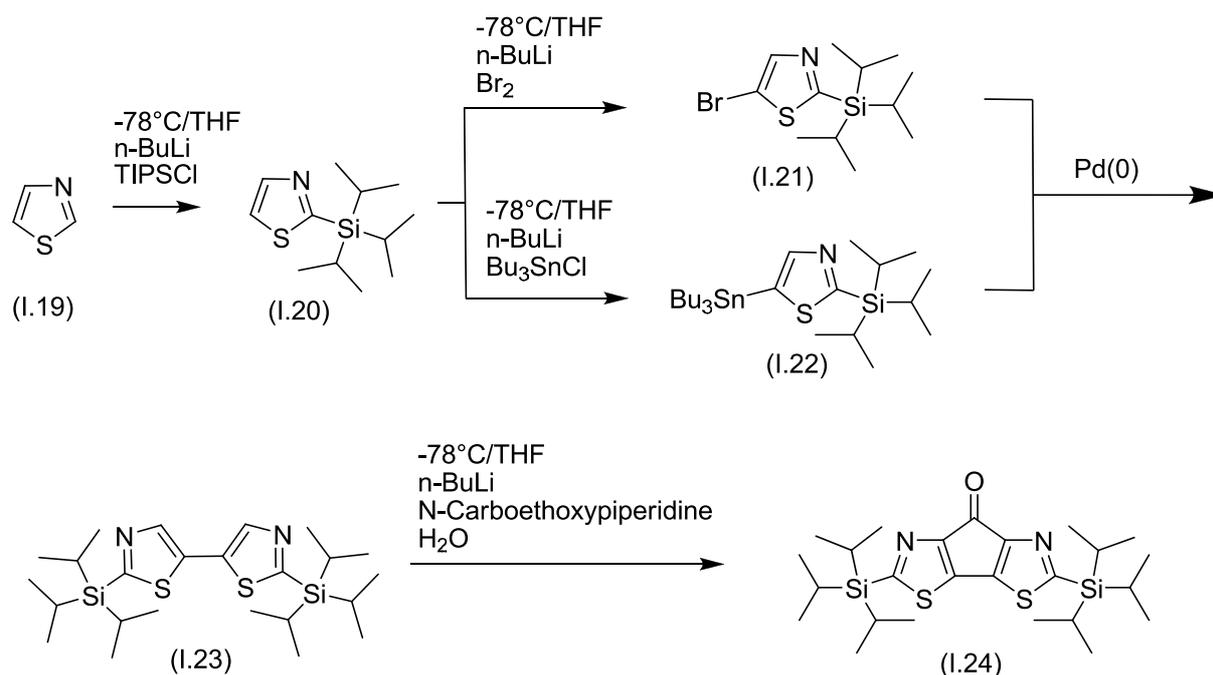
aller Bemühungen konnte kein Thiazol-4-carbaldehyd isoliert werden. Auch das 4-Dichlormethyl-thiazol ließ sich nicht isolieren.



**Abbildung 5:** Synthese von Thiazol-4-carbaldehyd (I.18).

Ungeachtet dessen, dass das benötigte Ausgangsprodukt nicht verfügbar gewesen ist, ist es fragwürdig, ob die nachfolgenden Reaktionsschritte der CPDT-Synthese unter den teilweise recht radikalen Bedingungen (vgl. Abbildung 4) zum Ziel geführt hätten. Wie noch weiter unter ausgeführt wird, hat sich gezeigt, dass Thiazol im Vergleich zu Thiophen wesentlich anfälliger auf drastische Reaktionsbedingungen reagiert und zu Zersetzungen neigt. Dies lässt sich mit der Einführung des Stickstoffes in das aromatische System erklären, was einerseits zu einer Erniedrigung der Aromazität, andererseits zur Anwesenheit einer stark polarisierten Doppelbindung führt.

Anfang 2010 veröffentlichten Ie *et. al.*<sup>[29, 30]</sup> eine Syntheseroute zum 2,5-Bis(triisopropylsilyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-7-on. Auf Grundlage dieser Arbeit konnte nun eine neue Syntheseroute für 7,7-Dialkylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol entwickelt werden.



**Abbildung 6:** Reaktionsschema zu 2,5-Bis(triisopropylsilyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-7-on nach Referenz 20 und 29.

Ausgangsverbindung ist das kommerziell erhältliche Thiazol (I.19). Im ersten Schritt der fünfstufigen Synthese (vgl. Abbildung 6) zum Keton I.24 wird eine Silylschutzgruppe in 2-Position des Thiazols eingefügt. Obwohl die Triisopropylsilylschutzgruppe (TIPS) üblicherweise zum Schützen von Alkoholen verwendet wird<sup>[31]</sup>, ist sie auch hier bestens geeignet. Sie ist stabil gegen alle in den weiteren Reaktionsschritten verwendeten Chemikalien und lässt sich zum Schluss, ebenso wie bei Alkoholen, mit Fluorid selektiv und mit guter Ausbeute wieder abspalten.

Da die 2-Position des Thiazols die reaktivste Stelle ist, verläuft die Deprotonierung selektiv. Der pKs-Wert<sup>[32]</sup> von Thiazol in DMSO (Deprotonierung in 2-Position) beträgt 29,4; der von 2,4-Dimethylthiazol (Deprotonierung in 5-Position) beträgt 30,3. Das Proton in 2-Position wird zuerst abgespalten. Das Thiazol (I.19) wird in THF vorgelegt und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit n-Butyllithium deprotoniert. Nach Zugabe von Triisopropylsilylchlorid (TIPSCl) ist die Reaktion abgeschlossen und kann aufgearbeitet werden. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt nach

Aufarbeitung und Chromatographie mehr als 90 %. Einziges Nebenprodukt ist das 2,5-Di(triisopropylsilyl)thiazol, das leicht abgetrennt und durch langsames Zugeben von n-Butyllithium während der Reaktion sowie durch Anpassen der Stöchiometrie fast vollständig vermieden werden kann.

Zur Herstellung des Dithiazols (I.23) müssen noch funktionelle Gruppen in 5-Position eingeführt werden. Da jeweils zwei identische Bausteine gekuppelt werden müssen, liegt der Gedanke nahe, in 5-Position zu bromieren und die Kupplung als Nickel(0)-katalysierte Homokupplungsreaktion nach Yamamoto<sup>[33]</sup> durchzuführen. Leider liegt die Ausbeute in diesem Fall nur bei ca. 5 %; möglicherweise aufgrund der Kupplung am relativ elektronenarmen Kohlenstoff in 5-Position oder aufgrund einer Komplexbildung des Nickels mit dem Stickstoff des Thiazols. Die Kreuzkupplungsreaktion nach Stille, wie auch schon von *le et. al.*<sup>[29]</sup> durchgeführt, ist daher die bessere Alternative, obwohl ein zusätzlicher Reaktionsschritt nötig wird.

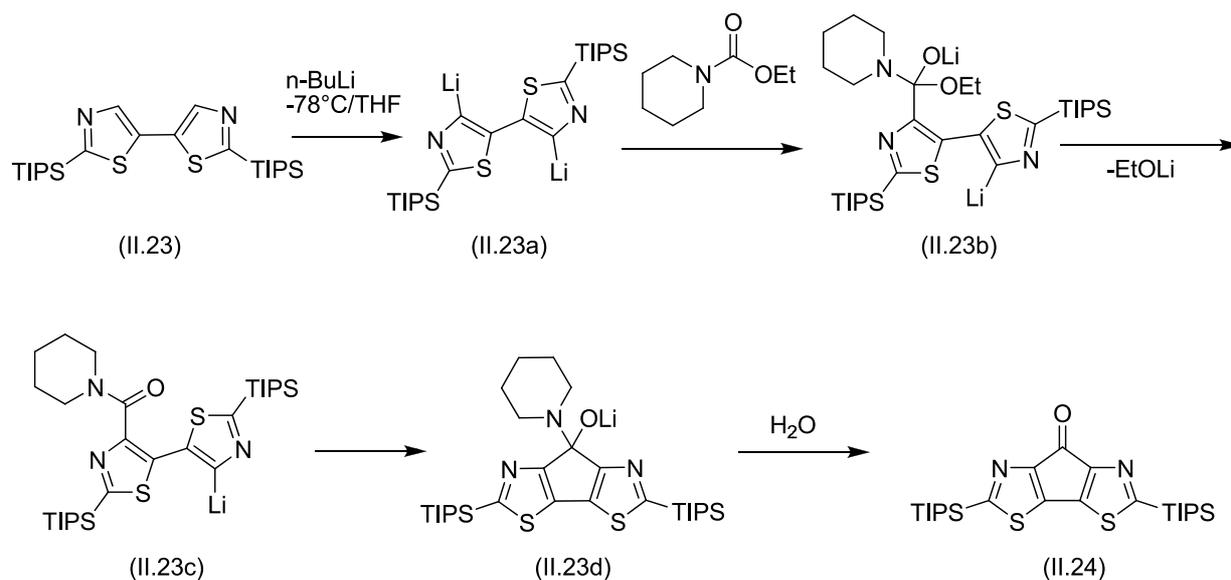
Das für die Stille-Reaktion benötigte 5-Brom-2-triisopropylthiazol (I.21) kann mit sehr guten Ausbeuten (88 %) durch Deprotonierung des 2-Triisopropylthiazols in THF bei -78 °C mit n-Butyllithium und anschließender Zugabe von Brom hergestellt werden. Eine direkte Bromierung mit NBS oder elementarem Brom, wie bei Bromierungen von Thiophenen<sup>[34, 35]</sup> üblich, führt nicht zum gewünschten Produkt. Dafür scheint das 2-Triisopropylthiazol in 5-Position nicht reaktiv genug zu sein.

Das für die Kupplung benötigte 5-Tributylstannyl-2-triisopropylthiazol (I.22) wurde fast quantitativ (97 %) hergestellt. Als Ausgangsverbindung diente auch hier das 2-Triisopropylthiazol, welches bei -78 °C in THF mit n-Butyllithium deprotoniert und anschließend mit Tributylstannylchlorid umgesetzt wurde.

Die anschließende Stille-Kupplung verläuft mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator in Toluol bei 80 °C. Dabei erhält man das gewünschte Dithiazol (I.23) mit 80 %iger Ausbeute als farblosen Feststoff.

### **Bildung des Ketons**

Der Schlüsselschritt der Syntheseroute ist die intramolekulare Bildung des Ketons. Bereits 1995 veröffentlichte Olah *et. al.*<sup>[36]</sup> eine Synthesemöglichkeit zur Bildung von symmetrischen Ketonen mit Hilfe von N-Carboethoxypiperidin. Obwohl ursprünglich als intermolekulare Reaktion benutzt, eignet sie sich auch vortrefflich für den Einsatz in intramolekularen Reaktionen und somit für Ringschlüsse. Mit den Reaktionsbedingungen von Ie *et.al.*<sup>[37]</sup> für diese Reaktion konnten die beschriebenen Ausbeuten nicht reproduziert werden. Stattdessen wurde eine abgewandelte Vorschrift verwendet. Der erste Schritt der Reaktion ist die Bildung der Dilithiumverbindung (I.23a; vgl. auch Abbildung 7). Dabei ist es wichtig, dass die Dilithiumverbindung vollständig gebildet wird. Ein späteres „Nachlithieren“ nach Zugabe von N-Carboethoxypiperidin ist nicht möglich, da das Lithierungsreagenz sofort mit dem als Zwischenstufe gebildeten Carbonsäureamid reagieren würde. Bei einem Überschuss an Lithierungsreagenz würde das intermediär entstehende Keton möglicherweise zum tertiären Alkohol reduziert, ohne dass der Ringschluss abläuft.



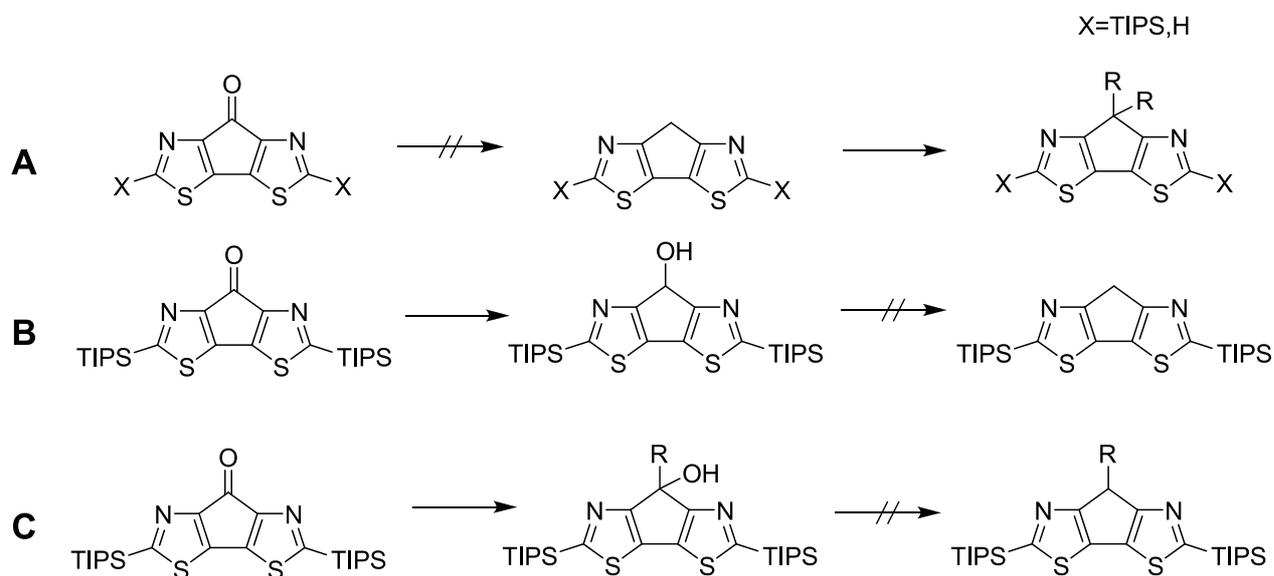
**Abbildung 7:** Übersicht des Reaktionsverlaufes der intramolekularen Ketonbildung mit N-Carboethoxypiperidin.

Der nächste Schritt nach der Dilithiierung ist der nukleophile Angriff eines der lithiierten Kohlenstoffe an die Carbonylgruppe des N-Carboethoxypiperidins. Unter Abspaltung von Ethanolat entsteht dann das Carbonsäureamid (I.23c). Intramolekular erfolgt der zweite nukleophile Angriff des zweiten lithiierten Kohlenstoffes an die Carbonylgruppe des Carbonsäureamides (I.23c) unter Ringschluss und Bildung des Alkoholates (I.23d). Das Alkoholat scheint auch bei Raumtemperatur stabil zu sein, denn erst bei Wasserzugabe findet eine Abspaltung von Piperidin und eine gleichzeitige Bildung des Ketons (I.24) statt, wobei sich die Lösung intensiv rot färbt.

### Reduktion des Ketons

Nachdem das CPDTz-Grundgerüst fertig ist, folgt das Einführen von Löslichkeitsvermittelnden Seitenketten. Anders als bei CPDT lässt sich die Ketonfunktion beim CPDTz nicht ohne weiteres reduzieren. Eine analog zum CPDT<sup>[21]</sup> durchgeführte Wolff-Kishner-Reduktion mit Hydrazin und Kaliumhydroxid<sup>[38-41]</sup> führte nur zu schwarzen, nach Schwefel riechenden

Zerfallsprodukten (vgl. Abbildung 8 A). Sowohl die in 2- und 5-Position geschützten Verbindungen wie auch die ungeschützten Verbindungen zersetzten sich.

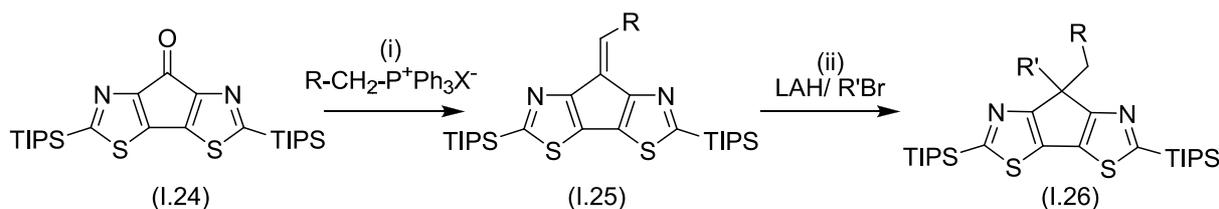


**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der versuchten Reduktionsreaktionen. **A:** Direkte Reduktion nach Wolff-Kishner **B:** Reduktion mit  $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ <sup>[42]</sup>,  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ <sup>[43]</sup>,  $\text{BF}_3/\text{Triethylsilan}$ <sup>[44]</sup> oder Trifluoressigsäure/Trialkylsilan **C:** Reduktion mit Grignard-Reagenzien und anschließender Reduktion der Alkoholgruppe.

Da Diarylketone bei der Clemmensen-Reaktion schlecht reagieren<sup>[45]</sup>, wurde diese Reduktion nicht versucht. Andere Reaktionssysteme wie  $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ <sup>[42]</sup>,  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ <sup>[43]</sup>,  $\text{BF}_3/\text{Triethylsilan}$ <sup>[44]</sup> oder Trifluoressigsäure/Trialkylsilan<sup>[46]</sup> führten hingegen zum Alkohol. Eine Weiterreduktion des Alkohols zum Kohlenwasserstoff gelang nicht (vgl. Abbildung 8 B).

Die Umsetzung des Ketons mit Grignard-Verbindungen führte zur Alkylierung in 7-Position unter Ausbildung eines tertiären Alkohols. Die Reaktion verlief quantitativ. Auch die Reduktion dieses tertiären Alkohols gelang nicht (vgl. Abbildung 8 C). Eine „direkte“ Reduktion der Carbonylverbindung mit anschließender Alkylierung war also nicht erfolgreich möglich.

Ein weiterer Ansatz ist die Reduktion der Carbonylverbindung durch eine Wittig-Reaktion unter Ausbildung einer Doppelbindung (I.25), die anschließend zur Einfachbindung (I.26) reduziert werden kann. Mit dieser Reaktion lässt sich die Carbonylgruppe nun geschickt unter gleichzeitiger Alkylierung reduzieren (vgl. **Abbildung 9**).

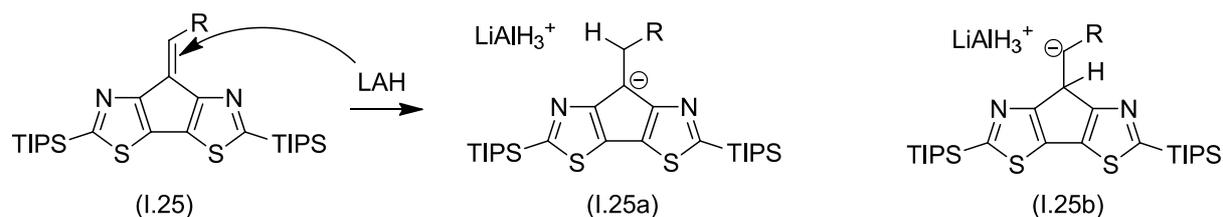


**Abbildung 9:** Reduktion der Carbonylverbindung unter gleichzeitiger Alkylierung mittels Wittig-Reaktion. (i) Wittig-Reaktion (ii) Reduktion der Doppelbindung mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) und Einführung einer zweiten Alkylgruppe (R= Octyl, Dodecyl oder 2-Ethylhexyl).

Die Wittig-Reaktion verläuft mit guten Ausbeuten von über 90 %. Die für die Wittig-Reaktion benötigten Alkyltriphenylphosphinhalogenide sind teilweise kommerziell erhältlich oder lassen sich leicht herstellen<sup>[47]</sup>. Um eine möglichst gute Ausbeute zu erhalten, ist es wichtig, das hygroskopische Alkyltriphenylphosphoniumhalogenid gut zu trocknen und kommerziell erworbene Produkte noch einmal durch Säulenchromatographie aufzureinigen.

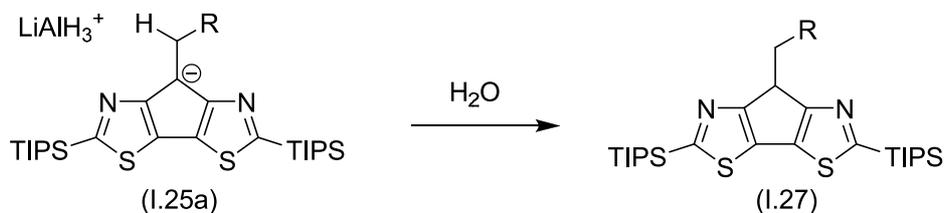
### Reduktion der Doppelbindung

Die anschließende Reduktion der Doppelbindung mit Lithiumaluminiumhydrid erfolgte mit sehr guten Ausbeuten. Erster Schritt der Reaktion ist die Hydridübertragung an die polarisierte C-C-Doppelbindung.



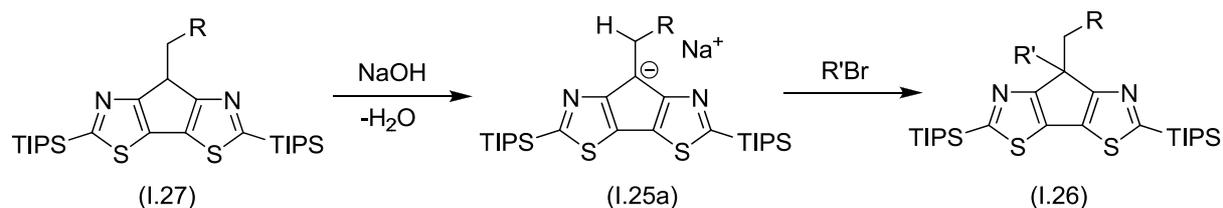
**Abbildung 10:** Erster Schritt der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ist die Bildung des Carbanions I.25a ( $R = \text{Octyl, Dodecyl oder 2-Ethylhexyl}$ ).

Durch Ausbildung eines aromatischen Cyclopentadienrings liegt hauptsächlich das tertiäre Carbanion I.25a vor. Anschließende Hydrolyse führt zum gewünschten reduzierten Produkt (I.27).



**Abbildung 11:** Zweiter Schritt der Reduktion ist die Hydrolyse des Carbanions ( $R = \text{Octyl, Dodecyl oder 2-Ethylhexyl}$ ).

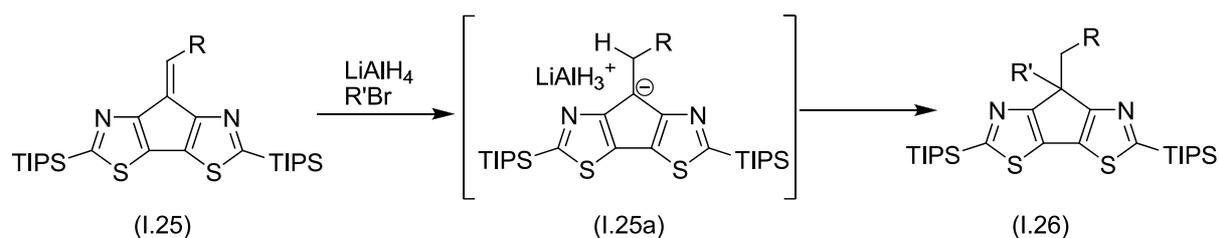
Zum Einführen einer zweiten Alkylgruppe am Brückenkopf lässt sich auf bereits aus der Fluoren- oder CPDT-Chemie bekannte Reaktionen zurückgreifen. Dabei wird mittels einer starken Base (z. B. NaOH) in einem aprotischen Lösungsmittel, üblicherweise DMSO, zunächst am Brückenkopf deprotoniert und anschließend wird die Reaktionslösung mit Alkylbromid versetzt. Dabei reagiert das Alkylbromid als Nukleophil und bildet eine C-C-Einfachbindung aus.



**Abbildung 12:** Einführung einer zweiten Alkylgruppe ( $R = \text{Octyl, Dodecyl oder 2-Ethylhexyl}$ ).

Mit diesem Reaktionsverlauf ist es möglich, sowohl zwei identische Alkylgruppen wie auch zwei unterschiedliche Alkylgruppen einzuführen, je nach den für die Wittig-Reaktion und Alkylierung verwendeten Reagenzien.

Sowohl Reduktion als auch Alkylierung verlaufen über ein tertiäres Carbanion (I.25a) als Intermediat. Anstatt beide Reaktionen nacheinander durchzuführen und die Zwischenprodukte aufwändig aufzureinigen, lag es daher nahe, die Reaktionsabfolge zusammenzufassen und eine „Ein-Topf-Synthese“ durchzuführen. Dabei hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, das verwendete Alkylbromid mit dem Lithiumaluminiumhydrid in THF vorzulegen und das gelöste Alken I.25 hinzuzugeben. Da mit einem Überschuss Lithiumaluminiumhydrid gearbeitet wird, ist ein vorheriges Trocknen des Alkylbromides somit nicht mehr nötig. Die Reaktion verläuft mit ausgezeichneten Ausbeuten. Die Aufreinigung des Produktes ist im Vergleich zu der Alkylierung mit NaOH in DMSO wesentlich komfortabler, da das verwendete Lösungsmittel einfach am Rotationsverdampfer entfernt werden kann und ein aufwändiges Entfernen von DMSO entfällt.



**Abbildung 13:** Ein-Topf-Synthese zum Produkt II.26. Zunächst erfolgt eine Hydridübertragung

vom Lithiumaluminiumhydrid. Zweiter Schritt ist die Alkylierung zum gewünschten Produkt ( $R = \text{Octyl, Dodecyl oder 2-Ethylhexyl}$ ).

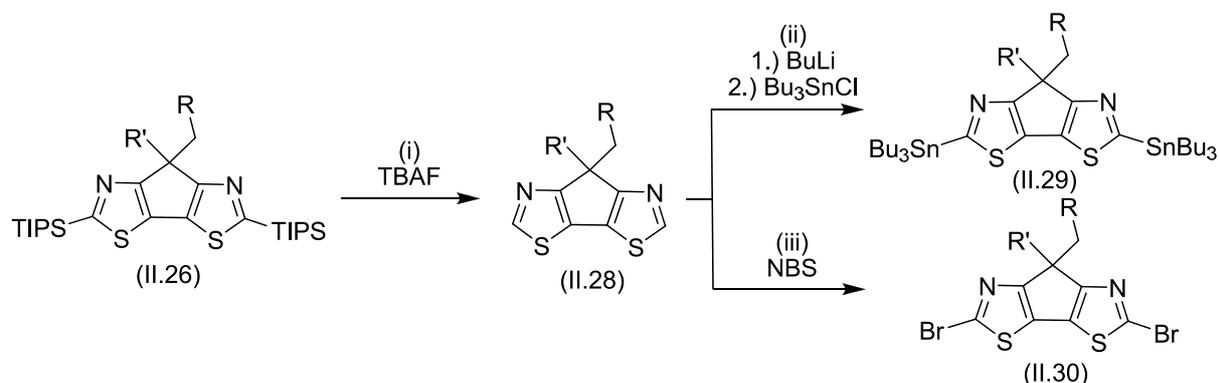
### **Entfernung der Schutzgruppen und Einführung der Reaktionsgruppen**

Das für die weiteren Reaktionen benötigte 7,7-Dialkylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.28) wurde durch Abspaltung der TIPS-Gruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) erzeugt. Die Abspaltung verlief mit guten Ausbeuten in THF. Für die anschließende Kupplung wurden sowohl das dibromierte wie auch das distannylierte CPDTz-Monomer hergestellt.

Die Bromierung des 7,7-Dialkylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazols (I.28) erfolgte mit Ausbeuten von über 90 % mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in einem THF/DMF-Gemisch als Lösungsmittel. Sofern ein Überschuss an *N*-Bromsuccinimid verwendet wird, erfolgt die Reaktion vollständig zum dibromierten Produkt (I.30).

Im Hinblick auf die gute Reaktionsfähigkeit von Trimethylzinnverbindungen wurde die Stannylierung von 7,7-Dialkylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.28) zunächst mit Trimethylzinnchlorid unternommen. Jedoch ist es nicht gelungen, die Reaktionsbedingungen so einzustellen, dass auf eine aufwendige Aufarbeitung verzichtet werden konnte. Ein Umkristallisieren des Produktes konnte trotz Variation der Bedingungen (Lösungsmittel und Temperatur) nicht erfolgreich durchgeführt werden. Aufgrund der langen Alkylketten in 7,7-Position ist bei der Verbindung zu erwarten, dass eine Kristallisation nur sehr langsam stattfindet. Dies kann z. B. auch beim Ethylhexylfluoren beobachtet werden; dort findet die Kristallisation aus Ethanol bei  $-20\text{ °C}$  erst nach einigen Wochen statt. Aufgrund der hohen Molmasse und des somit resultierenden hohen Siedepunktes der Verbindung war beim Versuch, die Verbindung zu destillieren, trotz verwendeten Hochvakuums eine Zersetzung der Verbindung zu beobachten. Säulenchromatographische Aufreinigung führte trotz

desaktivierten Aluminiumoxid (Zugabe von 10 % Wasser oder Zugabe von 5 % Triethylamin) zur teilweisen Abspaltung der Trimethylstannyl-Gruppe.



**Abbildung 14:** Reaktionsschema zum 7,7-Bisalkyl-2,5-bis(tributylstannyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.29) und 2,5-Dibromo-7,7-dialkyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.30). Erster Schritt ist (i) die Entfernung der TIPS-Schutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid. Anschließend erfolgt die Funktionalisierung (ii) mit *n*-BuLi und Tributylzinnchlorid oder (iii) *N*-Bromsuccinimid (*R* = Octyl, Dodecyl oder 2-Ethylhexyl).

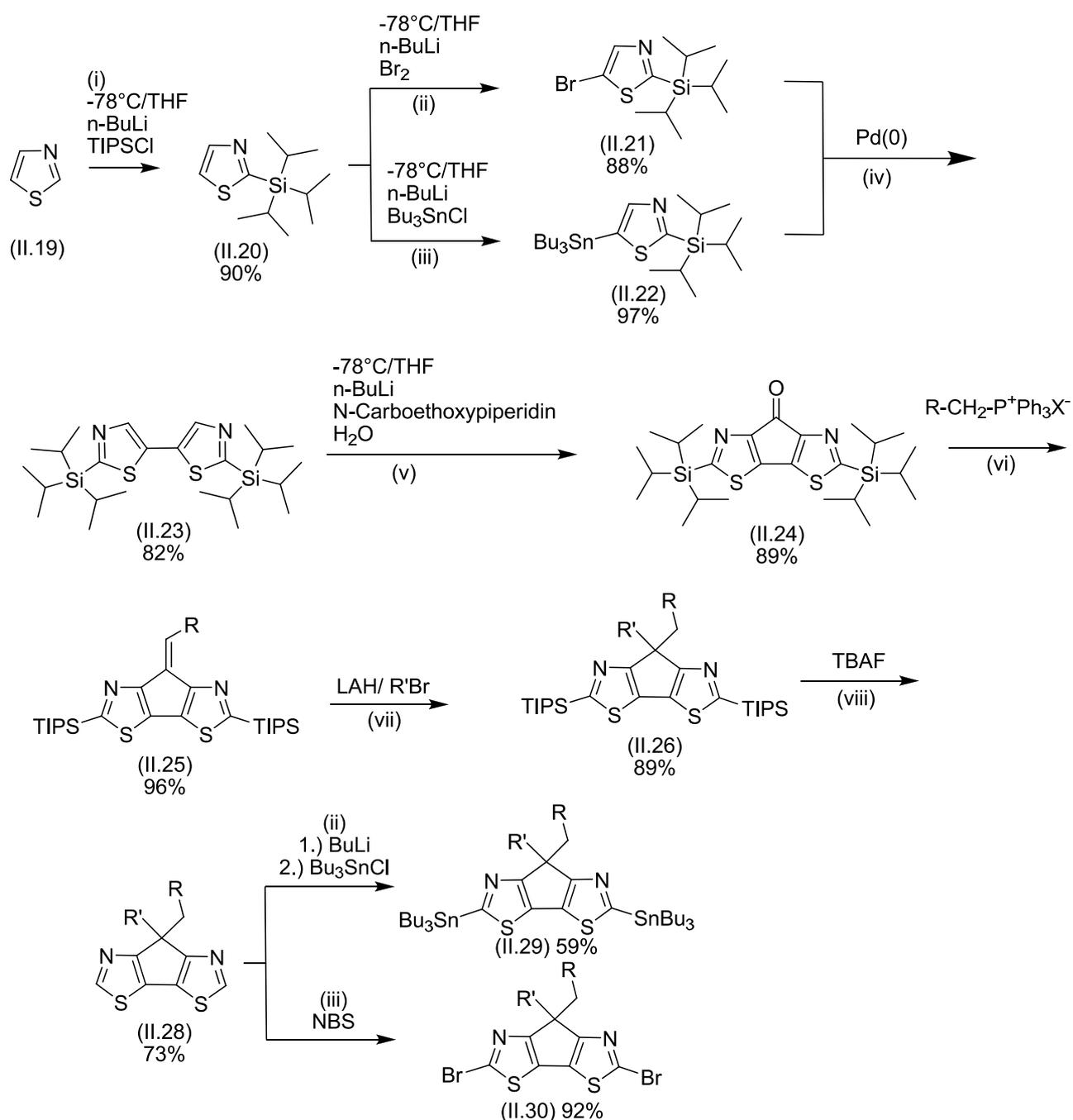
Aufgrund ihrer höheren Stabilität wurde daher die Tributylstannyl-Gruppe bevorzugt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Tributylstannylchlorid gegenüber Trimethylstannylchlorid ist, dass es um ein Vielfaches weniger toxisch ist. Das Einführen der Tributylstannyl-Gruppe erfolgte bei -78 °C in THF. Zunächst wurde durch Zugabe von *n*-Butyllithium in 2- und 5-Position deprotoniert. Anschließend wurde Tributylstannylchlorid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Das Produkt (I.29) konnte mit einer Ausbeute von ca. 60 % als farbloses Öl gewonnen werden. Auch hier erwies sich die säulenchromatographische Aufreinigung des Produktes als problematisch. Es muss darauf geachtet werden, dass das Produkt nicht lange in Kontakt mit dem Aluminiumoxid verbleibt, da auch hier ein langsames Abspalten der Tributylstannyl-Gruppen beobachtet wurde. Das monostannylierte Produkt lässt sich nur sehr schwer vom distannylierten Produkt abtrennen.

Da die Ausbeuten der einzelnen Reaktionen in der Regel über 90 % betragen, konnte das 7,7-Dialkylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.28) in der neunstufigen Synthese mit einer

Gesamtausbeute von ca. 30 % hergestellt werden. Aufgrund der schlechten Ausbeute von 60 % bei der Stannylierung liegt die Gesamtausbeute bis zum distannylierten Produkt (I.29) bei nur ca. 18 %. Die Gesamtausbeute zum dibromierten Produkt (I.30) liegt bei ca. 27 %.

Als Alkylgruppen wurden Octyl, Dodecyl sowie 2-Ethylhexyl verwendet. Der Reaktionsverlauf sowie die Ausbeuten der einzelnen Reaktionen unterschieden sich nicht signifikant. Auf die Herstellung von CPDTz-Derivaten mit zwei unterschiedlichen Alkylgruppen wurde verzichtet.

Zur besseren Übersicht werden die einzelnen Reaktionsschritte samt Ausbeuten in Abbildung 15 zusammengefasst.



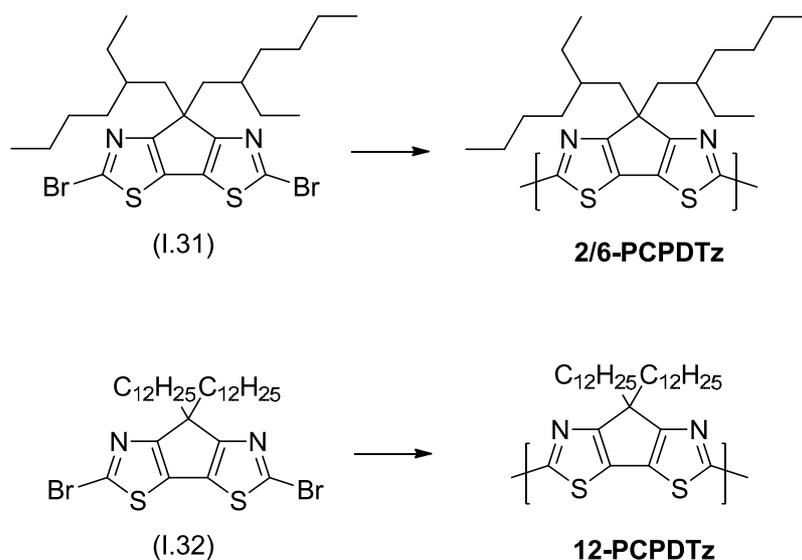
**Abbildung 15:** Gesamtreaktionsschema der neunstufigen Reaktion zum 7,7-Bisalkyl-2,5-bis(tributylstannyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.29) und 2,5-Dibromo-7,7-dialkyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.30), ausgehend vom Thiazol (I.19). Die Prozentzahlen beziehen sich auf die besten erreichten Ausbeuten. ( $\text{R} = \text{Octyl}$ ,  $\text{Dodecyl}$  oder  $2\text{-Ethylhexyl}$ ).

Mit den hergestellten Monomeren war es nun erstmalig möglich, cyclopentadithiazol-basierte Homo- und Copolymere herzustellen.

## 1.5. Polymersynthese

### 1.5.1. Cyclopentadithiazol-Homopolymere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Cyclopentadithiazol-Homopolymer mittels der Nickel(0)-katalysierten Polykondensation nach Yamamoto *et. al.* hergestellt. Dabei wurde zunächst das 2,5-Dibrom-7,7-di(ethylhexyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.31) als Monomer verwendet. Die Reaktion erfolgte nach Zugabe von je 2,4 Äquivalenten Ni(COD)<sub>2</sub> und 2,2'-Bipyridyl in THF. Die Reaktion wurde in kleinem Maßstab im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Dabei wird die Reaktionslösung für 13 Minuten durch Mikrowelleneinstrahlung mit bis zu 300 W auf 80 °C erwärmt. Es stellte sich heraus, dass das gebildete Polymer (2/6-PCPDTz) eine sehr schlechte Löslichkeit aufweist. Auch in hochsiedenden Lösungsmitteln (z. B. Chlorbenzol) konnten am Siedepunkt nur geringe Mengen des Polymers in Lösung gebracht werden. Der lösliche Anteil wies dabei eine Molmasse von  $M_n=3.800$  g/mol auf. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Polykondensationsreaktion problemlos ablaufen sollte, jedoch die Löslichkeit des Polymers nicht ausreichend hoch ist. Um die Löslichkeit zu verbessern, wurde das Polymer mit längeren Dodecylketten eingesetzt.



**Abbildung 16:** Übersicht der gebildeten Homo-CPDTz Polymere.

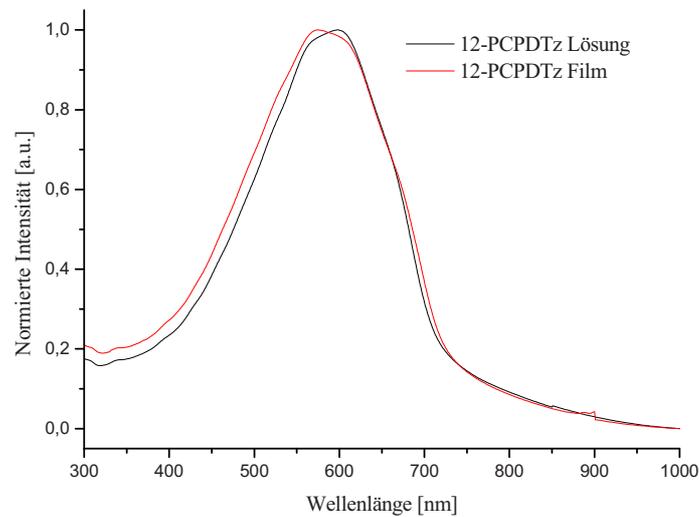
Das 2,5-Dibrom-7,7-didodecylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (I.32) wurde analog zum **I.31** mittels der Nickel(0)-katalysierten Polykondensation nach Yamamoto *et. al.* umgesetzt. Bedauerlicherweise stellte sich auch hier heraus, dass die Löslichkeit noch nicht ausreichend hoch ist. Das mit Chlorbenzol extrahierte Polymer weist hier eine Molmasse von  $M_n=4.800$  g/mol auf. Es kann somit festgestellt werden, dass die Verlängerung der Alkylkette zwar einen gewissen Erfolg gebracht hat, da die Molmasse des löslichen Anteils von 3.800 auf 4.800 g/mol gesteigert werden konnte, jedoch bleibt auch hier der größte Teil des Polymers noch unlöslich. Deshalb sind hier Versuche mit besser solubilisierten Monomeren notwendig.

Vergleicht man die Löslichkeit des Polymers mit der Löslichkeit analoger CPDT-Homopolymere, so stellt man fest, dass in zahlreichen Veröffentlichungen<sup>[21, 48, 49]</sup> analoge CPDT-Homopolymere mit Molmassen  $M_n$  von weit über 20.000 g/mol beschrieben werden. Von Problemen mit der Löslichkeit wird nicht berichtet. Eine mögliche Erklärung für die schlechte Löslichkeit der hier hergestellten CPDTz-Polymere sind stärkere Interkettenwechselwirkungen, die durch das erhöhte Dipolmoment der Thiazol-Monomereinheiten bewirkt werden.

Für zukünftige Versuche sollten daher längere Alkylketten verwendet werden. Gut geeignet sind möglicherweise lange Octyldodecyl-Ketten. Dadurch sollte die Löslichkeit drastisch verbessert werden.

### **1.5.2. Optische Eigenschaften der Cyclopentadithiazol-Homopolymere**

Das hergestellte Didodecyl-Cyclopentadithiazol-Homopolymer (12-PCPDTz) wurde mittels Absorptions- und Emmissionsspektroskopie auf seine optischen Eigenschaften untersucht. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Bis(Ethyl-hexyl)-Cyclopentadithiazol-Homopolymers (2/6-PCPDTz) wurde auf eine detaillierte Untersuchung von dessen optischen Eigenschaften verzichtet und nur ein Absorptionsmaximum in stark verdünnter Lösung aufgenommen. Es liegt bei 609 nm. Filme ließen sich nicht herstellen. Aus 12-PCPDTz wurden Polymerfilme aus Chloroform hergestellt und vermessen, in Ergänzung zur Untersuchung von verdünnten Chloroformlösungen. Die Absorptionsmaxima des 12-PCPDTz-Homopolymers liegen bei 575 nm im Festkörper und bei 598 nm in verdünnter Chloroformlösung. Die Absorptionsspektren in verdünnter Chloroformlösung und im Film unterscheiden sich dabei wenig (vgl. Abbildung 17). Sowohl im Festkörper als auch in Lösung ist jeweils eine Schulter bei 665 nm zu beobachten, die auf das Vorliegen von Aggregaten hindeutet.



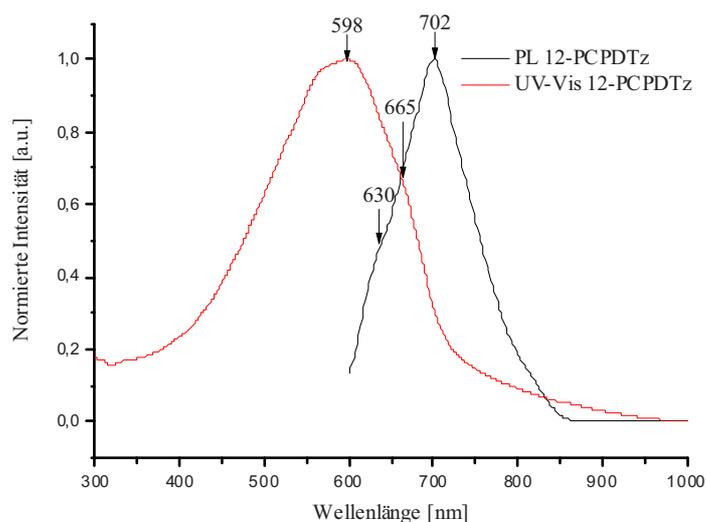
**Abbildung 17:** UV-Vis Absorptionsspektrum von **12-PCPDTz** in verdünnter Chloroformlösung (schwarz) und als Film aus Chloroformlösung (rot) (10 mm Küvette bzw. Quarzglassträger).

Vergleicht man die Absorptionsmaxima von PCPDTz mit den Absorptionsmaxima von literaturbekannten PCPDT mit ähnlichen Molekulargewichten  $M_n$ , stellt man fest, dass die Absorptionsmaxima von PCPDTz als Folge des Austausches eines Kohlenstoffes durch Stickstoff in jeder Thiazol-Einheit, in verdünnter Lösung um 30-40 nm zu höheren Wellenlängen verschoben sind. Erwartungsgemäß sollten mit höheren Molekulargewichten die Absorptionsmaxima weiter zu höheren Wellenlängen verschoben werden. In Tabelle I.1 sind sowohl die gemessenen Werte für PCPDTz als auch die Literaturwerte für PCPDT zusammengefasst.

Polymer	$\lambda_{\max}(\text{Festkörper})$ [nm]	$\lambda_{\max}(\text{Lösung})$ [nm]	$M_n$ [g/mol]
2/6-PCPDTz	n.b.	609	3.800
2/6-PCPDT <sup>[48]</sup>	n.b.	565	5.000
12-PCPDTz	575	598	4.800
8-PCPDT <sup>[21, 49]</sup>	560	n.b.	6.000

**Tabelle I.1:** Vergleich der Absorptionsmaxima der hergestellten CPDTz-Polymere mit literaturbekannten CPDT-Polymeren (da keine Dodecyl-CPDT-Polymere bekannt sind, wurde 12-PCPDTz mit 8-PCPDT verglichen).

12-PCPDTz weist eine schwache Photolumineszenz im roten Spektralbereich auf. Das Maximum  $\lambda_{\max,PL}$  der relativ scharfen Bande liegt bei 702 nm (Abbildung 18). Das literaturbekannte 2/6-PCPDT weist ein Maximum bei  $\lambda_{\max,PL} = 639 \text{ nm}^{[48]}$  auf.



**Abbildung 18:** UV-Vis Absorptions- (rot) und Photolumineszenzspektrum (schwarz) von 12-PCPDTz in verdünnter Chloroformlösung ( $\lambda_{\text{ext}} = 595 \text{ nm}$ ).

Das Vorliegen einer Schulter bei 630 nm im Photolumineszenzspektrum weist auf das Vorliegen von zwei verschiedenen absorbierenden und emittierenden Spezies hin. Das Absorptionsmaximum bei 598 nm und die Emissionsschulter bei 630 nm werden dabei isolierten Polymerketten und die Absorptionsbande (Schulter) bei 665 nm und das Emissionsmaximum bei 702 nm aggregierten Polymerketten zugeordnet. Dies deutet darauf hin, dass aufgrund der schlechten Löslichkeit/Solubilisierung des Polymers schon in verdünnter Lösung Polymeraggregate vorliegen.

Die Bandlücke der PCPDTz Polymere ( $E_g$ ) wurde aus den Absorptionsspektren unter Zuhilfenahme einer modifizierten de Broglie-Gleichung ermittelt, wobei  $\lambda_g$  die Wellenlänge der extrapolierten Absorptionskante ist. Das Korrekturglied von 0,3 eV repräsentiert die Exzitonen-Bindungsenergie.

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

In Lösung weist das 12-PCPDTz eine Bandlücke von ca. 1,95 eV auf; das 2/6-PCPDTz besitzt eine Bandlücke von 2,08 eV. Das HOMO-Energieniveau konnte für das 12-PCPDTz mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) bestimmt werden; es liegt bei -5,7 eV. Bei Polymeren mit einem HOMO-Energieniveau von kleiner -5,0 eV ist eine gute Stabilität gegenüber Sauerstoff zu erwarten. Dies ist hier der Fall. Das aus dem HOMO-Energieniveau und der Bandlücke errechnete LUMO-Energieniveau liegt für 12-PCPDTz bei ca. -4,0 eV. Das HOMO-Energieniveau von PCPDT liegt bei ca. -4,8 eV<sup>[50]</sup> und die Bandlücke liegt bei ca. 2,0<sup>[21]</sup> bis 2,1 eV<sup>[50]</sup> (die elektrochemisch ermittelten HOMO- und LUMO-Werte aus der Literatur wurden nachträglich um die Exzitonen-Bindungsenergie korrigiert). Durch die

Einführung der Stickstoffatome wird das HOMO-Energieniveau bei etwas verringerter Bandlücke um ca. 0,8 eV erniedrigt.

### 1.5.3. Cyclopentadithiazol-Copolymere

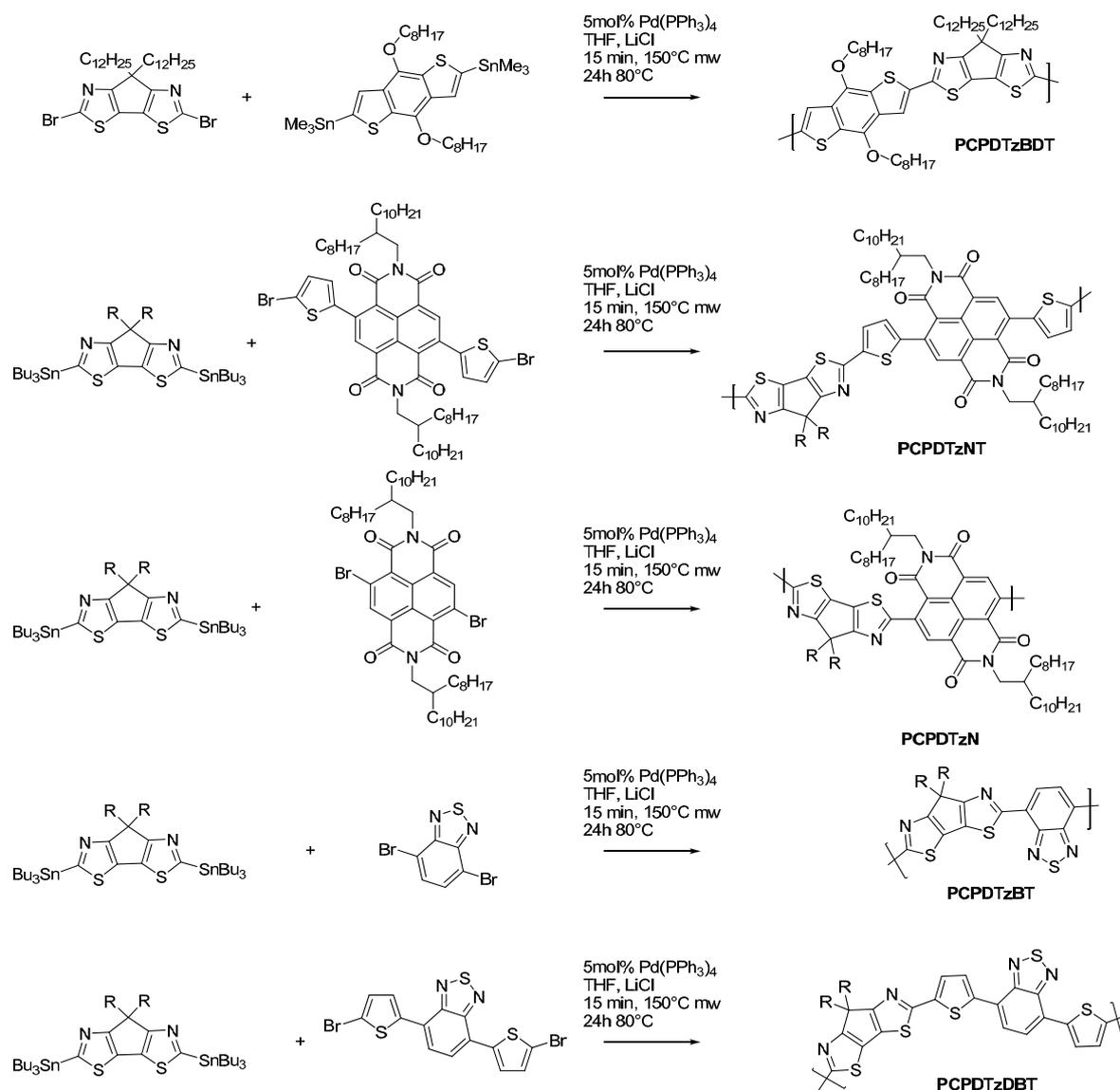
Neben den Cyclopentadithiazol-Homopolymeren wurden im Rahmen dieser Arbeit auch cyclopentadithiazol-basierte Copolymere hergestellt und untersucht. Dazu wurde das dibromierte Cyclopentabisthiazol-Monomer (2,5-Dibrom-7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol) mit 4,8-Bis(octyloxy)-2,6-bis(trimethylstannyl)benzo[1,2-b:3,4-b']bis(thiophen) zu dem alternierenden Copolymer Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-2,6-(4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-b:3,4-b']bis(thiophene))] **PCPDTzBDT** mittels einer Aryl-Aryl Kreuzkupplungsreaktion nach Stille gekuppelt (vgl. Abbildung 19).

Das distannylierte Cyclopentabisthiazol-Monomer (2,5-bis(tributylstannyl)-7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol) wurde nacheinander jeweils mit 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol, 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol, 2,6-Bisbromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid und Bis[2,2'-(5,5'-dibromthienyl)]-2,6-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid zu den alternierenden Copolymeren Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-4,7-(benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] **PCPDTzBT**, Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-5,5'-(4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] **PCPDTzDBT**, Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-2,6-(naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid)] **PCPDTzN** und Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-5,5'-[bis(2,2'-thiophen)-2,6-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-

octyldodecyl)diimid] **PCPDTzNT** mittels einer Aryl-Aryl-Kreuzkupplungsreaktion nach Stille polymerisiert (vgl. Abbildung 19).

Wie bei der Herstellung der Homopolymere wurden auch die Copolymere in kleinen Maßstab von ca. 30 mg im Mikrowellenreaktor hergestellt. Alle Copolymere weisen eine intensive Färbung auf.

Die Löslichkeit der hergestellten **PCPDTzBT**- und **PCPDTzDBT**-Polymere war sehr schlecht; nur geringe Anteile der Produkte konnten in Lösung gebracht werden. Die **PCPDTzBDT**-, **PCPDTzN**- und **PCPDTzNT**-Polymere ließen sich dagegen vollständig in Chloroform lösen. Die verbesserte Löslichkeit lässt sich durch die zusätzlichen Alkyl-Seitenketten der jeweiligen Comonomere erklären. Das Löslichkeitsverhalten hat auch Auswirkung auf die Molmasse. Während die löslichen Anteile der **PCPDTzBT**- und **PCPDTzDBT**-Polymere eine Molmasse von  $M_n < 8.000$  g/mol aufweisen, liegen die Molmassen der übrigen Polymere bei  $M_n > 8.000$  g/mol. Die Molmassen der einzelnen Polymere sind im Detail in Tabelle I.2 zusammengefasst.

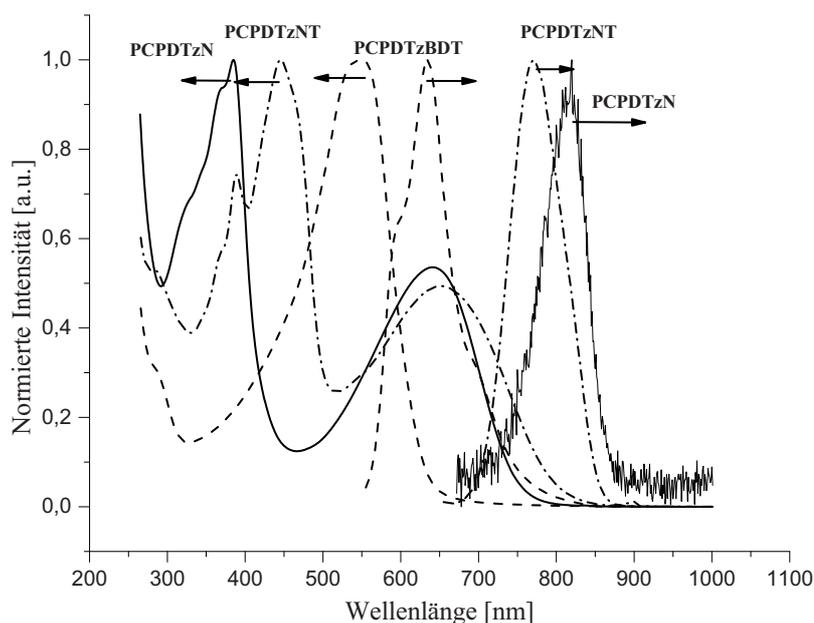


**Abbildung 19:** Synthese der alternierenden Copolymere Poly[7,7-didodecylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-co-(4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen)-2,6-diyl] **PCPDTzBDT**, Poly[7,7-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-co-naphthalene-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid-2,6-diyl] **PCPDTzN**, Poly[7,7-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-co-2,6-[bis-(2-thienyl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid-5,5'-diyl] **PCPDTzNT**, Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-4,7-(benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] **PCPDTzBT** und Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-5,5'-(4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] **PCPDTzDBT** mittels Aryl-Aryl-Kreuzkupplungsreaktion nach Stille; (R = 2-Ethylhexyl).

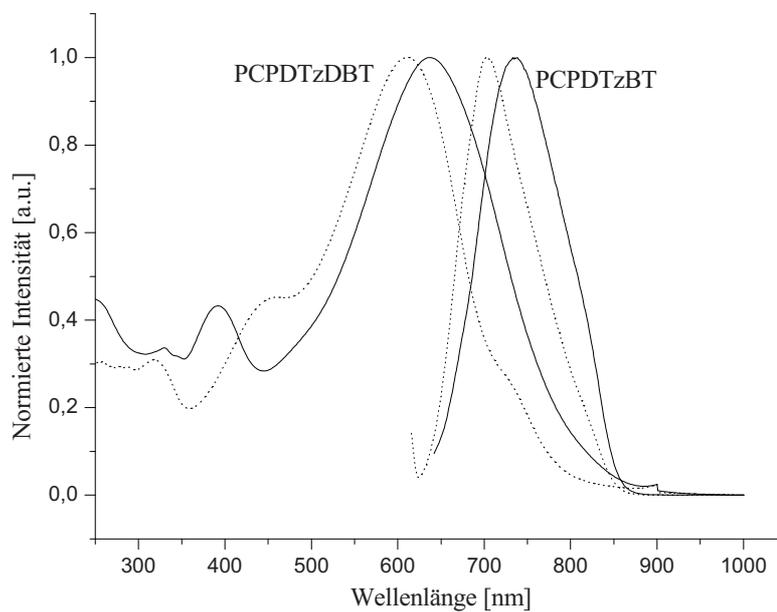
### 1.5.4. Optische Eigenschaften der Cyclopentadithiazol-Copolymere

Alle hergestellten Copolymere weisen in Lösung Absorptionsmaxima im Vis-Bereich auf. Das Absorptionsmaximum des Bis(octyloxy)benzo[1,2-b:3,4-b']bis(thiophen)-Copolymers

(**PCPDTzBDT**) liegt bei 550 nm. Die naphthalindiimid-basierten Copolymere weisen Absorptionsmaxima bei 641 nm (**PCPDTzN**) und 651 nm (**PCPDTzNT**) auf (vgl. Abbildung 20), die Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-basierten Copolymere besitzen Absorptionsmaxima bei 611 nm (**PCPDTzDBT**) und 637 nm (**PCPDTzBT**) (vgl. Abbildung 21).

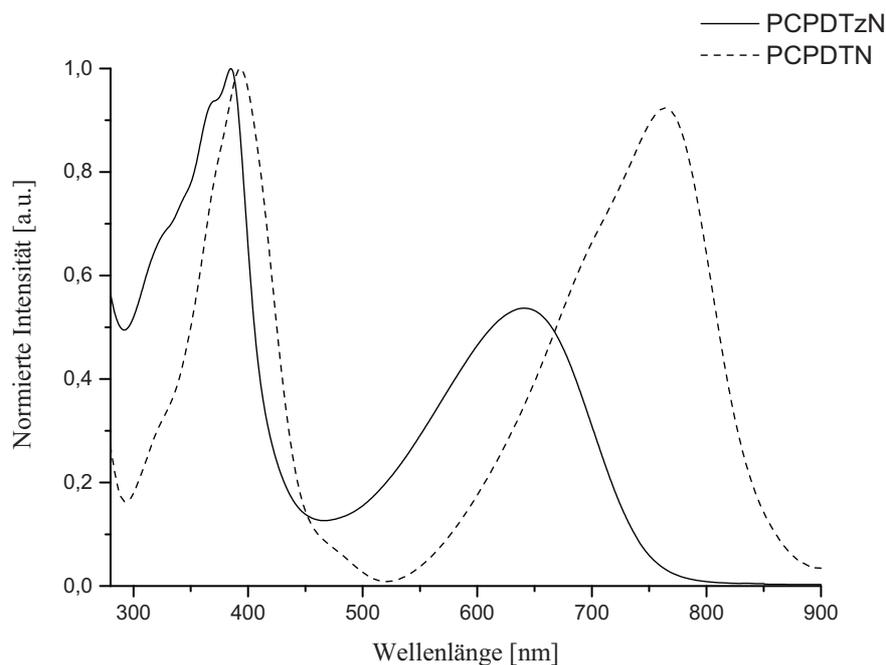


**Abbildung 20:** UV-Vis Absorptions- und Photolumineszenzspektren der alternierenden Copolymere Poly[7,7-didodecylcyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl-co-(4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-2,6-diyl] **PCPDTzBDT** (gestrichelte Linie,  $\lambda_{ext}=550$  nm), Poly[7,7-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl-co-naphthaline-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid-2,6-diyl] **PCPDTzN** (durchgezogene Linie,  $\lambda_{ext}=641$  nm), Poly[7,7-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl-co-2,6-[bis-(2-thienyl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid-5,5'-diyl] **PCPDTzNT** (punktgestrichene Linie,  $\lambda_{ext}=651$  nm) (Lösungsmittel: Chloroform).



**Abbildung 21:** UV-Vis Absorptions- und Photolumineszenzspektren der alternierenden Copolymere Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-5,5'-(4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] **PCPDTzDBT** (gepunktete Linie,  $\lambda_{ext}=605$  nm) und Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-4,7-(benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] **PCPDTzBT** (durchgezogene Linie,  $\lambda_{ext}=630$  nm) (Lösungsmittel: Chloroform).

Im Vergleich der Absorptionsspektren der hergestellten CPDTz-basierten Copolymere mit den Absorptionsspektren von literaturbekannten Copolymeren, bei denen die CPDTz- durch eine CPDT-Einheit ersetzt wurde, kann ein hypsochromer Effekt festgestellt werden. Vor allem bei der langwelligsten Absorptionsbande ist der hypsochrome Effekt stark ausgebildet. Exemplarisch sind in Abbildung 22 Absorptionsspektren von jeweils zwei Copolymerpaaren abgebildet.



**Abbildung 22:** Vergleich der UV-Vis-Absorptionsspektren von Poly[7,7-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-co-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid-2,6-diyl] **PCPDTzN** und Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[2,1-b:3.4-b']dithiophen-2,6-diyl-co-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid-2,6-diyl] **PCPDTN** (Lösungsmittel: Chloroform).

In Kombination mit den elektronenarmen Naphtalindiimid- oder Benzo[c][1,2,5]thiadiazol-Einheiten wirken die CPDTz- oder CPDT-Einheiten als elektronenreiche Komponenten und fungieren als Donorkomponente der sogenannten Donor/Akzeptor (DA)-Copolymere. Nun nimmt der Donorcharakter der CPDTz-Einheit durch den Austausch des Kohlenstoffes durch Stickstoff im Vergleich zur CPDT-Einheit ab, siehe die HOMO/LUMO-Energieniveaus der entsprechenden Homopolymere. Dieser Fakt bedingt einen verringerten Donor/Akzeptor-Charakter und zeigt sich in der hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima. Die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden lässt sich also durch den schwächeren Donorcharakter der CPDTz-Einheit (verglichen mit der CPDT-Einheit) erklären.

Die Copolymere weisen eine schwache Photolumineszenz im roten Spektralbereich auf. Die Maxima  $\lambda_{\text{max,PL}}$  der relativ scharfen Banden liegen bei 634 (PCPDTzBDT), 771 (PCPDTzN), und 820 nm (PCPDTzNT). Vor allem die Photolumineszenz vom **PCPDTzN** ist sehr schwach ausgeprägt (vgl. Abbildung 21).

Wie bereits bei den Homopolymeren beobachtet, hat der Austausch der CPDT-Einheit durch die elektronenärmere CPDTz-Einheit besonders eine Auswirkung auf die Lage der HOMO-Energieniveaus der Copolymere. Auch für die Copolymere konnten die HOMO-Energieniveaus mittels UV photoelectron spectroscopy (UPS) bestimmt werden. Diese liegen bei -5,33 eV für **PCPDTzBDT** und für die Naphtalindiimid-Copolymere bei -5,95 eV (**PCPDTzN**) und <-6 eV (**PCPDTzNT**). Die Benzo[c][1,2,5]thiadiazol-Copolymer besitzen HOMO-Energieniveaus von -5,34 eV (**PCPDTzDBT**) und -5,12 eV (**PCPDTzBT**) (vgl. Tabelle I.2). Exemplarisch sollen hier die HOMO-Energieniveaus von zwei CPDTz-basierten Copolymeren mit den jeweiligen analogen CPDT-basierten Copolymeren verglichen werden, um den Einfluss der Kohlenstoff-Stickstoff-Substitution auf das HOMO-Energieniveau zu veranschaulichen. **PCPDTzN** weist ein HOMO-Energieniveau von -5,95 eV auf, während **PCPDTN** einen Wert bei -5,68 eV zeigt. Durch die Substitution konnte das HOMO-Energieniveau somit um ca. 0,3 eV erniedrigt werden. Für **PCPDTzBT** wird das HOMO-Energieniveau bei -5,34 eV gefunden, während **PCPDTBT** einen Wert von -4,9 eV aufweist. Hier konnte das HOMO-Energieniveau somit um ca. 0,4 eV abgesenkt werden.

<i>Alternierendes Copolymer</i>	<i>Ausbeute [%]</i>	<i>M<sub>n</sub> [g/mol]</i>	<i>M<sub>w</sub> [g/mol]</i>	<i>PDI</i>	<i>Absorptionsmaxima λ<sub>max</sub> [nm]</i>	<i>HOMO [eV]</i>	<i>E<sub>g</sub> [eV]</i>
PCPDTzBDT	84	12.000	28.800	2,4	550	-5,33	2,26
PCPDTzN	28	15.900	26.300	1,65	641, 385	-5,95	1,93
PCPDTzNT	51	8.000	10.800	1,35	651, 446, 389	<-6*	1,81
PCPDTzBT	6	2.200	3.300	1,50	637	-5,34	1,82
PCPDTzDBT	8	1.600	2.500	1,56	611	-5,12	1,88

**Tabelle I.2:** Übersicht der hergestellten alternierenden Copolymere Poly[7,7-didodecylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-co-(4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen)-2,6-diyl] **PCPDTzBDT**, Poly[7,7-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-co-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid-2,6-diyl] **PCPDTzN**, Poly[7,7-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-co-2,6-[bis-(2-thienyl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-N,N'-bis(2-octyldodecyl)diimid-5,5'-diyl] **PCPDTzNT**, Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-4,7-(benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] **PCPDTzBT** und Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-5,5'-(4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] **PCPDTzDBT** (\*außerhalb des Messbereiches).

## 1.6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Synthese von neuen 7,7-Dialkyl-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl-(CPDTz)-Monomeren beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass die insgesamt neunstufige Syntheseroute mit einer Gesamtausbeute von bis zu 30 % durchgeführt werden kann. Obwohl in dieser Arbeit ausschließlich mit zwei gleichen Alkylgruppen in 7-Position gearbeitet wurde, eröffnet der neuartige Syntheseweg mit Wittig-Reaktion und

anschließender Einführung der zweiten Alkylgruppe einen einfachen und effektiven Weg, um auch zwei unterschiedliche Alkylgruppen einzuführen und ggf. auch taktische CPDTz-Polymere herzustellen. Das Einführen von zwei unterschiedlichen Alkylgruppen lässt sich auch auf andere Systeme (Fluoren oder CPDT) übertragen.

Neben der Synthese des CPDTz-Monomers wurden auch verschiedene CPDTz-basierte Polymere hergestellt (Homo- und Copolymere).

Die CPDTz-Homopolymere weisen dabei ein erniedrigtes HOMO-Energieniveau bei einer gering verringerten Bandlücke auf. Verglichen mit CPDT-Homopolymeren sind sie jedoch schlechter löslich. Durch das Einführen von längeren Alkylgruppen sollte die Löslichkeit jedoch in Zukunft verbessert werden können. Bei einer verbesserten Löslichkeit sollte es auch möglich sein, Homopolymere mit einer größeren Molmasse herzustellen. Dies wurde in weiterführenden Arbeiten von D. Breusov demonstriert<sup>[51]</sup>. Neben den CPDTz-basierten Homopolymeren wurden auch fünf verschiedene CPDTz-basierte Copolymere hergestellt. Auch bei den Copolymeren hat die Substitution von Kohlenstoff durch Stickstoff eine direkte Auswirkung auf die Lage der HOMO-Energieniveaus. Im Vergleich mit dem CPDT-Analoga konnte gezeigt werden, dass die CPDTz-Copolymere ein tieferliegendes HOMO-Energieniveau bei vergrößerter Bandlücke aufweisen. Die Absenkung der HOMO-Energieniveaus macht die Copolymere zu aussichtsreichen Kandidaten für Bulk-Heterojunction-Solarzellen mit erhöhter Leerlaufspannung.

## 1.7. Experimenteller Teil

### 1.7.1. Generelle Methoden

Die hier aufgeführten generellen Methoden gelten ebenfalls für die nachfolgenden Kapitel.

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle verwendeten Edukte käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Das verwendete 2-Octyldodecan-1-amin<sup>[52]</sup>, das 2,6-Dibromonaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid<sup>[53]</sup>, das (2-Ethylhexyl)triphenylphosphoniumbromid<sup>[47]</sup> und das 4,8-Bis(octyloxy)-2,6-bis(trimethylstannyl)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen<sup>[54]</sup> wurden nach literaturbekannten Synthesemethoden hergestellt. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle verwendeten Chemikalien so eingesetzt, wie sie kommerziell erhältlich sind. Alle Reaktionen mit n-Butyllithium wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre durchgeführt.

### NMR-Spektroskopie

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf einem AVANCE 400 oder AVANCE III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker gemessen. Die Referenzierung erfolgte dabei auf das <sup>13</sup>C-Signal des deuterierten Lösungsmittels. Die chemische Verschiebung wird in  $\delta$ -Werten in ppm angegeben. Die Anordnung der Messwerte erfolgt dabei in der Reihenfolge: *Experiment-NMR (Messfrequenz, Lösungsmittel, Temperatur in °C):  $\delta$  [ppm]  $\delta$ -Wert (Spinmultiplizität, Anzahl der Kerne, ggf. Kopplung und Zuordnung)*. Die Spinmultiplizitäten werden dabei wie folgt abgekürzt: b = breit, v = sehr, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qt = Quintett, pd = Pseudodublett, dd = Dublett von Dubletts, m = Multipllett.

Polymerproben wurden in 10 mm NMR-Röhrchen vermessen. Die verwendete Konzentration betrug ca. 25 mg/mL.

### **Massenspektrometrie**

Die HR-Massenspektrometrie wurde auf einem „time-of-flight“ (TOF) Massenspektrometer durchgeführt (Bruker Daltonics MicrOTOF). Das Massenspektrometer ist mit einer selbstgemachten „multi purpose ion source“ (MPIS)<sup>[55]</sup> und einer HPLC (Agilent 1100 Series) ausgestattet. Die Messungen erfolgen in Kooperation mit dem Arbeitskreis um Prof. Dr. T. Benter (Physikalische Chemie, Universität Wuppertal).

Die FD–Massenspektrometrie wurde am MPI für Polymerforschung, Mainz, unter Verwendung eines „Fisions Instruments Sectorfield“ Massenspektrometers (VG Instrument ZAB 2-SE-FPD) durchgeführt.

GC-MS-Messungen erfolgten an einem Shimadzu GCMS-QP5050 mit einer OV1 Säule und einen Quadropol-Massen-Analyzer.

Die weitere Massenspektrometrie wurde auf einem Varian MAT 311A Spektrometer durchgeführt. Die Ionisation erfolgte mittels Elektronenstoßionisation (EI) mit einer Ionisationsenergie von 70 eV.

### **Mikrowellensyntheseapparatur**

Die mikrowellengestützten Synthesen wurden in einem „Biotage Initiator 2.5 monomode microwave synthesizer“ durchgeführt. Die Temperatur wurde mittels eines IR-

Temperatursensors beobachtet. Die Lösungen wurden mit einem Magnetrührer gerührt und als Reaktionsgefäße wurden versiegelte 30 mL Reaktionsgläser verwendet.

Teilweise erfolgten die mikrowellenunterstützten Synthesen mit einer CEM Discover Synthese Apparatur. Die Polykondensationsreaktionen fanden unter Temperatur- und Druck-Kontrolle bei einer Leistung von 300 W statt.

Die Einstellungen am Gerät werden wie folgt aufgelistet: (*maximale Leistung, Soll-Temperatur, Zeit, maximaler Druck*).

### **Gel Permeations Chromatographie (GPC)**

Die Messungen wurde mit einer PS-GPC Säule („two mixed bed columns“; 5 µm Partikel) durchgeführt. Als Laufmittel wurde THF verwendet. Die Messungen verliefen bei 30 °C (Flussrate 1 mL/min und Konzentration des Polymers: ca. 1,5 g/L). Die Detektion erfolgte mittels UV- und RI-Detektion. Zur Kalibrierung wurde ein Polystyrol-Standard mit enger Molekularverteilung verwendet.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

Die DSC erfolgte mit einem Perkin Eimer DSC 7 (Heiz- bzw. Kühlrate 10 °C/min).

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Die TGA-Messungen erfolgte an einem Mettler/Toledo TGA/DSC1 STAR System mit SDTA Sensor in einem kleinen Ofen.

### **Dünnschichtchromatographie (DC)**

Die Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel durchgeführt (Schichtdicke 0,2 mm). Die Visualisierung wurde mittels einer UV-Lampe mit der Wellenlänge 254 nm durchgeführt.

### **UV-Vis-Spektroskopie**

Die UV-Vis Absorptionsspektroskopie wurde auf einem Jasco V550 Spektrometer durchgeführt (1 cm Küvetten; Konzentration ca. 1 mg/mL).

### **Fluoreszenzspektroskopie**

Die Fluoreszenzspektroskopie wurde auf einem „CARY Eclipse F2500“ Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian durchgeführt (1 cm Küvetten; Konzentration ca. 1 mg/mL).

### **Präparative Kieselgel Säulen-Chromatographie**

Die Säulen-Chromatographie wurde mit Kieselgel (230-400 mesh) der Firma EM Science durchgeführt oder mit Aluminiumoxid aktiv neutral (+ 10 Gew.-% Wasser) (Korngröße 0,02 bis 0,003 mm) der Firma Merck. Die Wahl der Säule und die Wahl des Eluentengemisches wurden dabei je nach Trennfall gewählt.

### **Polarisationsmikroskop**

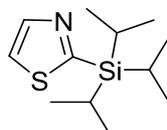
Die Messungen wurden mit einem Nikon E600 Polarisationsmikroskop mit einer beheizbaren Plattform Linkam LTS350 und dem Temperaturkontroller Linkam TMS 94 durchgeführt. Das Mikroskop war mit einer Kamera ausgestattet.

### Polarimeter

Die Drehwinkel wurden an einem Perkin-Elmer Polarimeter 241 bei  $\lambda = 589$  nm und einer Temperatur von  $20,5$  °C in Chloroform (Aperture = 0, Source/Filter = Na, Integration = 5 s) gemessen.

## 1.7.2. Synthese

### 1.7.2.1. 2-(Triisopropylsilyl)thiazol



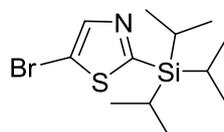
Zunächst wurden 8,5 g Thiazol (100 mmol) und 150 mL THF in einem 250 mL Schlenkcolben vorgelegt und in einem Ethanol/Trockeneis-Bad auf  $-78$  °C abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurden 69 mL einer 1,6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung eine Stunde bei  $-78$  °C gerührt, bevor Triisopropylsilylchlorid (23,5 mL, 110 mmol) hinzugegeben wurde. Die Reaktionslösung wurde eine weitere Stunde bei  $-78$  °C gerührt, bevor sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Lösung wurde mit Ethylacetat verdünnt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (2,5 %) als Eluent erhielt man 21,7 g (90 %) eines blassgelben Öles.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 32 °C)  $\delta$  =8,19 (d,  $J$  = 3,0, 1H), 7,56 (d,  $J$  = 3,0, 1H), 1,49 (dq,  $J$  = 15,0, 7,5, 3H), 1,17 (d,  $J$  = 7,6, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 32 °C)  $\delta$  =169,8, 145,4, 121,0, 18,5, 11,7.

MS (APLI-TOF): berechnet: 242,1354; gefunden 242,1561.

### 1.7.2.2. 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol



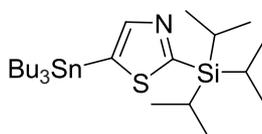
In einem 250 mL Schlenkkolben mit Tropftrichter und Rührer wurden 17,5 g 2-(Triisopropylsilyl)thiazol (72,3 mmol) vorgelegt und in 130 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 50 mL (1,1 äq.) einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam hinzugegeben. Beim Zutropfen konnte beobachtet werden, dass sich die Lösung leicht gelblich färbt und ein Niederschlag entsteht. Die Lösung wurde für eine Stunde bei -78 °C gerührt und anschließend wurden 12,7 g (4,1 mL, 1,1 äq.) Brom hinzugegeben. Nach dem Zutropfen wurde für weitere 10 Minuten bei -78 °C gerührt, bevor die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Zur Reaktionslösung wurde Ethylacetat gegeben und nacheinander mit Natriumbisulfid-Lösung,  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Wasser und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde eingeeengt und das Rohprodukt wurde mittels Chromatographie über Silicagel und Hexan/Ethylacetat (2,5 %) als Eluentengemisch aufgereinigt. Nach Aufreinigung erhielt man 20,3 g (87,7 %) eines farblosen Öles.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,99 (s, 1H), 1,44 (hep,  $J = 7,5$  Hz, 3H), 1,16 (d,  $J = 7,6$  Hz, 18H).

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173,4, 147,0, 111,6, 18,4, 11,6.

MS (APLI-TOF): berechnet: 322,0401; gefunden 322,0642.

### 1.7.2.3. 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol



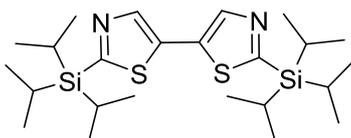
In einem 500 mL Schlenkkolben wurden 19,3 g (80 mmol) 2-(Triisopropylsilyl)thiazol vorgelegt, in 270 mL trockenem THF gelöst und auf  $-78$  °C abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurden 55 mL (1,1 äq.) einer 1,6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan hinzuge tropft und eine Stunde bei  $-78$  °C gerührt, bevor 26 g (1,1 äq.) tri-Butylstannylchlorid hinzugegeben wurden. Die Lösung wurde noch weitere 20 Minuten bei  $-78$  °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde Ethylacetat hinzugegeben und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde eingengt und das Rohprodukt über Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (2,5 %) säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhielt 41,3 g (97 %) eines farblosen bis leicht gelblichen Öles.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,13 (s, 1H), 1,64 - 1,53 (m, 6H), 1,53 - 1,43 (m, 6H), 1,41 - 1,28 (m, 9H), 1,17 (d,  $J = 7,5$  Hz, 18H), 0,91 (t,  $J = 7,3$  Hz, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174,3, 151,5, 130,0, 28,9, 27,1, 18,6, 13,6, 11,8, 11,0.

MS (FD):  $m/z = 531,2$ .

#### 1.7.2.4. 2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol



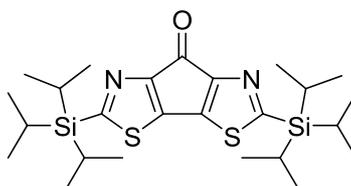
In einem 500-mL-Schlenkkolben wurden 26,3 g (82,4 mmol) 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol und 43,4 g (81,7 mmol) 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol vorgelegt und in 250 mL trockenem Toluol gelöst. Zu der Lösung wurden 3,1 g (3 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hinzugegeben und die Lösung wurde für drei Tage bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und man erhielt das Produkt als farblosen Feststoff (32,6 g, 82 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,21 (s, 1H), 1,48 (hep, 1H), 1,18 (d,  $J = 7,5$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,6, 143,3, 131,0, 18,4, 11,7.

MS (FD):  $m/z = 479,2$ .

#### 1.7.2.5. 2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-7-on



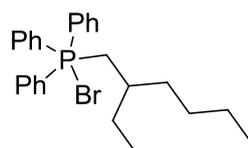
5 g (10,4 mmol) 2,2'-bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol wurden in 120 mL heißem, trockenem THF gelöst. Anschließend wurde die Lösung unter ständigem Rühren auf -40 °C abgekühlt (so erhält man einen feinen Niederschlag, alternativ kann man das Edukt auch mörsern). 14,5 mL einer 1,6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan wurden innerhalb von zehn Minuten hinzugegeben, worauf sich die Lösung rot verfärbte. Die Lösung wurde eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend innerhalb von zwei Stunden auf 0 °C erwärmt. Nach weiteren zwei Stunden bei 0 °C wurden 2,5 mL Ethyl-1-piperidincarboxylat (10,4 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend solange gerührt, bis der Umsatz vollständig war (DC-Kontrolle; roter Spot; abgenommene Probe unbedingt mit Wasser quenchen). Anschließend wird die Reaktionslösung auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Hexan:Ethylacetat (2,5 %) als Eluent erhielt man 4,7 g (90 %) eines roten Feststoffes.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,49 – 1,43 (m, 6H), 1,17 (d,  $J = 7,4$  Hz, 36H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179,9, 174,0, 158,2, 145,3, 18,4, 11,6.

MS (FD):  $m/z = 505,5$ .

#### 1.7.2.6. (2-Ethylhexyl)triphenylphosphoniumbromid



2-Ethylhexylbromid (10,4 g, 50 mmol), 13,1 g (50 mmol) Triphenylphosphan und 100 mL Toluol wurden für 72 Stunden refluxiert. Die Mischung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das

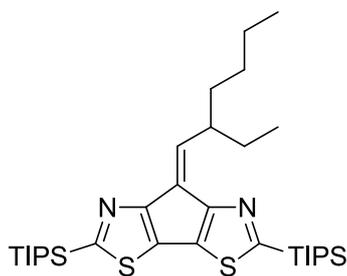
Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (20:1) als Laufmittel gereinigt. Es konnten 18.2 g (78 %) eines farblosen, hygroskopischen Feststoffes isoliert werden. Das Produkt wurde unter trockener Atmosphäre im Exsikkator aufbewahrt.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ = 7,82 (ddd, *J* = 7,6, 1,7, 0,9 Hz, 3H), 7,68 (td, *J* = 8,0, 3,5 Hz, 6H), 7,59 (ddd, *J* = 12,6, 8,3, 1,0 Hz, 6H), 3,11 – 2,82 (m, 2H), 1,73 (ddt, *J* = 16,9, 11,3, 5,8 Hz, 1H), 1,37 – 1,27 (m, 1H), 1,27 – 1,17 (m, 2H), 1,14 – 1,03 (m, 2H), 1,03 – 0,93 (m, 3H), 0,74 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,70 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 135,9 (d, *J*(*P*,*C*) = 2,8 Hz), 133,4 (d, *J*(*P*,*C*) = 9,8 Hz), 131,0 (d, *J*(*P*,*C*) = 12,5 Hz), 118,4 (s), 118,1 (d, *J*(*P*,*C*) = 85,6 Hz), 117,8 (s), 34,4 (d, *J*(*P*,*C*) = 4,0 Hz), 33,7 (d, *J*(*P*,*C*) = 7,1 Hz), 28,2 (s), 27,7 (d, *J*(*P*,*C*) = 49,7 Hz), 27,1 (d, *J*(*P*,*C*) = 8,0 Hz), 22,7 (s), 14,2 (s), 10,4 (s). <sup>31</sup>P NMR (243 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 22,6 (d, *J*(*P*,*H*) = 11,8 Hz).

LC-MS (CI): t<sub>R</sub> = 8,0 Minuten, m/z = 375,2 (PPh<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub><sup>+</sup>).

#### 1.7.2.7. 7-(2-Ethylhexyliden)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol



(2-Ethylhexyl)triphenylphosphoniumbromid (3,5 g, 7,6 mmol) wurde in 35 mL trockenem, entgastem THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Langsam wurden 4,75 mL einer *n*-BuLi-Lösung (1,6 M in Hexan; 7,6 mmol) zu der Lösung getropft. Die Reaktionslösung wurde für 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen, bevor 3,5 g 2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7H-

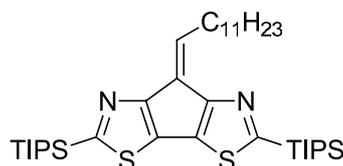
cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-7-on (6,9 mmol) in 35 mL THF langsam mittels einer Spritze hinzugegeben wurden. Die Mischung wurde weitere 30 Minuten bei -78 °C belassen und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde mit Wasser "gequencht" und mit Ethylacetat extrahiert (3×50 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (2.5 %) aufgereinigt. Es konnten 3,4 g (6,6 mmol, 96 %) einer gelben Flüssigkeit erhalten werden.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 6,88 (d, *J* = 10,7 Hz, 1H), 4,06 – 3,96 (m, 2H), 1,77 – 1,65 (m, 2H), 1,54 – 1,44 (m, 6H), 1,40 – 1,26 (m, 6H), 1,23 – 1,18 (m, 36H), 0,96 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,85 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 169,3, 168,2, 162,9, 162,0, 142,9, 131,9, 129,1, 127,8, 41,0, 35,2, 29,8, 28,7, 22,7, 18,6, 18,5, 14,0, 12,1, 11,9, 11,7.

MS (APLI-TOF): berechnet: 603,366; gefunden 603,351.

#### 1.7.2.8. 7-Dodecyliden-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol



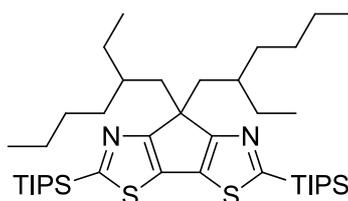
Die Versuchsdurchführung war analog zu der vorher beschriebenen Herstellung des 7-(2-ethylhexyliden-Derivats). Anstelle von (2-Ethylhexyl)triphenylphosphoniumbromid wurde *n*-Dodecyltriphenylphosphoniumbromid (Aldrich) verwendet. Ausbeute: 74 %.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,18 (t,  $J$  = 8,2 Hz, 1H), 3,21 (dd,  $J$  = 15,3, 7,9 Hz, 2H), 1,73 – 1,66 (m, 2H), 1,55 – 1,41 (m, 9H), 1,41 – 1,24 (m, 18H), 1,24 – 1,15 (m, 40H), 0,95 – 0,87 (m, 4H),

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 169,4, 168,6, 162,9, 161,7, 138,1, 132,0, 129,2, 127,7, 31,9, 29,9, 29,7 (2 $\text{CH}_2$ ), 29,7 (2 $\text{CH}_2$ ), 29,5, 29,5, 29,4, 22,7, 18,6, 14,1, 11,8, 11,8.

MS (APLI-TOF): berechnet: 658.4206; gefunden 658.4278.

#### 1.7.2.9. 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol



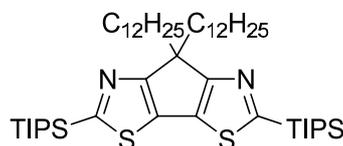
Ein 250-mL-Schlenkkolben wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  (455 mg, 12,1 mmol), 2-Ethylhexylbromid (2.3 g, 12.10 mmol) und 60 mL trockenem THF bestückt. Die Lösung wurde gerührt und in einem Eiswasserbad auf ca. 15 °C gekühlt, bevor eine Lösung aus 7-(2-Ethylhexyliden)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (3,65g, 6,05 mmol) in 60 mL trockenem THF langsam mittels einer Kanüle hinzugegeben wurde. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Stunden gerührt, bevor die Reaktion vorsichtig mit Wasser abgebrochen wurde. Das THF wurde mittels Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie mit Hexan/Ethylacetat (2,5 %) als Laufmittel aufgereinigt. Es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden. Ausbeute: 3,86 g (5,38 mmol, 89 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 2,27 – 2,14 (m, 1H), 1,48 (hept,  $J$  = 7,5 Hz, 2H), 1,20 (ddd,  $J$  = 7,5, 4,1, 2,2 Hz, 9H), 1,07 – 0,96 (m, 4H), 0,96 – 0,77 (m, 3H), 0,75 (td,  $J$  = 7,3, 2,0 Hz, 2H), 0,54 (td,  $J$  = 7,4, 2,5 Hz, 6H), 0,48 – 0,36 (m, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 174,7, 168,7, 131,1, 52,3, 41,8, 35,1, 33,8, 28,8, 26,6, 22,9, 18,6, 14,0, 11,8, 10,5.

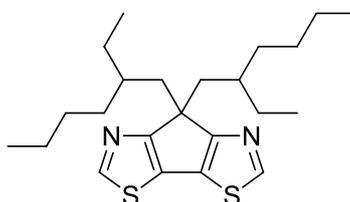
MS (APLI-TOF): berechnet: 716.4988; gefunden 716.5003.

### 1.7.2.10. 7,7-Didodecyl-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol



Die Synthese wurde analog zu der vorherig beschriebenen Synthese für 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol durchgeführt. Statt 7-(2-Ethylhexyliden)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol wurde 7-Dodecyliden-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol verwendet. 2-Ethylhexylbromid wurde durch 1-Bromododecan ersetzt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt. Ausbeute: 69 % des Rohproduktes.

### 1.7.2.11. 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol



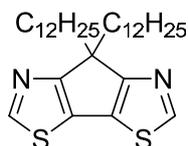
16,7 mL (2.5 eq) einer 1 M Lösung aus Tetrabutylammoniumfluorid in THF wurden zu einer Lösung aus 4,78 g (6,66 mmol) 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol in 60 mL THF bei 0 °C hinzugegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 24 Stunden gerührt, bevor 150 mL Wasser hinzugegeben wurden. Die Mischung wurde mit Ethylacetat (3×80 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie mit Hexan/Ethylacetat (2,5 %) als Laufmittel aufgereinigt, um 1,98 g (4,89 mmol, 73 %) eines farblosen Feststoffes zu erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,72 (s, 2H), 2,19 (qd,  $J$  = 13,9, 5,3 Hz, 4H), 1,05 – 0,94 (m, 6H), 0,94 – 0,79 (m, 10H), 0,75 (dd,  $J$  = 7,2, 6,3 Hz, 6H), 0,58 (td,  $J$  = 7,4, 1,5 Hz, 6H), 0,47 (dq,  $J$  = 11,0, 5,6 Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 171,5, 150,9, 127,6, 52,9, 41,4, 35,1, 33,7, 28,5, 27,0, 22,7, 14,0, 10,6.

LC-MS (CI):  $t_{\text{R}}$  = 16,5 Minuten.,  $m/z$  = 405,22 ( $\text{M}^+$ ).

### 1.7.2.12. 7,7-Didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol



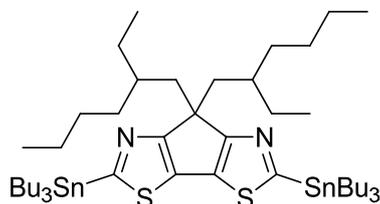
Das Entfernen der *Triisopropylsilyl*-Gruppe wurde analog der vorherigen Vorschrift für 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol durchgeführt. Ausbeute: 76 %.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,72 (s, 2H), 2,17 – 2,08 (m, 4H), 1,36 – 1,03 (m, 36H), 0,89 (t,  $J$  = 7,0 Hz, 6H), 0,87 – 0,80 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 171,50, 151,5, 127,1, 107,9, 67,7, 52,9, 35,9, 31,9, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5, 29,3, 24,1, 22,7, 14,1.

MS (APLI-TOF): berechnet: 516,3572; gefunden 516,3620.

### 1.7.2.13. 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol



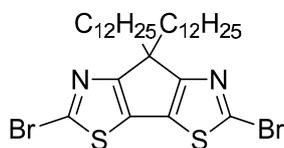
Bei -78 °C wurde eine 1,6 M Lösung aus *n*-BuLi in Hexan (5,9 mL, 11,75 mmol) tropfenweise zu einer Lösung aus 7,7-Nis(2-ethylhexyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (1,9 g, 4,7 mmol) in trockenem THF (60 mL) hinzugegeben. Die Mischung wurde eine Stunde bei -78 °C gerührt, bevor Tributylstannylchlorid (3,1 g, 9,4 mmol) hinzugegeben wurde. Anschließend wurde die Reaktion für weitere 15 Minuten bei -78 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde in 100 mL Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert (3×80 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (1,25 %) als Laufmittel gereinigt. Es konnten 2,7 g (59 %) eines farblosen Öles gewonnen werden.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2,28 – 2,09 (m, 4H), 1,75 – 1,53 (m, 13H), 1,45 – 1,31 (m, 13H), 1,33 – 1,10 (m, 15H), 1,05 – 0,78 (m, 37H), 0,74 (td, *J* = 6,8, 1,9 Hz, 6H), 0,54 (dt, *J* = 7,5, 3,6 Hz, 6H), 0,46 – 0,30 (m, *J* = 10,8, 5,4 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 174,3, 171,8, 130,9, 52,1, 41,5, 35,0, 33,9, 28,9, 28,7, 27,2, 26,9, 22,8, 14,1, 13,6, 11,3, 10,7.

MS (APLI-TOF): berechnet: 982,4441; gefunden 982,4525.

### 1.7.2.14. 2,5-Dibromo-7,7-didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol



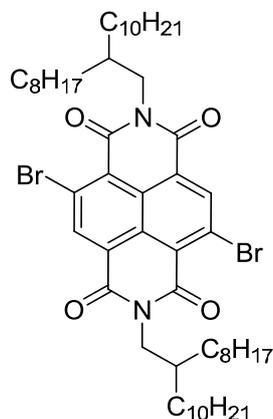
1,3 g (2,5 mmol) 7,7-Didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol wurden in einer Mischung aus 25 mL DMF und 12 mL THF gelöst. Die Lösung wurde vor Licht geschützt und in einem Eiswasserbad auf 0 °C heruntergekühlt. Anschließend wurde 1,0 g (5,8 mmol) NBS in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 Stunden gerührt, bevor sie auf Wasser gegossen wurde. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie mit Hexan/Ethylacetat (2,5 %) als Laufmittel gereinigt, um das gewünschte Produkt als hellgelben Feststoff zu erhalten. Ausbeute: 1,55 g (2,3 mmol), 92 %.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2,10 – 2,03 (m, 4H), 1,37 – 1,19 (m, 24H), 1,19 – 1,08 (m, 12H), 0,90 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H), 0,88 – 0,82 (m, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 168,5, 134,0, 129,6, 54,3, 35,6, 31,9, 29,6, 29,6, 29,6, 29,6, 29,5, 29,3, 29,3, 24,0, 22,7, 14,1.

MS (FD): *m/z* = 675.

### 1.7.2.15. 2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid



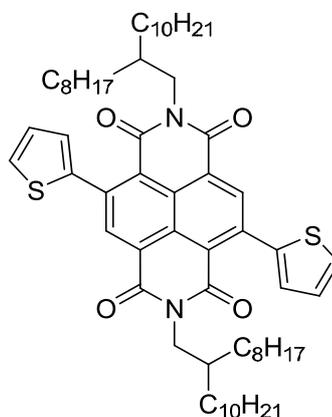
2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (19,2 g, 45,1 mmol) und 2-Octyldodecan-1-amin (39,5 g, 95 mmol) wurden 12 Stunden unter Argonatmosphäre in 600 mL Essigsäure refluxiert. Die Lösung wurde anschließend auf ca. 50 mL eingengt und mit 300 mL Wasser versetzt. Die Mischung wurde mehrfach mit Diethylether extrahiert und die organischen Phasen wurden vereint und anschließend mit Wasser und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie mit Hexan/Toluol (50 %) als Laufmittel aufgereinigt und anschließend aus *iso*-Propanol umkristallisiert, um 20,0 g (20,3 mmol, 45 %) des Produktes zu erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,99 (s, 2H), 4,16 (d, 4H,  $^3J$  = 7,39 Hz), 2,01 (m, 2H); 1,20-1,40 (m, 64H), 0,88 (m, 12H),

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161,1, 161,0, 139,1, 128,3, 127,7, 125,3, 124,1, 45,4, 36,5, 31,9, 31,9, 31,6, 30,0, 29,6, 29,6, 29,6, 29,5, 29,3, 29,3, 26,3, 22,7, 22,7, 14,1.

MS (FD):  $m/z$  = 984.

### 1.7.2.16. 2,6-Bis(2-thienyl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid



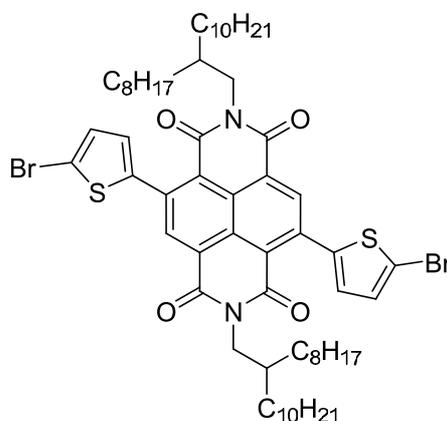
Zu einer Lösung aus 2,6-Dibromonaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (1,9 g, 1,93 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (31 mg, 0,044 mmol) in 40 mL absoluten THF wurden 2-(Tributylstannyl)thiophen (1,73 g, 4,6 mmol) langsam hinzuge tropft. Die Lösung wurde anschließend für 12 Stunden auf 80 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. 100 mL einer 2 molaren Salzsäurelösung wurden hinzugegeben und die Mischung wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Nach darauffolgender Umkristallisation aus Ethanol konnte das Produkt als tiefrotes Pulver erhalten werden. Ausbeute: 1,8 g (1,82 mmol, 95 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,78 (s, 2H), 7,58 (dd, 2H,  $^3J = 5,0$  Hz,  $^4J = 1,1$  Hz), 7,32 (dd, 2H,  $^3J = 3,6$  Hz,  $^4J = 1,1$  Hz), 7,22 (dd, 2H,  $^3J = 3,6$  Hz,  $^3J = 5,0$  Hz), 4,09 (d, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J = 7,3$  Hz), 1,97 (m, 2H), 1,20-1,40 (m, 64H), 0,88 (m, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 162,6, 162,4, 140,8, 140,2, 136,6, 128,2, 128,0, 127,5, 127,4, 125,4, 123,4, 44,9, 36,5, 31,9, 31,9, 31,6, 31,6, 30,1, 29,7, 29,6, 29,6, 29,6, 29,3, 29,3, 26,4, 22,7, 22,7, 14,1.$

MS (FD):  $m/z = 991.$

### 1.7.2.17. 2,6-Bis(2-bromthien-5-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure- *N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid



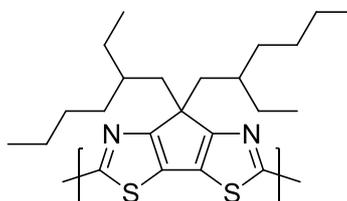
2,6-Bis(2-thienyl)-2,6-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (2,50 g, 2,52 mmol) und *N*-Bromsuccinimid (1,35 g, 7,60 mmol) wurden in 100 ml THF gelöst, vor Licht geschützt und für 12 Stunden bei 50 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert und weiteres *N*-Bromsuccinimid wurde in 300-mg-Portionen hinzugegeben, bis nur noch ein Spot bei der Dünnschichtchromatographie beobachtet wurde. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser und Hexan aufgearbeitet. Die organische Phase wurde abgetrennt und fünfmal mit Wasser gewaschen. Nach anschließender Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Hexan/Chloroform als Laufmittel gereinigt. Nach Umkristallisation aus *iso*-Propanol konnte das gewünschte Produkt in Form roter Nadeln erhalten werden. Ausbeute: 2,75 g (2,39 mmol, 95 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,61$  (s, 2H), 7,09 (d, 2H,  $^3J = 3,8$  Hz), 7,03 (d, 2H,  $^3J = 3,8$  Hz), 3,98 (d, 4H,  $^3J = 7,3$ ), 1,86 (m, 2H), 1,10–1,35 (m, 64H), 0,79 (m, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164,3$ , 144,3, 140,9, 138,4, 132,4, 131,1, 129,6, 127,7, 125,1, 117,6, 47,0, 38,6, 34,0, 33,7, 33,6, 32,2, 31,8, 31,8, 31,7, 31,7, 31,4, 28,4, 24,8, 16,3.

MS (FD):  $m/z = 1149$ .

### 1.7.2.18. 2/6-PCPDTz



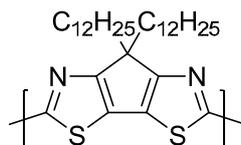
2,5-Dibrom-7,7-di(ethylhexyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (100 mg, 0,18 mmol), 2,4 äq. 2,2'-Bipyridyl (0,43 mmol) und 2,4 äq.  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (0,43 mmol) wurden in einer Glovebox in ein 10-mL-Mikrowellenreaktionsgefäß gegeben und unter Argon verschlossen. Nach Zugabe von 5 mL trockenem THF und 0,5 mL COD wurde die Lösung im Mikrowellenreaktor für 13 Minuten bei 80 °C gehalten wurde. Anschließend wurde die Lösung in Chloroform aufgenommen und nacheinander mit 2 M Salzsäure, ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und ges.  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ -Lösung gewaschen, die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in kaltes Methanol gefällt und anschließend nacheinander je 24 Stunden mit Methanol, Hexan, Chloroform und Chlorbenzol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die einzelnen Extrakte wurden erneut vom Lösungsmittel befreit und wieder in kaltes, HCL-saures Methanol gefällt. Man erhält 4 mg in der Chlorbenzolfraction (6 %).

GPC Chlorbenzol-Fr. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 3.800$  g/mol,  $M_w = 6.700$  g/mol, PD = 1,8.

UV/Vis(Chloroform):  $\lambda_{\max} = 609$  nm, (655 nm Schulter)

PL @ 433 nm (Chloroform):  $\lambda_{\max} = 703$  nm

### 1.7.2.19. 12-PCPDTz



Die Versuchsdurchführung war analog zu der vorher beschriebenen Herstellung des 2/6-PCPDTz. Anstelle von 2,5-Dibrom-7,7-di(ethylhexyl)cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol wurden 100 mg (0,148 mmol) 2,5-Dibrom-7,7-didodecylcyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol verwendet. Entsprechend wurden 2,2 äq. 2,2'-Bipyridyl und 2,4 äq. Ni(COD)<sub>2</sub> verwendet.

Man erhält 6 mg Polymer in der Chlorbenzol-fraktion (8 %) des Polymers.

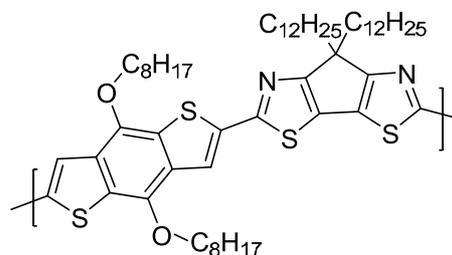
GPC PhCl-Fr. (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n = 4.800$  g/mol,  $M_w = 10.700$  g/mol, PD = 2,2.

UV/Vis(Chloroform):  $\lambda_{\max} = 598$  nm, (665 nm Schulter)

UV/Vis(Film):  $\lambda_{\max} = 575$  nm

PL @ 433 nm (Chloroform):  $\lambda_{\max} = 702$  nm, (630 nm Schulter)

**1.7.2.20. Poly[(7,7-dialkyl-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol)-2,5-*diyl*-*co*-(4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophene)-2,6-*diyl*] PCPDTzBDT**



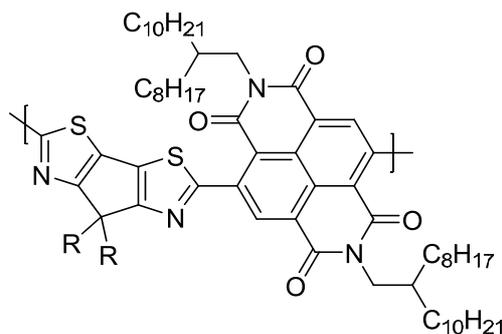
Äquimolare Mengen der Monomere 4,8-Bis(octyloxy)-2,6-bis(trimethylstannyl)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (343,4 mg, 0,44 mmol) und 2,5-Dibrom-7,7-didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (300,0 mg, 0,44 mmol) sowie Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5 mol%) und LiCl (34 mg, 0,8 mmol) wurden in ein 30-mL-Mikrowellenreaktionsgefäß gegeben und unter Argon verschlossen. Nach Zugabe von 30 mL trockenem THF wurde die Lösung mit Mikrowellen bestrahlt, sodass die Lösung für 15 Minuten bei 150 °C gehalten wurde. Anschließend wurde die Lösung für 24 Stunden in einem Ölbad auf 80 °C erhitzt. Das fertige Produkt wurde in Chloroform aufgenommen und die organische Phase mit Wasser gewaschen und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und nacheinander mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol (1 Tag), Aceton (1 Tag) und Ethylacetat (1 Tag) extrahiert. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und aus Methanol gefällt. Das gewünschte Polymer konnte als dunkellila gefärbtes Pulver erhalten werden (123 mg, 84 % Ausbeute).

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8,66 – 6,46 (2H), 5,19 – 3,65 (4H), 3,26 – -0,16 (80H).

GPC: M<sub>n</sub>=12.000 g/mol, M<sub>w</sub>=28.800 g/mol, PDI=2,4.

UV-Vis: 550 nm (verdünnte Chloroformlösung)

**1.7.2.21. Poly[(7,7-dialkyl-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol)-2,5-*diyl*-co-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid-2,6-*diyl*] PCPDTzN**



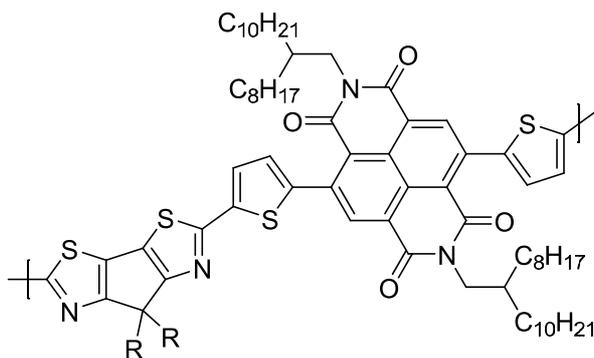
Die Polykondensation wurde wie für **PCPDTzBDT** beschrieben durchgeführt. Jedoch wurden äquimolare Mengen der Monomere 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (357,0 mg, 0,36 mmol) und 2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (357,8 mg, 0,36 mmol) verwendet. Die Soxhlet-Extraktion wurde mit Methanol und Aceton durchgeführt. Das Polymer wurde als tiefblaues Pulver erhalten (124 mg, 28 % Ausbeute).

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9,87 – 8,57 (2H), 4,73 – 3,39 (4H), 2,60 – 0,47 (112H).

GPC:  $M_n$ =15.900 g/mol,  $M_w$ =26.300 g/mol, PDI=1,7.

UV-Vis: 641, 385 nm (verdünnte Chloroformlösung)

**1.7.2.22. Poly[(7,7-dialkyl-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol)-2,5-*diyl*-co-2,6-bis(2-thienyl)-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl) diimide-5,5'-*diyl*] PCPDTzNT**



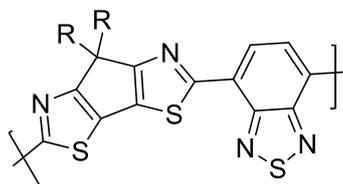
Die Polykondensation wurde wie für **PCPDTzBDT** beschrieben durchgeführt. Jedoch wurden äquimolare Mengen der Monomere 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (357,0 mg, 0,36 mmol) und 2,6-Bis(2-thienyl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (417,8 mg, 0,36 mmol) verwendet. Die Soxhlet-Extraktion wurde mit Methanol und Aceton durchgeführt. Das Polymer wurde als tiefgrünes Pulver erhalten (260 mg, 51 % Ausbeute).

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9,48 – 8,54 (2H), 8,18 – 6,76 (4H), 4,77 – 3,70 (4H), 2,64 – 0,11 (112H).

GPC:  $M_n$ =8.000 g/mol,  $M_w$ =11.000 g/mol, PDI=1,4.

UV-Vis: 651, 446, 389 nm (verdünnte Chloroformlösung)

### 1.7.2.23. Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-4,7-(benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] PCPDTzBT

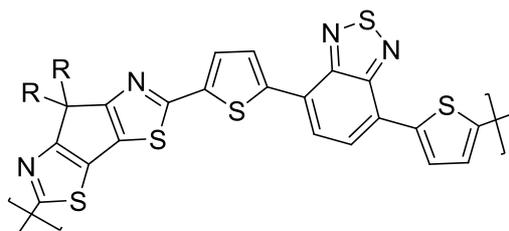


Die Polykondensation wurde wie für **PCPDTzBDT** beschrieben durchgeführt. Jedoch wurden äquimolare Mengen der Monomere 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol (357,0 mg, 0,36 mmol) und 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]-thiadiazol (105,8 mg, 0,36 mmol) verwendet. Die Soxhlet-Extraktion wurde mit Chloroform durchgeführt und die chloroformlösliche Fraktion weiterverwendet. Lösliches Copolymer wurde als schwarzes Pulver erhalten (7 mg, 6 % Ausbeute).

GPC:  $M_n=2.200$  g/mol,  $M_w=3.300$  g/mol, PDI=1,5.

UV-Vis: 637 nm (verdünnte Chloroformlösung)

### 1.7.2.24. Poly[2,5-(7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol)-co-5,5'-(4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] PCPDTzDBT



Die Polykondensation wurde wie für **PCPDTzBDT** beschrieben durchgeführt. Jedoch wurden äquimolare Mengen der Monomere 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (357,0 mg, 0,36 mmol) und 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (163,8 mg, 0,36 mmol) verwendet. Die Soxhlet-Extraktion wurde mit Chloroform durchgeführt und die chloroformlösliche Fraktion weiterverwendet. Lösliches Copolymer wurde als schwarzes Pulver erhalten (14 mg, 8 % Ausbeute).

GPC:  $M_n=1.600$  g/mol,  $M_w=2.500$  g/mol, PDI=1,56.

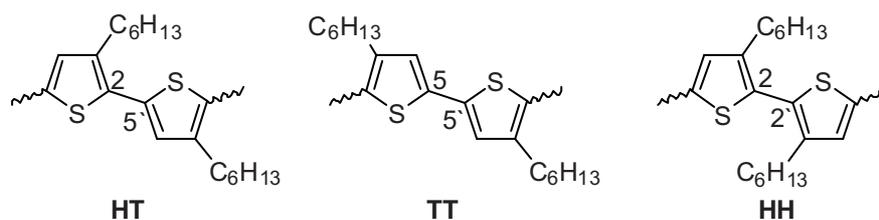
UV-Vis: 611 nm (verdünnte Chloroformlösung)

## 2. Synthese von Thiazolmonomeren und Polythiazolen

### 2.1. Einleitung und Motivation

Unter den  $\pi$ -konjugierten Polymeren gehört das Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) zu den bestuntersuchten und wichtigsten Materialien. Poly(3-hexylthiophen)e wurden zahlreich in verschiedenen elektronischen Bauteilen angewendet, beispielsweise in organischen Feldeffekttransistoren<sup>[56-58]</sup>, organischen Leuchtdioden<sup>[59-61]</sup>, organischen Solarzellen<sup>[62, 63]</sup>, antistatischen Beschichtungen<sup>[64]</sup> und in Sensoren<sup>[65-67]</sup>. Die ausgesprochen guten Ladungsträgerbeweglichkeiten von Poly(3-hexylthiophen)-Filmen und die charakteristisch geringe Bandlücke im Festkörper sind ein Resultat der Ausbildung von kristallinen Aggregaten. Diese Aggregation wird durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der einzelnen Polymerketten getrieben<sup>[68]</sup>.

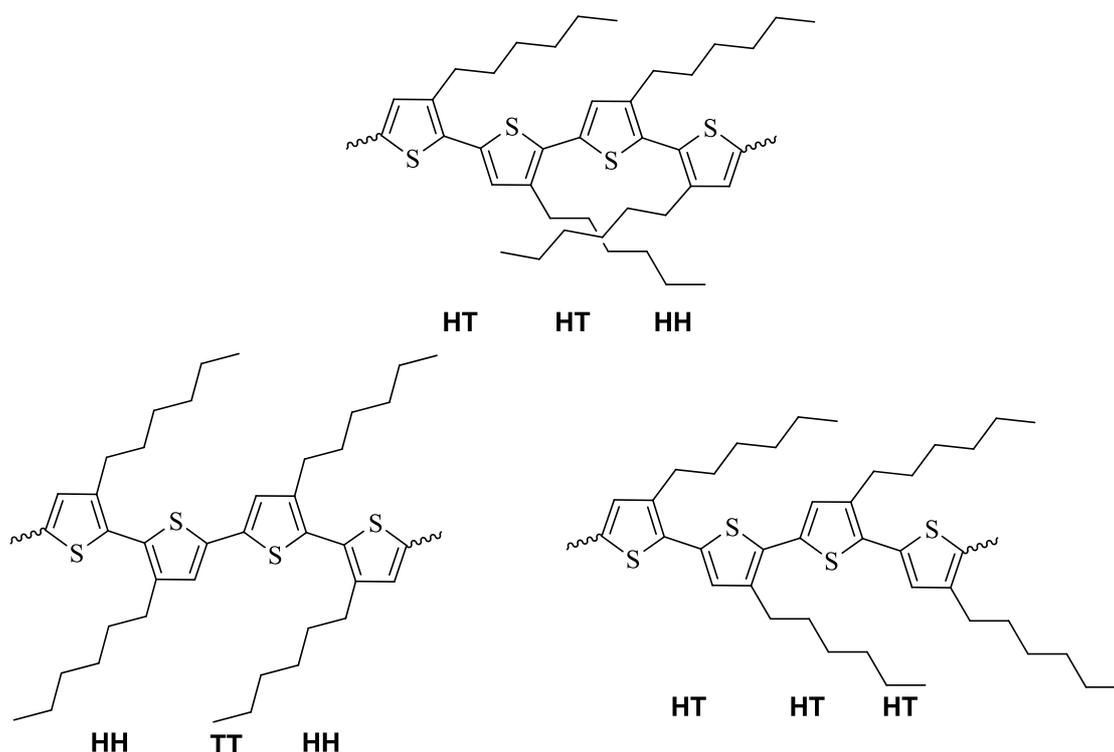
Aufgrund der Asymmetrie von 3-Hexylthiophen-Derivaten, die als Ausgangsmomere für das Poly(3-hexylthiophen) dienen, können bei der Kupplungen der Monomere in zwei- und fünf-Position drei verschiedene regioisomere Dimere, sogenannte Dyaden, entstehen. Bei den möglichen Dyaden handelt es sich um sogenannte „Kopf zu Schwanz“- (head-to-tail; HT; 2,5'), „Schwanz zu Schwanz“- (tail-to-tail; TT; 5,5'), und „Kopf zu Kopf“- (head-to-head; HH; 2,2')Isomere (vgl. Abbildung 23).



**Abbildung 23:** Drei mögliche Dyaden bei der Dimerisierung von 3-Hexylthiophen-Derivaten; HT = „Kopf zu Schwanz“ (head-to-tail), TT = „Schwanz zu Schwanz“ (tail-to-tail; TT), HH = „Kopf zu Kopf“ (head-to-head).

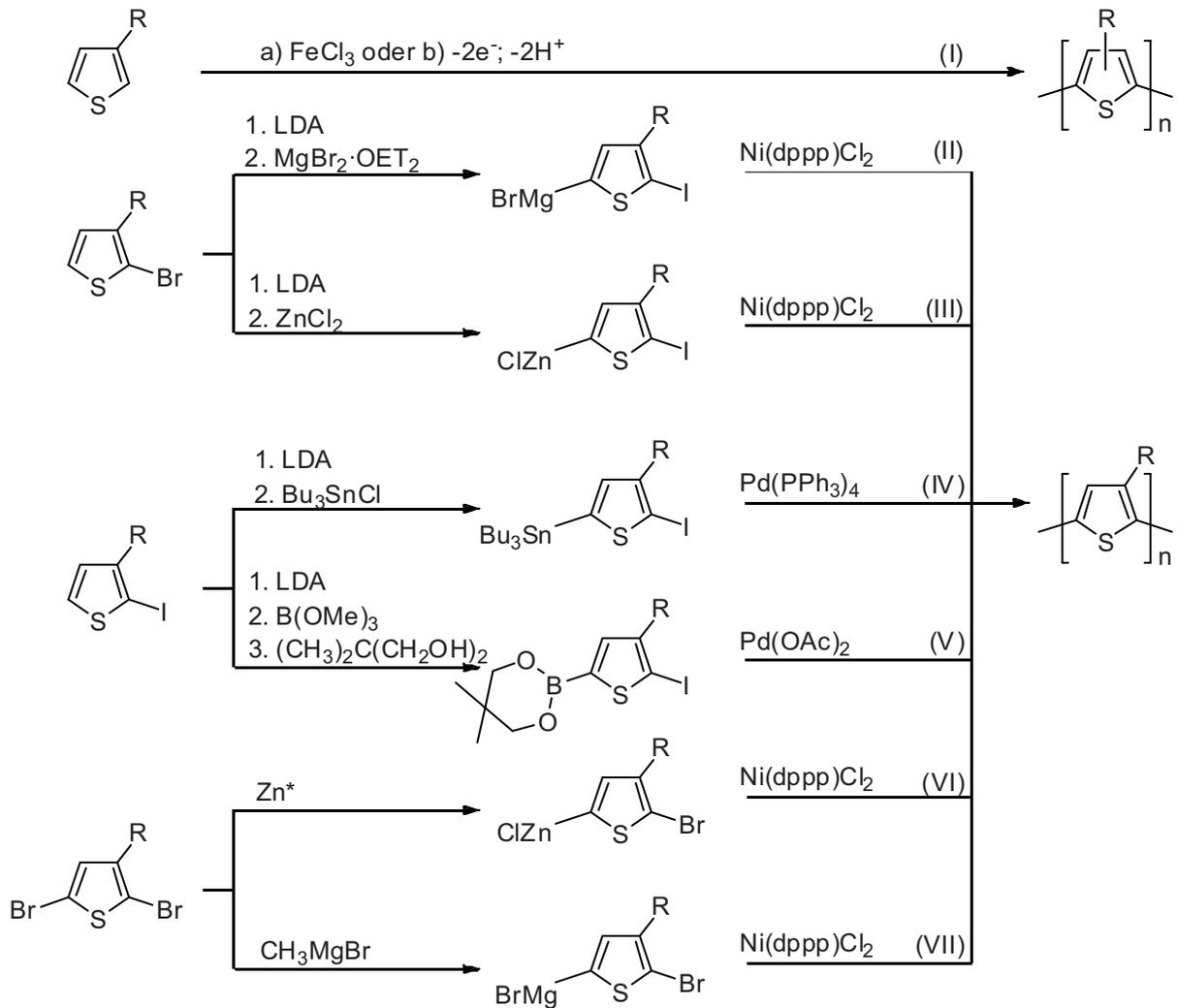
Bei Weiterreaktion der Dimere mit weiteren Monomeren bilden sich im weiteren Verlauf der Kondensation Triaden, Tetraden, Pentaden usw. aus. Für die Ausbildung von Aggregaten mit starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ist die „Kopf zu Schwanz“-Anordnung der einzelnen Wiederholungseinheiten besonders vorteilhaft. Bei dieser Anordnung können sich die einzelnen Alkylketten optimal in der Ebene ausrichten, ohne mit benachbarten Alkylketten wechselzuwirken. Polythiophene, bei denen alle Struktureinheiten eine HT-Ausrichtung aufweisen, werden in der Literatur als regioregulär (rr) bezeichnet, während Polymere, die eine Mischung aus unterschiedlichen Ausrichtungen der einzelnen Struktureinheiten aufweisen, als regioirregulär (ir) bezeichnet werden. Eine weitere Strukturvariante sind Polymere mit alternierenden HH-TT-Verknüpfungen, die als HH-TT-regioregulär bezeichnet werden<sup>[114]</sup>. Wie schon ausgeführt, ist eine regioreguläre Anordnung mit HT-Ausrichtung oder HH-TT-Ausrichtung besonders bevorzugt, da das Polymerrückgrat sich, besonders im Festkörper, planar ausrichten kann (siehe Abbildung 24). Die Konsequenz eines planar ausgerichteten Polymerrückgrats ist einerseits eine Verbesserung der Konjugation der Hauptkette mit Auswirkungen auf die Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie eine Intensivierung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten mit dadurch verbesserter Aggregation/Kristallisation im Festkörper<sup>[69]</sup>. Dies gilt natürlich nicht nur für 3-Hexylderivate des Thiophens, sondern auch für andere 3-Alkylderivate des Thiophens. Beispielsweise liegt

die Leitfähigkeit von mit Eisen(III)chlorid dotiertem regioregulären Poly(3-(4-octylphenyl)thiophen) (rr-POPT) mit einem HT-Anteil von größer als 94 % bei 4 S/cm, während die Leitfähigkeit von entsprechend mit Eisen(III)chlorid dotiertem regioirregulären Poly(4-octylphenylthiophen) (ir-POPT) bei 0,4 S/cm liegt<sup>[70]</sup> und somit um eine Größenordnung schlechter ist.



**Abbildung 24:** Tetraden von Poly(hexylthiophen)en, oben mit uneinheitlicher regioirregulärer Anordnung, unten links mit einheitlicher HH-TT-regioregulärer Anordnung, unten rechts mit einheitlicher HT regioregulärer Anordnung der Seitenkette.

Während erste regioirreguläre Synthesemethoden von PHT bereits 1983 von Waltman *et al.*<sup>[71]</sup> und 1986 von Sugimoto *et al.*<sup>[72]</sup> beschrieben wurden, ist die erste regioselektive Synthesemethode Anfang der 90er Jahre von McCullough *et al.*<sup>[73]</sup> vorgestellt worden. Mittlerweile sind zahlreiche Synthesemethoden zu regioregulärem und regioirregulärem Poly(hexylthiophen)en bekannt. Eine Übersicht der einzelnen Polykondensationsreaktionen und der dafür benötigten Monomere kann der nachfolgenden Abbildung 25 entnommen werden.



**Abbildung 25:** Methoden zur Herstellung von Poly(hexylthiophen)en: (I) a) Oxidative Polykondensation mit  $\text{FeCl}_3$ <sup>[72]</sup> b) elektrochemische Polykondensation<sup>[60]</sup>, beide Polykondensationen führen zu regioirregulären Polymeren; (II) Polykondensation von Grignard-Verbindungen durch Kumada-Kupplung nach McCullough<sup>[73]</sup>; (III) Polykondensation von Zinkchlorid-Verbindungen durch Kumada-Kupplung<sup>[74]</sup>; (IV) Polykondensation mittels Stille-Kupplung<sup>[75]</sup>; (V) Polykondensation mittels Suzuki-Kupplung<sup>[76]</sup>; (VI) Polykondensation nach RIEKE<sup>[77,78]</sup>; (VII) GRIM-Methode nach McCullough<sup>[79]</sup>; die Reaktionen (II) bis (VII) führen zu Polymeren mit einer Regioregularität von mehr als 90 %.

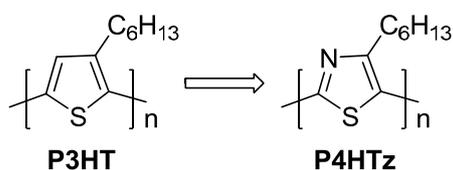
Zusammenfassend besitzen Poly(3-alkylthiophen)e somit eine Reihe von interessanten Eigenschaften für Bauelemente der organischen Elektronik, wobei regioreguläres Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) aufgrund seiner besonderen Festkörper-Eigenschaften bevorzugt ist.

Die Synthesemöglichkeiten für Poly(3-hexylthiophen)e sind gut untersucht. Es sind zahlreiche Methoden bekannt, die P3HT mit hoher Qualität ergeben.

Obwohl P3HT prinzipiell stabil gegenüber Wasser und Sauerstoff ist, ist die Stabilität von P3HT während des Betriebes in elektrischen Bauteilen begrenzt. Daraus resultieren kurze Lebensdauern von aus P3HT hergestellten Bauelementen. Vor allem bei Einstrahlung von UV-Licht verkürzt sich die Lebenszeit der Bauteile stark<sup>[80]</sup>. Zur Steigerung der Stabilität von Halbleiterpolymeren auf Basis von Fünfringheteroaromaten ist eine Absenkung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der Polymere eine attraktive Strategie. Eine Möglichkeit hierbei ist die Einführung von  $sp^2$ -Stickstoffatomen (Übergang von Thiophen zu Thiazol, siehe Abbildung 26). Von Salzner *et al.*<sup>[81]</sup> durchgeführte Berechnungen haben gezeigt, dass dadurch sowohl die HOMO- wie auch die LUMO-Energieniveaus bei einer annähernd gleichbleibenden Bandlücke abgesenkt werden. Von Yamamoto *et al.*<sup>[82]</sup> gibt es bereits erste Versuche, regioreguläres Poly(4-alkylthiazol) herzustellen. Die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Halogensubstituenten in 3- und 4-Position des Thiazols, die ein Resultat des Stickstoff-Kohlenstoff-Austausches im Ring sind, führt jedoch bevorzugt zu Kopf-Kopf-Verknüpfungen im ersten Kupplungsschritt und somit nicht zum erwünschten regioregulärem Poly(4-alkylthiazol) mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung. Da die Monomersynthese für die benötigten 2,5-Dibromthiazole anspruchsvoll und bis dato schlecht untersucht war, konnten Yamamoto *et al.* lediglich Poly(4-methylthiazol) und Poly(4-phenylthiazol) herstellen, bei denen die Ausgangsverbindungen kommerziell erhältlich waren. Die Löslichkeit der hergestellten Polymere wird in den gängigen Lösungsmitteln als „partially soluble“ angegeben. Über die Molmassen der hergestellten Polymere wird keine Aussage getroffen.

## 2.2. Zielsetzung

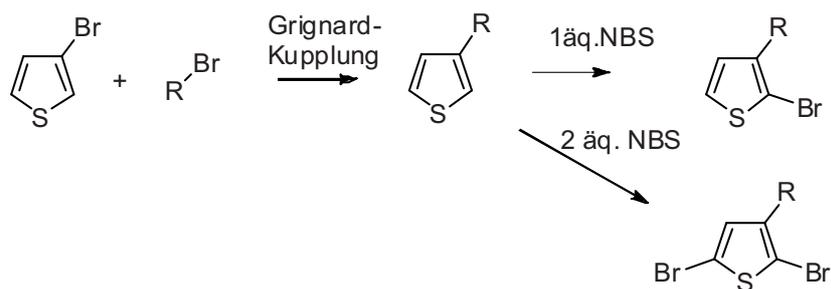
Teilziel dieser Arbeit ist die Synthese von Poly(hexylthiazol)en (P4HTz), wobei ein besonderes Augenmerk auf der Synthese von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) (rr-P4HTz) liegt. Für die Polymersynthese sollen bereits vom P3HT bekannte Synthesewege (siehe Abbildung 25 und Abschnitt 2.4) ausprobiert und ggf. an die Poly(4-hexylthiazol)-Synthese angepasst werden. Da die benötigten Thiazol-Monomere nicht kommerziell erhältlich sind, soll zunächst eine praxistaugliche Synthesemethode der benötigten Monomere gefunden werden.



**Abbildung 26:** Variation des Thiophen-Bausteines von P3HT durch das gezielte Einführen eines Ring-Stickstoffatoms zu P4HTz.

## 2.3. Monomersynthese

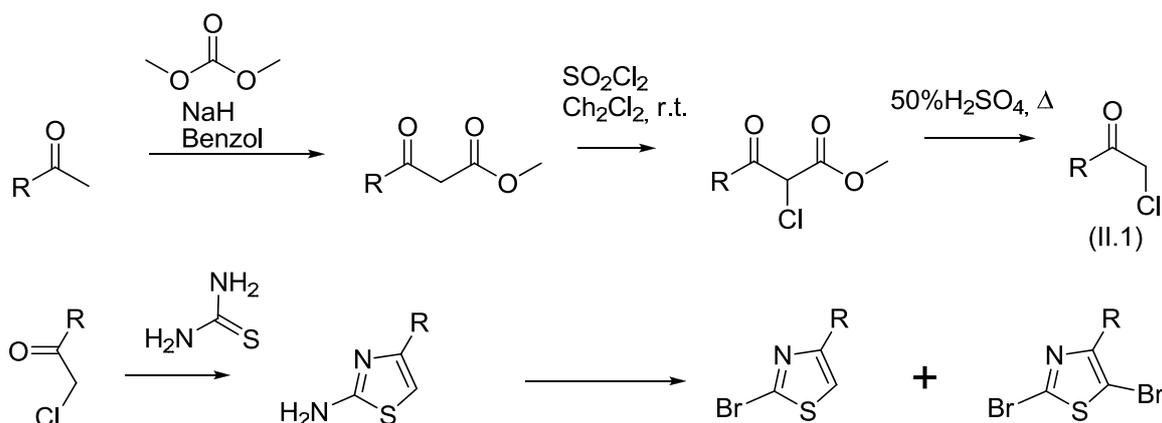
Prinzipiell kann die Synthese von Thiazol-Derivaten in vielen Fällen analog zu der Synthese von Thiophen-Derivaten erfolgen. Die Synthese von 3-Alkylthiophenen erfolgt in der Regel mittels Grignard-Kupplung aus dem kommerziell erhältlichen 3-Bromthiophen und dem entsprechenden Alkylbromid<sup>[83, 84]</sup>. Anschließend kann es gezielt in 2- und/oder 5-Position durch elektrophile Substitution mit funktionellen Gruppen versehen werden. Die verbleibende 2-Alkyl-Position des Thiophens ist dabei nur wenig reaktiv. Der Reaktionsverlauf mit einer anschließenden Bromierung in 2- und 5-Position ist in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27:** Herstellung von 3-Alkylthiophen ( $R = \text{Alkyl}$ ) mittels Grignard-Kupplung und anschließende Funktionalisierung zum 2-Brom-3-alkylthiophen<sup>[85, 86]</sup> und 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen<sup>[87-89]</sup>.

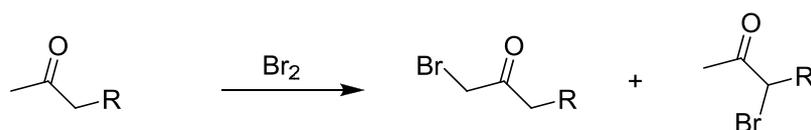
Sofern die Thiazol-Derivatisierung analog durchgeführt werden soll, wird 4-Bromthiazol als Ausgangsverbindung benötigt. Aufgrund der schlechten Reaktivität der 4-Position ist es nicht möglich, 4-Bromthiazol durch direkte Bromierung herzustellen (wie auch beim Thiophen). Aufgrund des hohen Preises der benötigten Ausgangsverbindungen und der schlechten Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte ist es daher sinnvoll, eine andere Reaktionsroute zu wählen, um das benötigte 4-Alkylthiazol zu erhalten. Dabei sollten möglichst preiswerte Ausgangsverbindungen verwendet werden, damit die benötigten Monomere ohne hohe Kosten in größeren Mengen hergestellt werden können.

Synthesestrategien für die als Ausgangsverbindungen benötigten Thiazolderivate sind bereits bekannt<sup>[82]</sup>. Die Thiazolmonomere werden dabei in mehrstufigen Synthesen hergestellt. In einer Dreistufenreaktion wird zunächst 1-Chlor-2-alkanon hergestellt (II.1)<sup>[90]</sup>. Das hergestellte 1-Chlor-2-alkanon wird dann mit Thioharnstoff umgesetzt<sup>[91-93]</sup>. Bei dieser Reaktion erfolgt ein Ringschluss zum 4-Alkyl-2-amino-thiazol. Nach anschließender Desaminierung<sup>[94]</sup> mit Cyaniden und Kupfer(II)-Salzen erhält man 4-Alkyl-2-brom-thiazol (siehe Abbildung 28).



**Abbildung 28:** Syntheseroute zur Herstellung von 1-Chlor-2-alkanonen und anschließender Umsetzung zu 4-Alkylthiazolen.

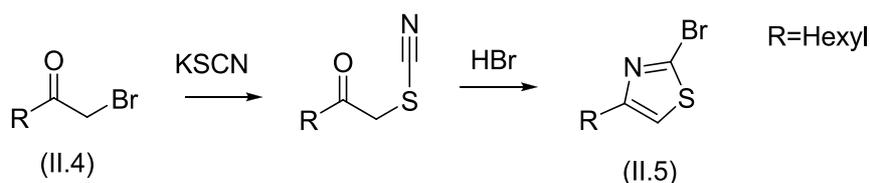
Besonders aufwändig bei diesem Reaktionsweg ist die Herstellung des benötigten 1-Halogen-2-alkanons (II.1). Direkte Bromierung des 2-Alkanons führt zu zwei verschiedenen Produkten, da beide zur Ketogruppe  $\alpha$ -ständiger Kohlenstoffe halogeniert werden können (siehe Abbildung 29)<sup>[90]</sup>. Im Fall des für die Bildung von 4-Hexylthiazol benötigten 2-Oktanons weisen beide halogenierten Produkte einen sehr ähnlichen Siedepunkt auf und lassen sich destillativ nur schwer voneinander trennen.



**Abbildung 29:** Die Bromierung von asymmetrischen Ketonen erfolgt unselektiv,  $\alpha$ -ständig zur Ketogruppe unter Bildung von zwei Produkten.

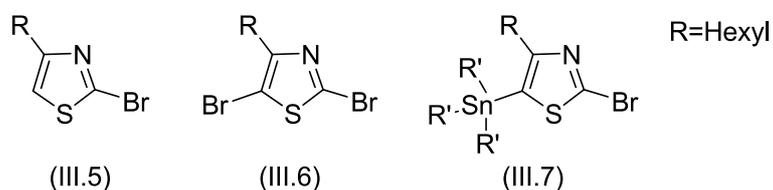
Eigene Untersuchungen haben nun gezeigt, dass es möglich ist, das zur Herstellung von 4-Hexylthiazol benötigte 1-Brom-2-oktanon mit hohen Ausbeuten und hoher Reinheit in einer alternativen Route herzustellen. Ausgehend von Okten (II.2) kann durch die Halohydrinreaktion 1-Brom-2-oktanol (II.3) hergestellt werden (siehe Abbildung 30, erste Reaktion)<sup>[95]</sup>. Mit einfachen Oxidationsmitteln wie Natriumdichromat kann die





**Abbildung 31:** Herstellung von 4-Hexyl-2-bromthiazol ausgehend von 1-Brom-2-octanon (II.4). Zunächst erfolgt die Umsetzung des 1-Brom-2-octanons (II.4) mit Kaliumthiocyanat, gefolgt vom Ringschluss zum 4-Hexyl-2-bromthiazol (II.5).

Das gebildete 4-Hexyl-2-bromthiazol kann direkt für Polykondensationsversuche verwendet oder in 5-Position weiter funktionalisiert werden. So ist es beispielsweise möglich, durch eine weitere Bromierung in 5-Position 4-Hexyl-2,5-dibromthiazol oder durch eine entsprechende Stannylierung 4-Hexyl-5-(trialkylstannyl)-2-bromthiazol herzustellen (siehe Abbildung 32). Alle so hergestellten Monomere können für die Polymersynthese eingesetzt werden.



**Abbildung 32:** Die für die Polykondensationsversuche benötigten Monomere (II.5) 4-Hexyl-2-bromthiazol, (II.6) 4-Hexyl-2,5-dibromthiazol und (II.7) 4-Hexyl-5-(trialkylstannyl)-2-bromthiazol.

Zusammenfassend ist es gelungen, eine einfache und praxistaugliche Syntheseroute zur Herstellung der benötigten 4-Hexylthiazol-Monomere zu entwickeln. Dabei wurde die Anzahl der Reaktionsschritte möglichst gering gehalten und alle verwendeten Chemikalien zeichnen sich dadurch aus, dass sie preiswert sind. Die einzelnen Zwischenprodukte lassen sich ohne aufwendige Aufreinigungsschritte in sehr guten Reinheitsgraden erhalten. Durch Variation des Ausgangseduktes (1-Olefine) lassen sich auch weitere 4-Alkylthiazole herstellen, wobei auch verzweigte 4-Alkylthiazol-Derivate mit Alkylsubstituenten denkbar sind. Durch diese einfache

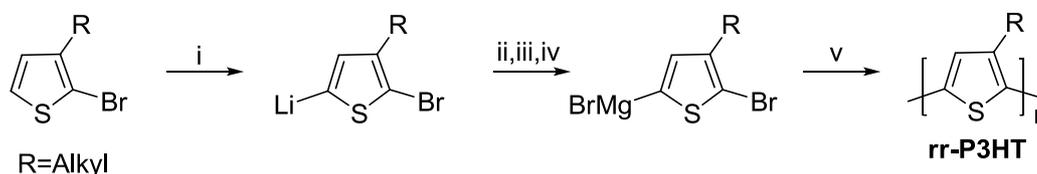
Syntheseroute ist es gelungen, die für die Polykondensationsversuche benötigten Monomere in den benötigten Mengen herzustellen.

## 2.4. Polymersynthese

Zur Herstellung von Poly(hexylthiazol) sollen aus der Poly(3-hexylthiophen)-Synthese bekannte Verfahren angewandt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die nachfolgenden Polykondensationsvarianten untersucht.

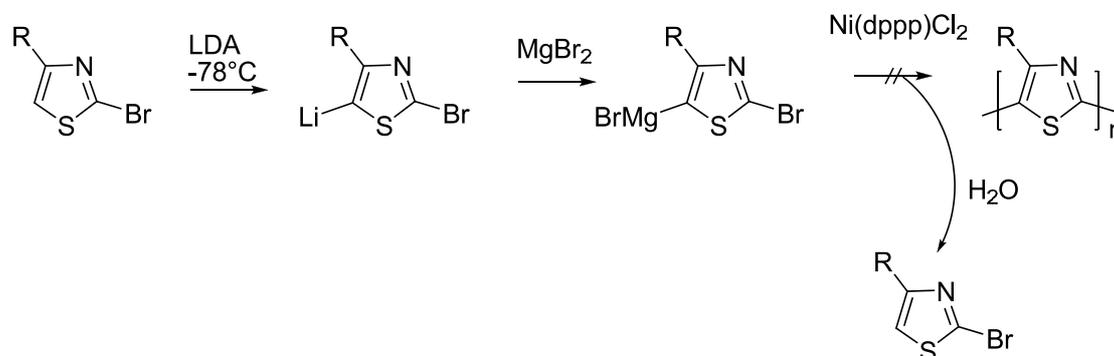
### 2.4.1. Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Kumada-Kupplung (McCullough)

Die erste Synthese von regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) wurde 1992 von McCullough und Lowe<sup>[73]</sup> beschrieben. Zunächst erfolgt eine Lithiierung von 2-Brom-3-alkylthiophen mit LDA. Anschließend wird Magnesiumbromid hinzugegeben, worauf eine Transmetallierung erfolgt. Das gebildete 2-Brom-5-(bromomagnesio)-3-alkylthiophen als AB-Typ Monomer wird mit Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> als Katalysator gekuppelt. Das so erhaltene Poly(3-alkylthiophen) weist eine HT-Anteil von 91 % und ein Molekulargewicht von ca. 20.000 g/mol auf.



**Abbildung 33:** Herstellung von regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) mittels Kumada-Kupplung nach McCullough; i, LDA, THF, -40 °C; ii, MgBr<sub>2</sub> OEt<sub>2</sub>, -60 °C; iii, -40 °C; iv, -10 °C; v, Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, -5-25 °C; LDA - Lithiumdiisopropylamid; THF = Tetrahydrofuran; dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan.

Zur Herstellung von Poly(4-hexylthiazol) wurden die von McCullough beschriebenen Bedingungen<sup>[99]</sup> angewendet. Als Ausgangsverbindung diente das hergestellte 2-Brom-4-hexylthiazol (zur Herstellung siehe das Kapitel 2.3 und/oder 2.7). Jedoch führte die Reaktion nicht zum erwünschten Polymer. Auch die Variation des Katalysators (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> zu Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>), die Variation der Katalysatormenge im Bereich von 0,5 mol % bis 5 mol % des Katalysators oder die Variation der Reaktionstemperatur nach Zugabe des Katalysators führte nicht zum gewünschten Erfolg. Um auszuschließen, dass die verwendeten Reagenzien ineffizient waren, wurden regelmäßig Kontrollversuche mit 2-Brom-3-hexylthiophen durchgeführt, die alle zu P3HT führten. Nach erfolgter Aufarbeitung konnte das als Startmaterial eingesetzte 2-Brom-4-hexylthiazol mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden (siehe Abbildung 34).



**Abbildung 34:** Polykondensationsversuch zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Kumada-Kupplung nach McCullough; i, LDA, THF, -40 °C; ii, MgBr<sub>2</sub> OEt<sub>2</sub>, -60 °C; iii, -40 °C; iv, -10 °C; v, Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, -5-25 °C; LDA - Lithiumdiisopropylamid; THF = Tetrahydrofuran; dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan; nach Zugabe des Katalysators und anschließendem Rühren wurde die Reaktionslösung mit Wasser aufgearbeitet.

Bei welchem Schritt die Weiterreaktion unterbleibt, lässt sich nicht genau feststellen. Aus Erfahrungen bei der Monomersynthese kann gefolgert werden, dass die Lithiierung in 5-Position mit LDA vollständig abläuft. Es kann nicht zweifelsfrei festgestellt werden, ob die

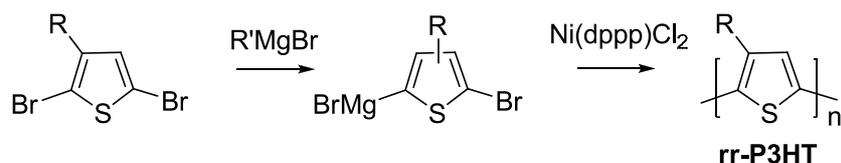
Transmetallierungsreaktion oder, was wahrscheinlicher ist, die abschließende Polykondensationsreaktion nicht abläuft.

Unter den von McCullough für das Poly(3-alkylthiophen) beschriebenen Polymerisationsbedingungen konnte kein Poly(4-hexylthiazol) erhalten werden. Die für das P3HT sehr ergiebige Polymerisation lässt sich nicht auf Thiazol-Monomere übertragen.

#### **2.4.2. Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Grignard-Metathese (GRIM) nach McCullough**

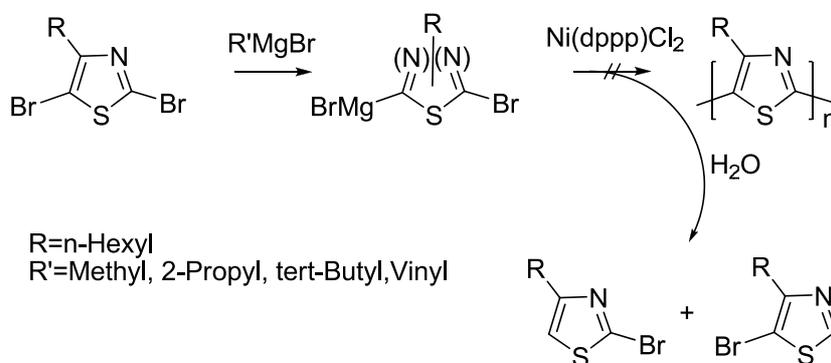
Im Jahr 1999 stellten McCullough *et al.* eine vereinfachte Methode zur Darstellung von regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) vor<sup>[79]</sup>. Mit dieser Methode konnten HT-Verknüpfungen von über 99 % erreicht werden.

Ausgangsverbindung bei dieser Reaktion zum Poly(3-alkylthiophen) ist das 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen. Schlüsselschritt des zweistufigen Syntheseweges ist eine Metathesereaktion zwischen einer der Bromfunktionen in 2- oder 5-Position des Thiophens mit einem Alkylmagnesiumbromid (siehe Abbildung 35). Diese Reaktion wird auch als Grignard-Metathese (GRIM) bezeichnet. Das resultierende 2-Brom-5-(bromomagnesium)-3-alkylthiophen entspricht dem Zwischenprodukt des 1992 von McCullough vorgestellten Syntheseweges (siehe Kapitel 2.4.1). Die anschließende Polykondensation erfolgt mit Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> als Katalysator. Überraschend bei dieser Reaktion ist, dass die Grignard-Metathesereaktion nicht selektiv an einer Position erfolgt, sondern ein Isomerengemisch aus 2-Brom-5-(bromomagnesium)-3-alkylthiophen und 2-Brom-5-(bromomagnesium)-4-alkylthiophen in einem Verhältnis von 4:1<sup>[73]</sup> ergibt. Die Polykondensationsreaktion führt jedoch zu einem regioregulären Poly(3-alkylthiophen) mit einem HT-Verknüpfungsanteil von über 99 %.<sup>[73]</sup>



**Abbildung 35:** Herstellung von regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) mittels Grignard-Metathese-Reaktion (GRIM) nach McCullough; i: R'MgBr, THF, Rückfluss, 1h; ii: Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, THF, Rückfluss, 1h; THF = Tetrahydrofuran; dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan.

Die von McCullough vorgestellte Reaktion wurde nun auch auf Thiazol-Monomere übertragen. Ausgehend vom 2,5-Dibrom-4-hexylthiazol wurde zunächst die Grignard-Metathese mit Methylmagnesiumbromid durchgeführt. Anschließend wurde Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> als Katalysator hinzugegeben. Obwohl die von McCullough beschriebenen Reaktionsbedingungen strikt eingehalten wurden, konnte kein Polymer erhalten werden.



**Abbildung 36:** Versuch zur Herstellung von Poly(4-hexylthiazol) mittels Grignard-Metathese-Reaktion (GRIM) nach McCullough; i: R'MgBr, THF, Rückfluss, 1h; ii: Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, THF, Rückfluss, 1h; THF = Tetrahydrofuran; dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan.

Nach erfolgter Aufarbeitung konnte ein Gemisch aus 2-Brom-4-hexylthiazol und 5-Brom-4-hexylthiazol mittels Dünnschichtchromatographie und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (siehe Abbildung 36). In geringen Mengen konnten auch rotgefärbte Produkte beobachtet werden, bei denen es sich wahrscheinlich um kurze Oligomere handelt, jedoch waren die Ausbeuten nicht ausreichend hoch, um diese Produkte zu isolieren und zu

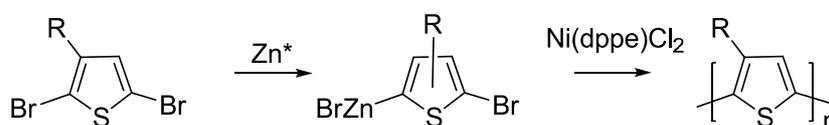
charakterisieren. Daraus lässt sich schließen, dass die Grignard-Metathese zunächst abläuft, jedoch die Kupplungsreaktion nicht bzw. nur sehr begrenzt stattfindet. Diese Beobachtung deckt sich mit dem in Kapitel 2.4.1 beobachteten Reaktionsverlauf, bei dem ebenfalls keine Polymerbildung stattgefunden hat. Neben der Variation der verwendeten Alkylmagnesiumbromide wurde auch hier der Katalysator sowie die Katalysatormenge variiert. Zusätzlich wurde die Reaktion auch unter Mikrowellenbedingungen bei 80 °C im verschlossenen Gefäß durchgeführt. Hierbei lassen sich auch Reaktionstemperaturen erreichen, die über dem Siedepunkt (unter Atmosphärendruck) vom verwendeten Lösungsmittel Tetrahydrofuran liegen. Auch die Zugabe<sup>[100]</sup> von LiCl, die oft zu einer Stabilisierung der Übergangskomplexe unter Kumada-Bedingungen und zu einer Verbesserung der Ausbeute führt, war erfolglos.

Unter den von McCullough für Poly(3-alkylthiophen) beschriebenen GRIM-Bedingungen konnte kein Poly(4-hexylthiazol) hergestellt werden. Die für das P3HT sehr ergiebige Methode ließ sich nicht auf Thiazole übertragen.

### **2.4.3. Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) nach der Methode von Rieke**

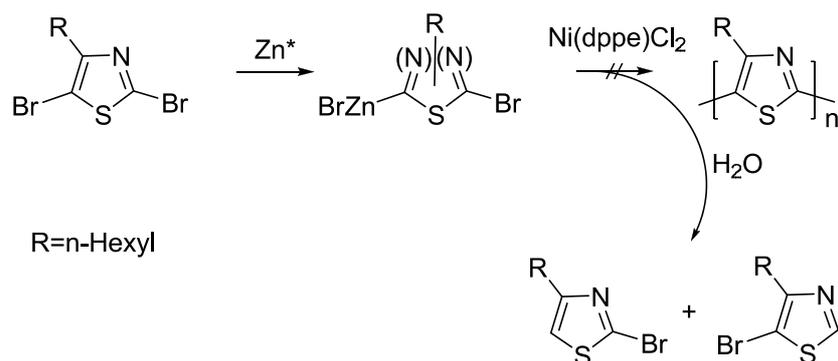
Rieke *et al.* stellten 1992, kurz nach der ersten Veröffentlichung von McCullough<sup>[73]</sup>, einen alternativen Reaktionsweg zur Darstellung von regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) vor<sup>[77, 78, 101]</sup>. Das als Ausgangsverbindung dienende 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen wird im ersten Schritt mit hochreaktiven Zink (Zn\*), sogenanntem „Rieke-Zink“, zu einer Mischung aus (5-Brom-4-alkylthiophen-2-yl)zink(II)bromid und (5-Brom-3-alkylthiophen-2-yl)zink(II)bromid umgesetzt (siehe Abbildung 37). Anschließend erfolgt die Polykondensationsreaktion des gebildeten AB-Typ-Monomers mit Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> als Katalysator. Die

Polykondensationsreaktion verläuft analog zur später beschriebenen GRIM-Methode nach McCullough (d.h. als Kumada-Kupplung), jedoch wird hier eine Organozinkverbindung anstatt einer Organomagnesiumverbindung (GRIGNARD-Verbindung) verwendet. Beim „Rieke-Zink“ handelt es sich um feinverteiltes, elementares Zink, das durch Reduktion von  $\text{ZnCl}_2$  mit Lithium und Naphthalin in THF dargestellt wird<sup>[78, 102, 103]</sup>. Dadurch können sehr kleine Zinkpartikel mit einem sehr hohen Oberfläche-zu-Masse-Verhältnis hergestellt werden.



**Abbildung 37:** Herstellung von regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) nach Rieke, i:  $\text{Zn}^*$ , THF,  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  – Raumtemperatur, 4 h; ii:  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ , THF,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ -Raumtemperatur, 24 h; THF = Tetrahydrofuran; dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan.

Die von Rieke *et al.* für P3HT vorgestellte Polykondensationsmethode<sup>[78]</sup> wurde nun auf unsere Thiazol-Monomere übertragen. Ausgehend vom 2,5-Dibrom-4-hexylthiazol (siehe Abbildung 38) wurde die Polymerisation unter strikter Einhaltung der Reaktionsbedingungen nach Rieke<sup>[78]</sup> durchgeführt. Dabei wurde sowohl frisch hergestelltes „Rieke-Zink“<sup>[78]</sup> wie auch von Rieke Inc. gekauftes „Rieke-Zink“ verwendet. Alle Polykondensationsversuche blieben jedoch ohne Erfolg. Auch hier konnten mittels Dünnschichtchromatographie nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung 2-Brom-4-hexylthiazol und 5-Brom-4-hexylthiazol als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Auch eine Variation der Katalysatormenge, des Katalysators, der Reaktionszeit sowie der Reaktionstemperatur führten nicht zu polymeren Produkten.

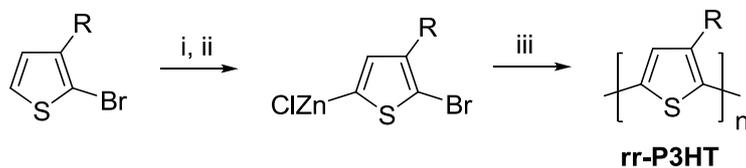


**Abbildung 38:** Versuch zur Herstellung von Poly(4-hexylthiazol) analog zu Rieke *et al.*<sup>[77]</sup>, i:  $Zn^*$ , THF,  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  – Raumtemperatur, 4h; ii:  $Ni(dppp)Cl_2$ , THF,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ -Raumtemperatur, 24h; THF = Tetrahydrofuran; dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan.

Die von Rieke *et al.* für P3HT entwickelte Herstellungsmethode konnte somit nicht auf Thiazolsysteme übertragen werden.

#### 2.4.4. Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) aus Monobromthiazol-Derivaten durch Kupplung von Zinkorganyl Verbindungen

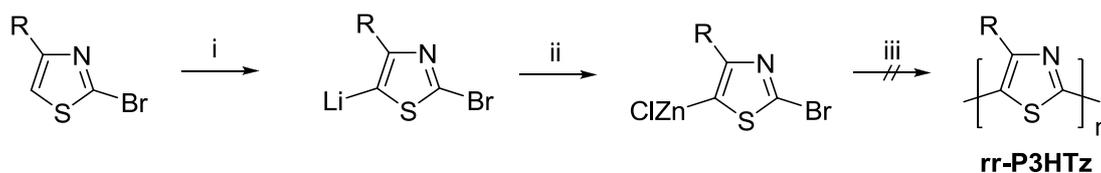
Eine weitere Möglichkeit, um regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e herzustellen, ist eine Kumada-Kupplung, bei der das aktive Zinkorganyl über eine Transmetallierung mit Lithiumorganyl-Verbindungen mit Zinkchlorid entsteht<sup>[74]</sup> (siehe Abbildung 39).



**Abbildung 39:** Herstellung von regioregulären Poly(3-alkylthiophen) aus 2-Brom-3-alkylthiophen durch 5-Lithiierung und anschließender Transmetallierung mit  $ZnCl_2$ , i: LDA, THF,  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ; ii:  $ZnCl_2$ ; iii:  $Ni(dppp)Cl_2$ ; R= n-Hexyl; dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan.

Im ersten Schritt wird dabei 2-Brom-3-alkylthiophen mit frisch hergestelltem Lithiumdiisopropylamid (LDA) in 5-Position lithiiert. Anschließend wird wasserfreies Zink(II)chlorid zu der Lösung gegeben. In einem Transmetallierungsprozess wird dabei Lithium durch Zink substituiert. Das Zinkorganyl entspricht dem der Rieke-Reaktion, jedoch mit Chlorid- anstelle von Bromid-Gegenion. Dieses Zinkorganyl kann nun mit Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> als Katalysator zu regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) umgesetzt werden. Mit dieser Methode können regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e mit einem HT-Anteil von mehr als 98 % und einer mittleren Molmasse von > 16.000 g/mol hergestellt werden. Diese Methode sollte nun auch zur Herstellung von regioregulären Poly(4-hexylthiazol) getestet werden.

Die Polymerisation wurde ausgehend vom 2-Brom-4-hexylthiazol begonnen (siehe Abbildung 40). Dabei wurden die von McCullough *et al.* beschriebenen Bedingungen strikt eingehalten<sup>[74]</sup>. Zur Herstellung der Lithiumdiisopropylamidlösung (LDA) wurde die verwendete 2,58 molare n-Butyllithium in THF durch eine 1,6 molare Lösung ersetzt.



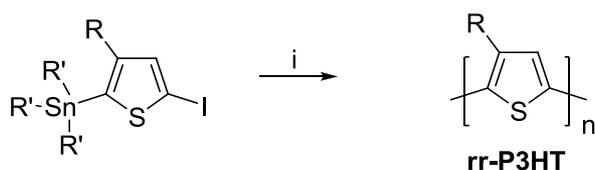
**Abbildung 40:** Versuch der Herstellung von Poly(4-hexylthiazol) aus 2-Brom-4-hexylthiazol, i: LDA, THF, -70 °C; ii: ZnCl<sub>2</sub>; iii: Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>; R= n-Hexyl; dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan.

Bei dieser Variante konnte ebenfalls keine Bildung von polymeren Produkten beobachtet werden. Auch eine Abwandlung der Bedingungen durch Variation des Ni(0)-Katalysators, der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit führte nicht zum Erfolg.

Bei der in diesem Kapitel besprochenen Reaktion und bei allen zuvor in den Kapiteln 2.4.1 bis 2.4.3 besprochenen Reaktionen erfolgt die Polykondensation über eine Kumada-Kupplung. Es scheint, dass die Transmetallierungsreaktionen zwar verlaufen, jedoch die Ausbeuten der Kumada-Kupplung nicht ausreichend hoch sind, um zu polymeren Produkten zu gelangen. Die Reaktivität der metallorganischen Thiazol-Derivate könnte dabei als Folge des in den Ring eingeführten Stickstoffes nicht ausreichend hoch sein. Alternativ könnte es sein, dass die gebildeten Magnesium- und Zinkorganylverbindungen nicht ausreichend stabil sind. Summarisch lässt sich feststellen, dass Polykondensationen unter Kumada-Bedingungen nicht für die Herstellung von Poly-Thiazolen geeignet sind. Somit müssen andere Kupplungsmethoden bzw. Katalysatoren untersucht werden.

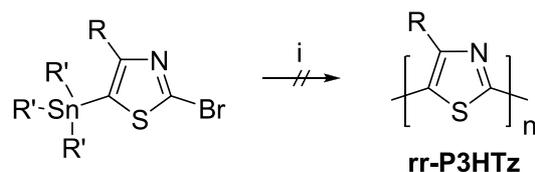
#### **2.4.5. Versuche zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Stille-Kupplung**

Eine weitere Methode zur Herstellung von regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) ist die palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion nach Stille<sup>[75, 104]</sup>. Die von Stille entwickelte Kreuzkupplungsreaktion wurde von Iraqi *et al.* für die Synthese von regioregulären Poly(3-alkylthiophen)en verwendet<sup>[105]</sup>. Bei der Polykondensationsreaktion konnte ein Anteil an HT-Verknüpfungen von mehr als 96 % bei einer mittleren Molmasse von ca. 7.400 g/mol erreicht werden. Als Ausgangsverbindung für die Herstellung von regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) haben Iraqi *et al.* ein 2-Iod-5-(tri-n-butylstannyl)-4-alkylthiophen (siehe Abbildung 41) verwendet, welches mit Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) als Katalysator zum Polymer umgesetzt wurde. Unter Verwendung von 2-Brom-5-(tri-n-butylstannyl)-4-alkylthiophen konnten Polymere mit vergleichbaren mittleren Molmassen aber höherem Anteil an HT-Verknüpfungen hergestellt werden<sup>[106]</sup>.



**Abbildung 41:** Herstellung von *rr*-PH3T mittels palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktion nach Stille; *i*: Katalysator:  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Lösungsmittel: Toluol; Rückfluss, 16 h,  $\text{R}=\text{Hexyl}$ ,  $\text{R}'=n\text{-Butyl}$ .

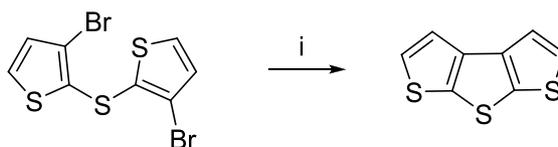
Zur Herstellung von regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) (*rr*-P4HTz) mittels palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktion nach Stille wurde 2-Brom-5-(tri-*n*-butylstannyl)-4-hexylthiazol verwendet. Die Reaktionsbedingungen von Iraqi *et al.* wurden genau eingehalten und als Lösungsmittel Toluol verwendet<sup>[105]</sup>. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnte jedoch kein Polymer gewonnen werden. Um die Reaktionsbedingungen anzupassen, wurde auch das 2-Brom-5-(trimethylstannyl)-4-hexylthiazol als Ausgangsverbindung verwendet. Trimethylstannylverbindungen sind aufgrund der geringeren sterischen Hinderung reaktiver als die Tributylstannylverbindungen, jedoch sind sie auch wesentlich giftiger und lassen sich, aufgrund der geringen Stabilität, meist nicht säulenchromatographisch aufreinigen. Auch mit der reaktiveren Trimethylstannylverbindung konnte keine Bildung eines Polymers beobachtet werden. Es ist dabei möglich, dass die Reaktivität der Monomere nicht ausreichend hoch ist, um zu einem hochmolekularen, polymeren Produkt zu gelangen. Da die Trimethylstannyl-Monomere nicht säulenchromatographisch aufgereinigt werden konnten, besteht auch die Möglichkeit, dass Verunreinigungen als „Endcapper“ fungieren und die Kettenlänge limitieren.



**Abbildung 42:** Versuch der Herstellung von *rr*-P4HTz mittels palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktion nach Stille; *i* = Katalysator:  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Lösungsmittel: Toluol; Rückfluss, 16 h, *R*=Hexyl, *R'*=Methyl und *n*-Butyl.

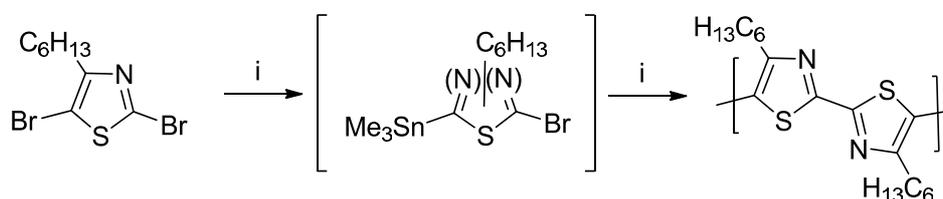
#### 2.4.6. Synthese von HH-TT-regioregulärem Poly(4-hexylthiazol) mittels Stille-Kelly-Reaktion

Bei der Stille-Kelly-Reaktion handelt es sich um eine palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Bisarylhalogeniden unter Zusatz von Hexaalkyldizinn-Reagenzien. Ein Vorteil gegenüber der herkömmlichen Stille-Reaktion (siehe Kapitel 2.4.5) ist, dass die vorherige Funktionalisierung der Monomere mit Stannyl-Gruppen nicht notwendig ist und somit eine aufwändige Aufreinigung der benötigten Stannylmonomere, die aufgrund der Instabilität der Stannylderivate nicht immer gelingt, vermieden werden kann. Die als Ausgangsverbindungen dienenden Dibromaryl-Derivate sind meist in ausreichend hoher Reinheit verfügbar. Bei der Stille-Kelly-Variante werden die benötigten Stannylderivate als Intermediate *in situ* gebildet. Die Stille-Kelly-Reaktion eignet sich unter anderem hervorragend für intramolekulare Kupplungen<sup>[107-109]</sup> (vergleiche Abbildung 43), aber auch für Polykondensationen<sup>[110]</sup>.



**Abbildung 43:** Stille-Kelly-Reaktion am Beispiel einer intramolekularen Ringschlussreaktion; Bedingungen: *i* =  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$ , Katalysator:  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Lösungsmittel: Toluol; Rückfluss, Ausbeute 75 %.

Da die Kupplung von Thiazol-Monomeren mittels herkömmlicher Stille-Reaktion nicht zum gewünschten Polymer geführt hat (siehe Kapitel 2.4.5), wobei die zu geringe Stabilität der Stannylderivate bzw. deren zu geringe Reinheit als mögliche Ursache in Betracht kommt, sollte nun eine Kupplung unter Stille-Kelly-Bedingungen versucht werden. Ausgangsverbindung ist dabei das 2,5-Dibrom-4-hexylthiazol, das mit äquimolaren Mengen an Hexamethyldizinn und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  als Katalysator in Toluol umgesetzt wird (siehe Abbildung 44).



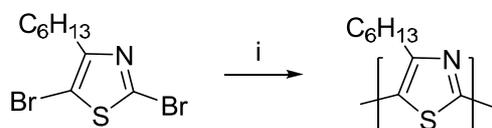
**Abbildung 44:** Herstellung von HH-TT-rr-P4HTz mittels palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktion nach Stille-Kelly; Bedingungen:  $i = \text{Me}_6\text{Sn}_2$ ,  $\text{LiCl}$ , Katalysator:  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , Lösungsmittel: Toluol; Rückfluss, 3d.

Nach einer Reaktionsdauer von drei Tagen unter Rückflussbedingungen, anschließender Aufbereitung und Extraktion des Rohproduktes mit Methanol, Hexan und Chloroform konnten in der Chloroform-Fraktion 28 mg (11 %) eines Polymeres mit einer Molmasse von  $M_n = 4.000$  g/mol und  $M_w = 5.700$  g/mol (Polydispersität: 1,4) erhalten werden. Die Molmassen wurden mittels analytischer GPC (PS-Eichung) ermittelt. Mit 167 g/mol für eine Wiederholungseinheit und einer zahlenmittleren Molmasse von 4.000 g/mol ergibt sich ein Polymerisationsgrad von ca. 24. Die Polymerlösung ist dabei dunkelrot gefärbt. Die weiteren Eigenschaften des hergestellten P4HTz werden nachfolgend in Kapitel 2.5 beschrieben.

### 2.4.7. Synthese von regioirregulärem Poly(hexylthiazol) mittels Yamamoto-Reaktion

Die 3,5-Dibromhexylthiazolmonomere sind auch geeignet, um mittels einer Yamamoto-Typ-Homokupplungsreaktion umgesetzt zu werden. Wie bereits vorher erwähnt, wurden erste, sehr wenig lösliche Poly(methylthiazol)e bereits von *Yamamoto et al.*<sup>[82]</sup> hergestellt und partiell charakterisiert. Wie zu erwarten, waren die von *Yamamoto et al.* hergestellten Poly(methylthiazol)e jedoch regioirreguläre Kupplungsprodukte.

Da die Methyl-Seitenkette nur sehr schwach solubilisierend wirkt, weisen die hergestellten Poly(methylthiazol)e eine sehr mäßige Löslichkeit (als „partially soluble“ beschrieben) in gängigen Lösungsmitteln (u. a. Toluol, Chloroform, Benzol, DMF) auf. Aufgrund des besseren Zugangs zu anderen 4-Alkylthiazol-Derivaten können nun auch regioirreguläre Poly(alkylthiazol)e mit längeren Alkylketten hergestellt werden, die besser löslich sein sollten. Obwohl bei der Polymerisation nach Yamamoto keine regioregulären Poly(4-alkylthiazol)e zu erwarten sind, eignen sich die irregulären Poly(alkylthiazol)e zu einem Vergleich mit dem mittels Stille-Kelly-Reaktion hergestellten Polymer (siehe Kapitel 2.4.6).



**Abbildung 45:** Herstellung von PHTz mittels nickel-katalysierter Homokupplungsreaktion nach Yamamoto; Bedingungen:  $i = 2,2'$ -Bipyridyl, Katalysator: 2,4 äquivalente Ni(COD)<sub>2</sub>, Lösungsmittel: THF; 80 °C im verschlossenen Gefäß, 7 Tage.

Ausgehend vom 2,5-Dibrom-4-hexylthiazol wurde Poly(hexylthiazol) nach Yamamoto hergestellt (siehe Abbildung 45). Nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung, anschließendem Ausfällen des Polymers in Methanol und anschließender Extraktion des Polymers mit

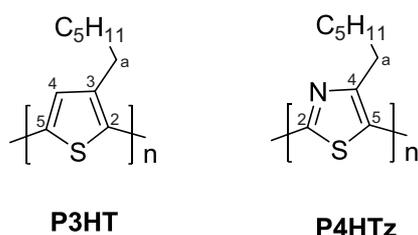
Methanol, Hexan und Chloroform konnte ein dunkelrotes Polymer mit einer Molmasse (Chloroformextrakt) von  $M_n = 5.600$  g/mol und einer Polydispersität von 3,7 erhalten werden (Ausbeute: 36 %).

Die weiteren Eigenschaften des hergestellten PHTz werden nachfolgend in Kapitel 2.5 beschrieben.

## 2.5. Charakterisierung von Poly(4-hexylthiazol)

### 2.5.1. NMR-Untersuchungen der Regioregularität

Anders als für Poly(3-alkylthiophen)e beschrieben<sup>[111-113]</sup>, erweist sich die Charakterisierung der Regioregularität mittels NMR-Spektroskopie als schwierig. Grund dafür ist das Wegfallen des aromatischen  $^1\text{H}$ - und eines  $^{13}\text{C}$ -Signals, das durch die Substitution einer CH-Gruppe (Abbildung 46; P3HT Kohlenstoff 4) durch ein Stickstoffatom hervorgerufen wird (vergleiche P3HT und P4HTz in Abbildung 46).

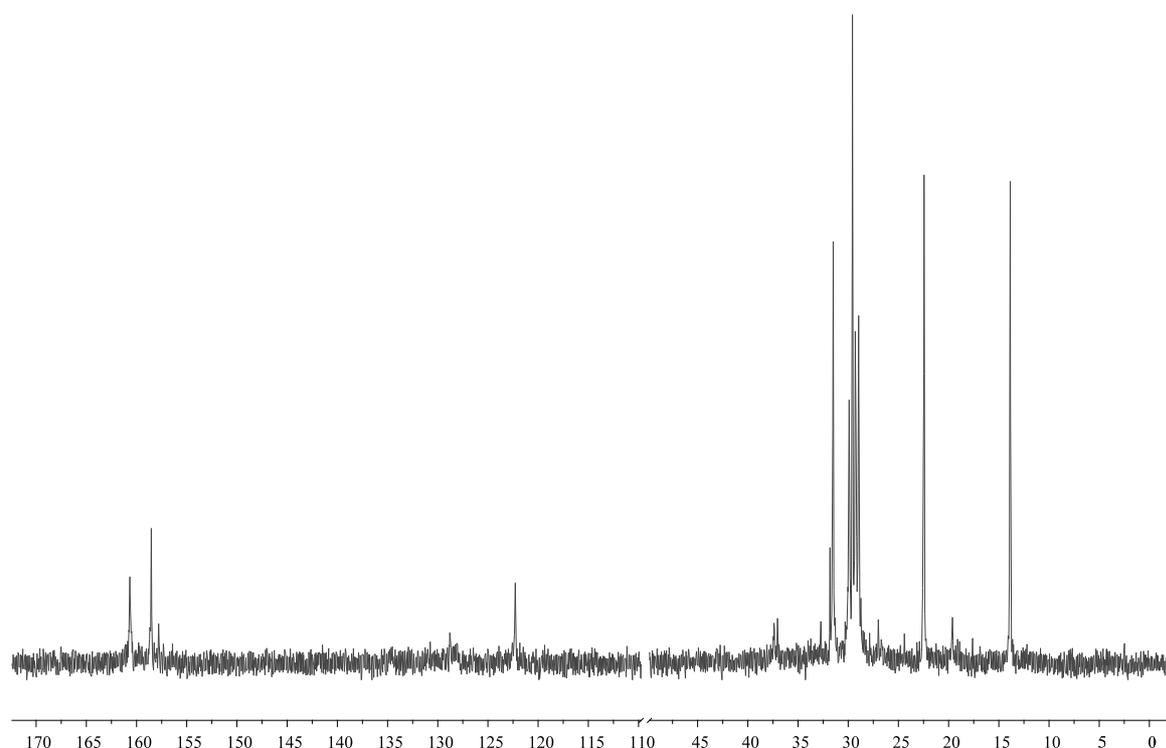


*Abbildung 46: P4HTz im Vergleich zu P3HT.*

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des mittels Stille-Kelly-Methode hergestellten Polythiazols können im aliphatischen Bereich fünf breite Signale beobachtet werden, während im mittels Yamamoto-Methode hergestellten Polythiazol drei der fünf breiten Signale eine Schulter aufweisen. Dies ist als Indiz für eine Regioirregularität des mittels Yamamoto-Methode hergestellten

Polythiazols zu werten und deutet auf eine hohe Ordnung des mittels Stille-Kelly-Methode hergestellten Polythiazols. Die alpha-ständige CH<sub>2</sub>-Gruppe der Hexyl-Seitenkette zeigt ein Signal bei 2,79 ppm, was auf das Vorliegen einer HH-TT-regioregulären Struktur hinweist<sup>[114]</sup>. Für Polythiazole mit einer reinen HT-Verknüpften regioeregulären Struktur ist ein Signal der alpha-ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppe bei ca. 3,19 ppm zu erwarten<sup>[114]</sup>.

Bedauerlicherweise war die Aufnahme aussagefähiger <sup>13</sup>C-NMR Spektren der mittels Yamamoto-Methode hergestellten Polymere nicht möglich. Unter Verwendung eines neuen 600MHz-NMR-Gerätes konnte für das mittels Stille-Kelly-Reaktion hergestellte P4HTz nachträglich ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Dabei werden lediglich drei aromatische Kohlenstoff-Signale hoher Intensität (122,2, 158,3 und 160,7 ppm) beobachtet und zwei Signale von geringer Intensität (vgl. Abbildung 47). Die Werte stimmen mit den von Pammer *et al.* nach Abschluss der experimentellen Arbeiten im Rahmen dieser Promotionsarbeit publizierten Werten für ein ähnlich substituiertes HH-TT-Polythiazol (125,2, 156,1 und 160,8 ppm für Poly-2,2'-(4,4'-disilyloxymethyl-5,5'-bithiazol) (PBTzTIP)<sup>[114]</sup>) gut überein. Somit kann geschlossen werden, dass das mittels Stille-Kelly-Reaktion hergestellte P4HTz eine hohe HH-TT-Regioregularität (>90 %) aufweist.



*Abbildung 47:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von P4HTz*

### 2.5.2. Optische Eigenschaften

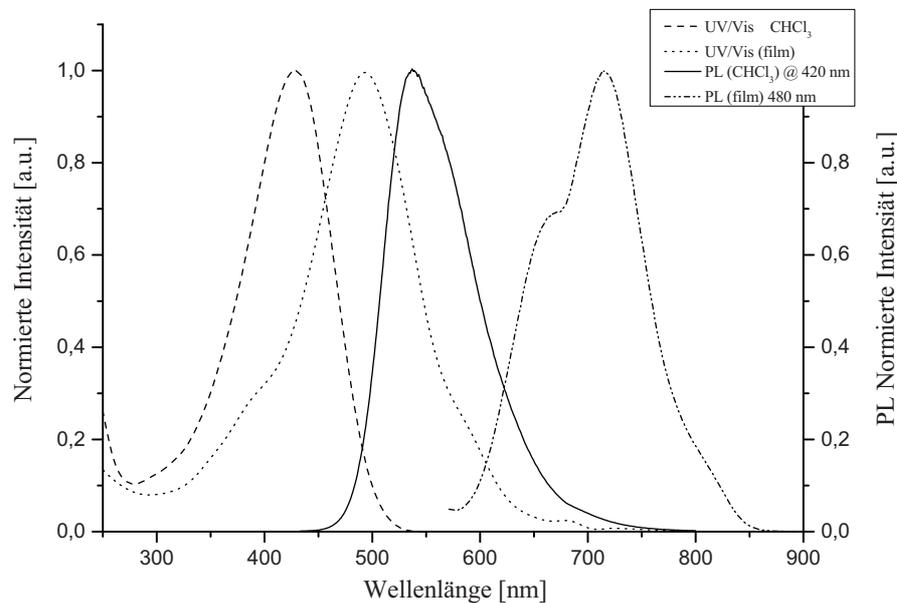
Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Poly(hexylthiazol)e wurden mittels UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie (PL) auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Diese Methoden erlauben die Untersuchung des Einflusses der Regioregularität für das mittels Stille-Kelly-Reaktion hergestellte HH-TT-regioreguläre P4HTz (vgl. Kapitel 2.4.6) sowie einen Vergleich der optischen Spektren von P4HTz und literaturbekanntem P3HT.

Das mittels Stille-Kelly-Reaktion hergestellte HH-TT-regioreguläre P4HTz weist ein Absorptionsmaximum von 428 nm in Chloroformlösung und 494 nm im Festkörper auf. Im Festkörper wird zusätzlich eine langwellige Schulter bei 586 nm (siehe Abbildung 48) beobachtet. Die langwelligeren Absorptionssignaturen sind ein Indiz dafür, dass P4HTz zu

geordneten Strukturen unter Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen packen kann. Langwellige Absorptionssignaturen sind auch für rr-P3HT im Festkörper zu beobachten<sup>[99]</sup>. Das mittels Yamamoto-Reaktion hergestellte ir-PHTz weist diese Bande nicht auf.

Das aus der Literatur bekannte Absorptionsmaximum von P3HT liegt im Festkörper bei 504 nm<sup>[99]</sup> und ist somit im Vergleich zu P4HTz um 10 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Jedoch ist für P3HT die langwellige Absorptionsschulter deutlich ausgeprägter. Beide Absorptionsmaxima liegen somit nah beieinander, jedoch muss bei diesem Vergleich bedacht werden, dass die optischen Eigenschaften stark molekulargewichtsabhängig sind. Ohne einen direkten Vergleich von Polymeren mit ähnlichen Molgrößen und Größenverteilungen lässt sich nicht zweifelsfrei klären, ob die Einführung der Stickstoffatome in das Ringsystem einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat. Unter Zuhilfenahme der de-Broglie-Gleichung (vgl. hierzu die Formel auf Seite 45) kann die Bandlücke des P4HTz aus dem Absorptionsspektrum abgeschätzt werden. Diese liegt beim durch STILLE-KELLY-Kupplung hergestellten HH-TT-rr-P4HTz bei ca. 2,2 eV, während die Bandlücke von P3HT bei 2,0 eV<sup>[115]</sup> liegt, wobei für P4HTz das relativ geringe Molekulargewicht zu berücksichtigen ist.

Das Fluoreszenzspektrum von HH-TT-rr-P4HTz im Festkörper zeigt zwei Banden bei 668 und 717 nm. In Chloroformlösung liegt das Emissionsmaximum bei 537nm.

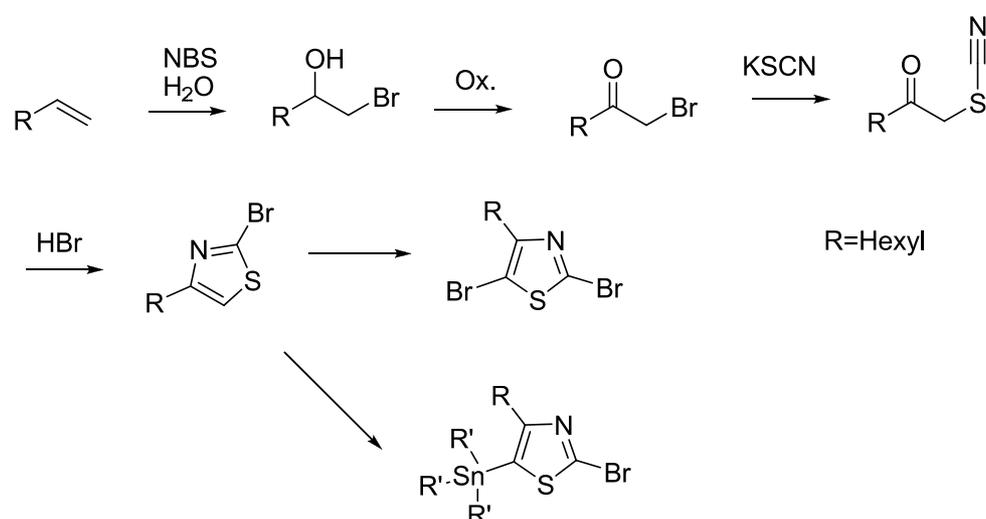


**Abbildung 48:** UV/Vis Absorptions- und Photolumineszenzspektren des mittels Stille-Kelly-Reaktion hergestellten Poly(4-hexylthiazol)s im Festkörper (gepunktete und Strich-Punkt Linien) in Chloroformlösung (gestrichelte und durchgezogene Linien) (Lösungsmittel: Chloroform)

## 2.6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Kapitels wurden Versuche zur Synthese von HH-TT-regioregulären und regioirregulären Poly(hexylthiazol)en beschrieben. Dabei wurde im ersten Teil auf die Monomersynthesen eingegangen. Der hier entwickelte Syntheseweg ermöglicht die einfache Herstellung von bisher schwer zugänglichen Thiazol-Monomeren und bildet daher eine gute Grundlage für die danach durchgeführten Polykondensationsexperimente zur Herstellung von regio regulären und regioirregulären Poly(alkylthiazol)en. Zur Monomersynthese wurde zunächst kommerziell erhältliches 1-Octen durch die Bromhydrinreaktion 1-Brom-2-octanol hergestellt und anschließend zum 1-Bromoctan-2-on oxidiert. Ausgehend vom 1 Bromoctan 2-on wurde anschließend das entsprechende Thiocyanat hergestellt, das dann durch Behandlung

mit Bromwasserstoff unter Ringschluss 4-Hexyl-2-bromthiazol bildet. 4-Hexyl-2-bromthiazol kann als Monomer direkt für erste Polykondensationsversuche verwendet werden. Alternativ kann es durch Bromierung in 4-Hexyl-2,5-dibromthiazol oder durch Stannylierung in 4-Hexyl-5-(trialkylstannyl)-2-bromthiazol überführt werden. Diese zwei weiteren Monomere können dann für Polykondensationsversuche verwendet werden. In der nachfolgenden Abbildung 49 sind die einzelnen Schritte noch einmal zusammengefasst.



**Abbildung 49:** Gesamtübersicht der Syntheseroute(n) zu den verwendeten Thiazolmonomeren.

Bei den an die Monomersynthese anschließenden Polykondensationsversuchen konnte gezeigt werden, dass die von der Poly(3-alkylthiohen) P3AT bekannten Synthesevarianten nicht ohne weiteres auf eine Polythiazolsynthese übertragbar sind. Ursache hierfür könnte eine zu geringe Stabilität der metallorganischen Intermediate sein.

Es konnte gezeigt werden, dass durch Kupplungsreaktionen unter Yamamoto-Bedingungen regioirreguläres Poly(hexylthiazol) PHTz und durch Kreuzkupplungsreaktion unter Stille-Kelly-Bedingungen HH-TT-regioreguläres Poly(4-hexylthiazol) erhalten werden kann, beide

jedoch mit relativ geringen Molekulargewichten  $M_n$  von 4.000 g/mol (P4HTz) bzw. 5.600 g/mol (PHTz).

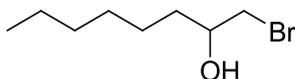
Bei der Charakterisierung der hergestellten Polymere konnte gezeigt werden, dass die HOMO/LUMO-Bandlücke von HH-TT-rr-P4HTz (ca. 2,2 eV) der Bandlücke von rr-P3HT (ca. 2,0 eV) ähnlich ist. Die von Salzner *et al.*<sup>[81]</sup> durchgeführten Berechnungen zur Bandlücke von P4HTz stimmen somit gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein.

Die hier entwickelte Route zur Monomersynthese sowie die ersten Erkenntnisse zur Polythiazolsynthese sind eine solide Basis für weitere Syntheseexperimente. Um die Reaktivität der Thiazolmonomere bei der Kupplungsreaktion zu erhöhen, könnte es hilfreich sein, anstelle der Brom-Derivate Iod-Derivate einzusetzen. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit von Polythiazolen im Vergleich zu entsprechenden Polythiophenen sollten Kupplungsexperimente mit Monomeren, die verlängerte Alkylgruppen (Octyl, Decyl, Dodecyl) enthalten, durchgeführt werden.

Nach dem Abschluss der experimentellen Arbeiten im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurden von F. Pammer *et al.*<sup>[116]</sup> neue Untersuchungen zu Polythiazolen vorgenommen und erste Ergebnisse im Januar 2014 publiziert. Die von F. Pammer *et al.*<sup>[116]</sup> hergestellten regioregulären Poly(4-alkylthiazole) wurden mittels Kumada-Kupplung mit *iso*-PrMgCl als Metallierungsreagenz hergestellt, wobei die Monomere so substituiert sind, dass ein im Vergleich zur P3HT-Synthese inverses Substitutionsmuster bezüglich der Grignard-Zwischenstufe ausgebildet wird. Die hergestellten Polymere zeigten ebenfalls eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die durch Zugabe von Trifluoressigsäure verbessert werden konnte.

## 2.7. Experimenteller Teil

### 2.7.1.1. 1-Bromooctan-2-ol



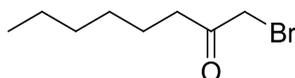
Zur Herstellung von 1-Bromooctan-2-ol wurde die Synthesevorschrift von Francis *et al.*<sup>[95]</sup> verwendet. Die Vorschrift wurde entsprechend abgewandelt (Einsatz von 1-Octanol anstelle von 1-Hexan). Eine Mischung aus 1-Octen (9,05 g, 80 mmol), Wasser (2,9 mL, 161 mmol) und DMSO (100 mL) wurde auf 10 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden langsam 29,0 g NBS (163 mmol) in kleinen Portionen hinzugegeben, sodass die Reaktionstemperatur nicht über 15 °C anstieg. Die Lösung wurde anschließend für eine Stunde bei ca. 10 °C und danach für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde dann auf eine 2 M wässrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (200 mL) gegossen und mit Diethylether (3×50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (3×50 mL), über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Man erhält ein leicht gelbliches Öl.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 3,83 – 3,69 (m, 1H), 3,53 (dd,  $J=10,3, 3,3$ , 1H), 3,37 (dd,  $J=10,3, 7,0$ , 1H), 2,10 (s, 1H), 1,62 – 1,19 (m, 10H), 0,88 (t,  $J=6,7$ , 3H).

MS:  $m/z$  (%) = 208/210 [M<sup>+</sup>].

### 2.7.1.2. 1-Bromooctan-2-on

#### Methode A<sup>[117, 118]</sup>



Vorgelegt wurden 125,5 g (0,6 mol) 1-Bromooctan-2-ol und 75,2 g (0,25 mol) Natriumdichromat in 45 mL Wasser. Dazu wird eine Mischung aus 87,4 g konz. Schwefelsäure und 25 mL Wasser zugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend für 16 Stunden gerührt und mit Diethylether gewaschen (3×50 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser (3×50 mL), NaHCO<sub>3</sub> (3×50 mL) und erneut mit Wasser (3×50 mL) extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit n-Hexan als Laufmittel gereinigt. Es konnten 60 g (28,9 mmol, 48 %) 1-Bromooctan-2-on als blassgelbes Öl gewonnen werden.

#### Methode B

In einem 2,5 L Dreihalskolben, der mit einem Thermometer, einem Tropftrichter und einem Gasauslass versehen war, wurden 239,4 g (1,87 mol) Octan-2-on vorgelegt und 1L Methanol hinzugegeben. In einem Eis/Salz-Bad wurde die Lösung unter ständigen Rühren auf -5 bis 0 °C abgekühlt. Mittels Tropftrichter wurden 298,0 g (1,87 mol, ca. 96 mL) Brom hinzugegetropft. Die Lösung wurde dabei ständig gerührt und die Temperatur wurde bei maximal 10 °C gehalten. Nach Zugabe des Broms wurde die Lösung noch weitere 60 Minuten gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt (54 % 1-Bromooctan-2-on, 27 % 3-Bromooctan-2-on, 19 % Edukt; ermittelt mittels GC-MS) wurde

mehrfach bei 0,05 mbar durch eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 78,70 g (0,38 mol, 20 % Ausbeute) eines leicht gelben Öles.

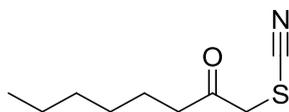
Siedepunkt 83-86 °C bei 0,05 mbar,  $n_{20}^D = 1,4630$

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 3,84 (s, 2 H), 2,60 (t,  $J=7,38$  Hz, 2 H), 1,53 - 1,60 (qt,  $J=7,12$  Hz, 2 H), 1,22 - 1,29 (m, 6 H), 0,84 (t,  $J=7,12$  Hz, 3 H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 202,0, 39,7, 34,2, 31,4, 28,6, 23,7, 22,3, 13,8

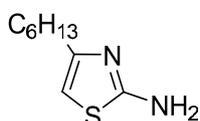
GC-MS: 207/209 [M<sup>+</sup>], 129 [I].

### 2.7.1.3. 1-Thiocyanatooctan-2-on<sup>[91, 96, 97]</sup>



53,55 g (259 mmol) 1-Brom-2-octanon in 60 mL Ethanol wurden mit 30,15 g (1,2 äq.) Kaliumthiocyanat (KSCN) versetzt und 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 50 mL Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert (3x50 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (3 x 50mL), über  $\text{MgSO}_3$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung für die Herstellung von 2-Brom-4-hexylthiazol verwendet.

### 2.7.1.4. 2-Amino-4-*n*-hexylthiazol

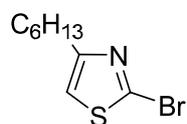


1-Bromooctan-2-on (53,86 g, 355 mmol) und Thioharnstoff (19,43 g, 255 mmol) wurden in einem 250-mL-Rundkolben vorgelegt und unter ständigem Rühren in 100 mL Methanol gelöst. Die Lösung färbte sich dabei gelb. Die Mischung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und das braune Rohrprodukt wurde mit Chloroform aufgenommen und dreimal mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde danach aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 19 % (8,8 g; 48 mmol) als farblose Kristalle.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 0,85 (t,  $J=7,00$  Hz, 3 H) 1,23 - 1,34 (m, 6 H) 1,59 - 1,68 (m,  $J=7,50, 7,50, 7,50, 7,50$  Hz, 2 H) 2,54 (t,  $J=7,63$  Hz, 2 H) 6,06 (s, 1 H) 8,82 (s, 2 H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 13,9 , 22,4, 27,6, 28,5, 28,5, 31,3, 100,5, 141,6, 170,1.

LR-MS:  $m/z$  (%) = 184,9 [ $\text{M}^+$ ].

**2.7.1.5. 2-Brom-4-*n*-hexylthiazol****Methode A**<sup>[91, 96, 97]</sup>

20 g (107,9 mmol) 1-Thiocyanatooctan-2-on wurden in 200 mL Dichlormethan gelöst. Unter ständigem Rühren wurde HCl-Gas durch die Lösung geleitet bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist (DC-Kontrolle). Anschließend wurde die Lösung für weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Sämtliche Feststoffe wurden abfiltriert, die Dichlormethanphase wurde anschließend mit NaHCO<sub>3</sub> (3×50 mL) und Wasser (3×50 mL) gewaschen, über MgSO<sub>3</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit n-Hexan/Etylacetat (2 %) als Laufmittel gereinigt. Es konnten 21 g (85 mmol, 79 %) 2-Brom-4-hexylthiazol als farbloses Öl gewonnen werden.

**Methode B**

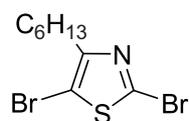
500 mg (2,71 mmol) 2-Amino-4-hexylthiazol, 0,4 mL (2,9 mmol) Isoamylnitrit, 647 mg (2,9 mmol) Kupfer(II)bromid und 40 mL Acetonitril wurden in einem 100-mL-Rundkolben vorgelegt und 30 Minuten bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Hexan + 2 % Ethylacetat) gereinigt. Man erhält 250 mg (1 mmol; Ausbeute 37 %) des Produktes als farbloses Öl.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 6,81 (s, 1H), 2,73 (t, 2H), 1,74 – 1,58 (m, 2H), 1,41 – 1,16 (m, 6H), 0,88 (t, *J*=6,9, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158,4, 134,8, 116,4 (CH), 31,7, 31,6, 28,9, 28,8, 22,5, 14,01 (CH<sub>3</sub>).

MS:  $m/z$  (%) = 247/249 [M].

### 2.7.1.6. 2,5-Dibrom-4-*n*-hexylthiazol



#### Methode A

7,4 g (30 mmol) 2-Brom-4-*n*-hexylthiazol und 5,5 g (31 mmol) NBS wurden in einem 500-mL-Kolben vorgelegt und in 250 mL DMF gelöst. Die Reaktion wurde lichtgeschützt für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf Eis (ca. 200 g) gegossen und mit Dichlormethan (3×50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Hexan + 2 % Ethylacetat) gereinigt. Man erhält 8,1 mg (25 mmol, Ausbeute 83 %) des Produktes als farbloses Öl.

#### Methode B (vergleiche auch die Herstellung von 2-Brom-4-*n*-hexylthiazol)

500 mg (2,71 mmol) 2-Amino-4-*n*-hexylthiazol, 0,4 mL (2,9 mmol) Isoamylnitrit, 647 mg (2,9 mmol) Kupfer(II)bromid und 40 mL Acetonitril wurden in einem 100 mL Rundkolben vorgelegt und 30 Minuten bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt

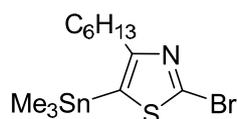
säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Hexan + 2 % Ethylacetat ) gereinigt. Man erhält 250 mg (0,76 mmol, Ausbeute 29 %) des Produktes als farbloses Öl.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 2,73 (t, 2H), 1,67 (dq, 2H,  $J=7,63$ ,  $J=7,46$ ), 1,26 – 1,37 (m, 6H), 0,90 (t, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 156,8, 134,1, 105,4, 31,5, 29,5, 28,8, 28,6, 22,5, 14,0.

MS:  $m/z$  (%) = 325,5 (54), 239,5 (51), 327,5 [M].

#### 2.7.1.7. 2-Brom-5-(tri-methylstannyl)-4-hexylthiazol



In einen 100-mL-Schlenkkolben wurden 0,73 g (7,3 mmol) Diisopropylamin und 50 mL THF vorgelegt und in einem Trockeneis/Ethanol-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wurden 4,5 mL einer 1,6 M n-BuLi Lösung in Hexan hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend erneut auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Mittels einer Spritze wurden anschließend 1,5 g (6 mmol) 2-Brom-4-*n*-hexylthiazol zu der Lösung gegeben. Die Lösung wurde 30 Minuten bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, dann 20 Minuten bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend erneut auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wurden 1,57 g (7,9 mmol) Chlortrimethylstannan hinzugegeben. Die Lösung wurde 50 Minuten bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde mit 20 mL Diethylether verdünnt und danach je dreimal mit je 20 mL gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und 20 mL Wasser gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über

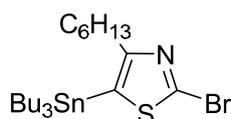
Magnesiumsulfat getrocknet und über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und man erhielt das Produkt als gelbliche Flüssigkeit (Ausbeute: 99 %, 2,42 g).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 2,69 (t, 2H), 1,65 - 1,73 (m, 2H), 1,29 – 1,40 (m, 6H), 0,91 (t, 4H), 0,42 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 164,4, 138,7, 128,5, 33,7, 31,6, 30,8, 29,2, 22,5, 14,0, -7,8.

MS:  $m/z$  (%) = 410,97 [M].

#### 2.7.1.8. 2-Brom-5-(tri-butylstannyl)-4-hexylthiazol



In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 0,73 g (7,3 mmol) Diisopropylamin und 50 mL THF vorgelegt und in einem Trockeneis/Ethanol-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wurden 4,5 mL einer 1,6 M n-BuLi Lösung in Hexan hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend erneut auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Mittels einer Spritze wurden dann 1,5 g (6 mmol) 2-Brom-4-*n*-hexylthiazol zu der Lösung getropft. Die Lösung wurde 30 Minuten bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, dann 20 Minuten bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend erneut auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Danach wurden 2,57 g (7,9 mmol) Chlortributylstannan hinzugegeben. Die Lösung wurde 50 Minuten bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde mit 20 mL Diethylether verdünnt und anschließend je dreimal mit je 20 mL gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und 20 mL Wasser gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und

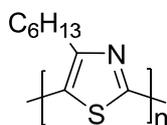
das Produkt wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (10 % Wasser) mit Hexan als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wurde als gelbliche Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 87 %, 2,82 g).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 2,73 – 2,62 (m, 2H), 1,74 – 1,68 (m, 2H), 1,51 – 1,63 (m, 6H), 1,31 – 1,40 (m, 12H), 1,08 – 1,21 (m, 6H), 0,89 – 0,94 (m, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 164,4, 138,8, 127,9, 34,0, 31,7, 29,0, 28,9, 27,4, 22,6, 14,0, 13,6, 11,2.

MS:  $m/z$  (%) = 537,22 [M].

### 2.7.1.9. Poly(4-hexylthiazol) (McCullough)



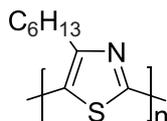
Die Reaktion wurde analog zu der von McCullough für P3HT beschriebenen Vorschrift durchgeführt.<sup>[99]</sup>

In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 2,11 mL (15 mmol) Diisopropylamin und 75 mL THF vorgelegt. Anschließend wurden 9,4 mL (15 mmol) einer 1,6 M *n*-BuLi Lösung in Hexan hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf -40 °C abgekühlt, 40 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf -78 °C abgekühlt. 2-Brom-4-*n*-hexylthiazol (3,7 g, 15 mmol) wurde dann zu der Lösung hinzugegeben. Danach wurde die Lösung auf -40 °C erwärmt und 40 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf -60 °C abgekühlt,  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (3,87g, 15 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 20

Minuten gerührt. Die Lösung wurde anschließend langsam auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und für weitere 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Lösung langsam auf  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden  $0,48\text{ mol } \%$   $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  (39 mg,  $0,072\text{ mmol}$ ) hinzugegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 18 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Ca. 2 mL der Lösung wurden zur Reaktionskontrolle abgenommen und mit 2 mL Wasser versetzt. Dazu wurde die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die organische Phase mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Die verbleibende Reaktionslösung wurde eingengt und in kaltes Methanol ( $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ausgefällt. Nach Zugabe der halben Menge der Reaktionslösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Nun wurde die methanolische Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und die Reaktionslösung weiter eingetroppt. Auch aus der sauren Lösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden.

Bei einem weiteren Versuch wurde zwölf Stunden nach Zugabe des Katalysators noch einmal die gleiche Menge Katalysator zugegeben. Unter Variation der Katalysatormenge ( $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ) wurden  $0,2/ 0,7/ 1,0/ 1,5/ 2,0/ 10$  und  $20\text{ mol } \%$  des Katalysators verwendet. In einem Versuch wurde die Polykondensation in der Siedehitze durchgeführt, in einem anderen Versuch im Mikrowellenreaktor. Zur Variation des Katalysators wurde auch  $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$  verwendet. Keine dieser Varianten führten zu einem polymeren Produkt.

### 2.7.1.10. Poly(4-hexylthiazol) (GRIM)

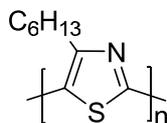


Die Reaktion wurde analog zu der von McCullough für P3HT beschriebenen Vorschrift durchgeführt.<sup>[79]</sup>

2-Brom-4-*n*-hexylthiazol (0,77g, 3,12 mmol) wurde in einem 100-mL-Dreihalskolben vorgelegt und in 18 mL THF gelöst. Methylmagnesiumbromid (3,15 mL, 1,0 M Lösung in Butylether) wurde hinzugegeben und die Lösung für 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt und Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (16,9 mg) hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend für zwei weitere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Ca. 1 mL der Lösung wurden zur Reaktionskontrolle abgenommen und mit 1 mL Wasser versetzt. Dazu wurde die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die organische Phase mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Die verbleibende Reaktionslösung wurde eingengt und in kaltes Methanol (-18 °C) ausgefällt. Nach Zugabe der halben Menge der Reaktionslösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Nun wurde die methanolische Mischung mit etwas Salzsäure versetzt und die Reaktionslösung weiter eingetroppt. Auch aus der sauren Lösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden.

Bei den Versuchen betrug die Reaktionszeit 12, 24 oder 48 Stunden bei Raumtemperatur. In einem weiteren Versuch wurde die Reaktionslösung unter Rückfluss 24 Stunden erhitzt. Als Katalysatormenge wurden 0,2/ 0,7/ 1,0/ 1,5/ 2,0/ 10 und 20 mol % des Katalysators Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> verwendet. Die Reaktion wurde auch im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Zur Variation des Katalysators wurde auch Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> verwendet. Keine der Varianten führte zur Bildung von polymeren Produkten.

### 2.7.1.11. Poly(4-hexylthiazol) (Rieke)



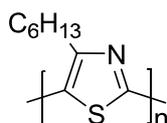
Die Reaktion wurde analog zu der von Rieke für P3HT beschriebenen Vorschrift durchgeführt.<sup>[78]</sup>

2,5-Dibrom-4-*n*-hexylthiazol (3,27 g, 10,0 mmol) in 20 mL THF wurden mittels einer Kanüle zu einer frisch hergestellten, auf -78 °C abgekühlten Suspension von Rieke-Zink (Zn\*)<sup>[78]</sup> (11,0 mmol in 40 mL THF) gegeben. Die Mischung wurde für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend langsam auf 0 °C erwärmt. 0,2 mol% Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (11 mg, 0,02 mmol) in 20 mL THF wurden mittels einer Kanüle hinzugegeben. Die Lösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ca. 1 mL der Lösung wurden zur Reaktionskontrolle abgenommen und mit 1 mL Wasser versetzt. Dazu wurde die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die organische Phase mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Die verbleibende Reaktionslösung wurde eingengt und in kaltes Methanol (-18 °C) ausgefällt. Nach Zugabe der halben Menge der Reaktionslösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Nun wurde die methanolische Mischung mit etwas Salzsäure versetzt und die Reaktionslösung weiter eingetroppt. Auch aus der sauren Lösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden.

In einem nächsten Versuch wurde statt der frisch hergestellten Zn\*-Lösung eine von Rieke Inc. vertriebene Zn\*-Lösung verwendet. Die Reaktionszeit wurde zwischen 12, 24 und 48 Stunden bei Raumtemperatur variiert, in einem Versuch wurde unter Rückflussbedingungen gearbeitet. Als Katalysatormengen wurden 0,5/ 0,7/ 1,0/ 1,5/ 2,0/ 10 und 20 mol% des Katalysators

(Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) verwendet. Gleichfalls wurden Ansätze im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Zur Variation des Katalysators wurde teilweise auch Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> verwendet. Keiner der Kondensationsversuche führte zu einer Bildung von polymeren Produkten.

### 2.7.1.12. Poly(4-hexylthiazol) (ZnCl<sub>2</sub>)



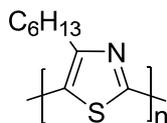
Die Reaktion wurde analog zu der von Liu für P3HT beschriebenen Vorschrift durchgeführt.<sup>[74]</sup>

In einem 100-mL-Schlenkkolben wurden 1,4 mL (10 mmol) Diisopropylamin und 50 mL THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 6 mL (9,5 mmol) einer 1,6 M *n*-BuLi Lösung in Hexan hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, fünf Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend erneut auf -78 °C abgekühlt. 2-Brom-4-*n*-hexylthiazol (2,48 g, 10 mmol) wurde zu der Lösung hinzugegeben und anschließend für 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Wasserfreies Zinkchlorid (1,43 g, 10,5 mmol) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 60 Minuten gerührt. Die Lösung wurde anschließend langsam auf 0 °C erwärmt. Bei 0 °C wurden 0,6 mol % Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (35 mg, 0,06 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für vier Stunden gerührt. Ca. 2 mL der Lösung wurden zur Reaktionskontrolle abgenommen und mit 2 mL Wasser versetzt. Dazu wurde die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die organische Phase wurde mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Die verbleibende Reaktionslösung wurde eingengt und in kaltes Methanol (bei -18 °C) getropft. Nach Zugabe der halben Menge der Reaktionslösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Nun wurde die methanolische

Mischung mit etwas Salzsäure versetzt und die Reaktionslösung wurde weiter eingetrofft. Auch aus der sauren Lösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden.

In einem zusätzlichen Versuch wurde zwölf Stunden nach Zugabe des Katalysators (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) zusätzlich noch einmal die gleiche Menge Katalysator zugegeben. Als Katalysatormenge wurden 0,2/ 0,8/ 1,0/ 1,5/ 2,0/ 10 und 20 mol % des Katalysators eingesetzt. Weiterhin wurde ein Ansatz in der Siedehitze, ein anderer im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Zur Variation des Katalysators wurde teilweise auch Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> verwendet. Keiner der durchgeführten Polykondensationsansätze führte zur Bildung von polymeren Produkten.

### 2.7.1.13. Poly(4-hexylthiazol) (Stille)



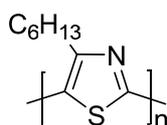
Die Reaktion wurde analog zu der von Iraqi<sup>[105]</sup> für P3HT beschriebenen Vorschrift durchgeführt.

2-Brom-5-(tributylstannyl)-4-*n*-hexylthiazol (2,83 g, 5,14 mmol) wurden in einem 100-mL-Schlenkkolben vorgelegt und in 50 mL entgastem THF gelöst. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (178 mg, 0,154 mmol, 3 mol%) wurden hinzugegeben. Der mit einem Rückflusskühler bestückte Schlenkkolben wurde anschließend für zwölf Stunden unter Rückfluss gerührt. Ca. 2 mL der Lösung wurden zur Reaktionskontrolle abgenommen und mit 2 mL Wasser versetzt. Dazu wurde die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die organische Phase mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Die verbleibende Reaktionslösung wurde eingengt und in kaltes Methanol (bei -18 °C) ausgefällt. Nach Zugabe der halben Menge der Reaktionslösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Nun wurde die methanolische

Mischung mit etwas Salzsäure versetzt und die Reaktionslösung weiter eingetroppt. Auch aus der sauren Lösung konnte kein Niederschlag beobachtet werden.

Alternativ zu der oben beschriebenen Vorschrift wurde auch 2-Brom-5-(trimethylstannyl)-4-hexylthiazol als Monomer verwendet und die Reaktionszeit auch auf bis zu sechs Tage ausgedehnt. Ein weiterer Versuch wurde im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Keines der Experimente führte zu einer Bildung von polymeren Produkten.

#### 2.7.1.14. Poly(4-hexylthiazol) (Stille-Kelly)



500 mg (1,53 mmol) 2,5-Dibrom-4-*n*-hexylthiazol, 501 mg (1,53 mmol) Hexamethyldizinn, 211 mg (300  $\mu$ mol) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 143 mg (3,37 mmol) LiCl und 30 mL Toluol (über Natrium getrocknet, frisch destilliert) wurden unter Argon vereint und drei Tage bei 110 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Die Lösung wurde anschließend dreimal mit einer gesättigten EDTA-Lösung extrahiert und vom Lösungsmittel befreit. Danach wurde das Rohprodukt in etwas Chloroform aufgenommen und in kaltes, HCl-saures Methanol eingetroppt. Das so erhaltene Rohpolymer wurde nacheinander je für einen Tag mit Methanol, Hexan und Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die einzelnen Extrakte wurden erneut vom Lösungsmittel befreit und wieder in kaltes, HCl-saures Methanol eingetroppt. Man erhält 76 mg Hexanfraktion (29 %) und 28 mg Chloroformfraktion (10 %) als tiefrot-gefärbtes Reaktionsprodukt.

<sup>1</sup>H NMR CHCl<sub>3</sub>-Fr. (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2,79 (bs, 2H), 1,80 (bs, 6H), 1,31 (bs, 2H), 0,92 (bs, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\text{CHCl}_3$ -Fr. (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 160,7, 158,5, 122,3, 31,5, 29,8, 29,6, 29,3, 22,4, 13,9$ .

GPC Hex-Fr. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 2.000$  g/mol,  $M_w = 2.500$  g/mol, PD = 1,2.

GPC  $\text{CHCl}_3$ -Fr. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 4.000$  g/mol,  $M_w = 5.700$  g/mol, PD = 1,4.

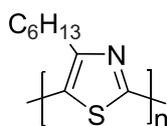
UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 428$  nm

UV/Vis(Film):  $\lambda_{\text{max}} = 390$  nm (s), 493 nm, 581nm (s)

PL @ 420 nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 538$  nm

PL @ 480 nm (Film):  $\lambda_{\text{max}} = 670$  nm (s), 714 nm, 801 nm (s)

### 2.7.1.15. Poly(hexylthiazol) (Yamamoto)



2,5-Dibrom-4-*n*-hexylthiophen (3,27g, 10,0 mmol), 2,2'-Bipyridyl (20,0 mmol) und 2,4 Ni(COD)<sub>2</sub> (24,0 mmol) wurden in einen 100-mL-Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurden 50 mL THF und 0,5 mL COD hinzugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde zum Lichtausschluss mit Aluminiumfolie umwickelt und für sieben Tage bei 80 °C im verschlossenen Gefäß gerührt. Anschließend wurde die Lösung in Chloroform aufgenommen und nacheinander mit 2 M Salzsäure, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ges. Na<sub>2</sub>-EDTA-Lösung

gewaschen. Die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in kaltes Methanol gefällt und anschließend nacheinander je 24 Stunden mit Methanol, Hexan und Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die einzelnen Extrakte wurden erneut vom Lösungsmittel befreit und wieder in kaltes, HCL-saures Methanol gefällt. Man erhält 609 mg Chloroformfraktion (36 %) regioirreguläres Poly(hexylthiazol) von roter Färbung.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 4,37 (bs, 0,6 H), 4,01 (bs, 0,9 H), 3,22 – 2,85 (m, 2 H), 2,85 – 2,31 (m, 6 H), 2,16 (bs, 3 H).

GPC  $\text{CHCl}_3$ -Fr. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n$  = 5.600 g/mol,  $M_w$  = 20.700 g/mol, PD = 3,7.

UV/Vis(Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  = 433 nm

UV/Vis(Film):  $\lambda_{\text{max}}$  = 467 nm

PL @ 433 nm (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  = 555 nm



### **3. Isotaktisches Poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren)**

#### **3.1. Erklärung**

In dieser Erklärung möchte ich meinen Anteil an der wissenschaftlichen Arbeit zum Kapitel „Isotaktisches Poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren)“, welches Teil dieser Dissertation ist, näher erläutern. Die Arbeiten wurden gemeinsam mit Herrn Nils Koenen durchgeführt, beide Bearbeiter hatten gleiche Anteile bei der Bearbeitung des Themas.

Die zweidimensionalen Weitwinkel-Röntgenstreuungsmessungen (2D-WAXS) einschließlich der Auswertung der Ergebnisse wurden von Wojtec Pisula (MPI für Polymerforschung, Mainz) durchgeführt.

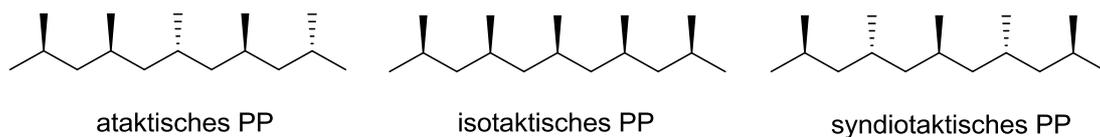
Resultate aus diesem gemeinsamen Projekt von Nils Koenen und mir wurden bereits veröffentlicht:

Kudla, C. J.; Koenen, N.; Pisula, W.; Scherf, U. *Macromolecules* 2009, 42, (10), 3483-3488.<sup>[119]</sup>

#### **3.2. Einleitung und Motivation**

Bei der Herstellung von neuartigen Polymeren stehen dem Polymerchemiker viele verschiedene Möglichkeiten offen, um die resultierenden Eigenschaften des Polymers zu

variieren. In den vorherigen Kapiteln wurde bereits an einigen Beispielen erörtert, wie die Wahl der verwendeten Monomere ausschlaggebend für die Eigenschaften des resultierenden Polymers ist. Natürlich ist diese Aussage nicht überraschend. Aber schon kleine Unterschiede in der Struktur der Monomere (vgl. z. B. Kapitel 1 dieser Arbeit) können die Eigenschaften der resultierenden Polymere erheblich verändern. Neben der Wahl der Monomere wirken sich auch weitere Faktoren auf die Eigenschaften der hergestellten Polymere aus. So spielt z. B. das Molekulargewicht der Polymere eine entscheidende Rolle und, wie bereits in Kapitel 2 diskutiert, besitzt auch die Anordnung der Monomereinheiten (Regiochemie) großen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymere. Neben der in Kapitel 2 diskutierten Regiochemie (Regioregularität) kann auch die Stereochemie (Stereoregularität) die Eigenschaften von Polymeren signifikant beeinflussen. Als Stereoregularität (oder auch Taktizität) bezeichnet man die relative Anordnung von benachbarten chiralen Zentren (Stereozentren) in einem Polymerstrang. Insbesondere Polypropylen ist heute der Klassiker zur Demonstration der Stereoregularität. In Abbildung 50 sind ataktisches, isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen dargestellt. Die bei der Polymerisation von Propylen entstehenden chiralen Zentren, d.h. die räumliche Anordnung der Methylseitenketten ist dabei der entscheidende Faktor. Während bei ataktischem Polypropylen die Anordnung der Seitenkette rein zufällig ist, sind die Methylgruppen bei isotaktischem Polypropylen alle auf derselben Seite und beim syndiotaktischen alternierend auf unterschiedlichen Seiten des Polymerstrangs angeordnet.



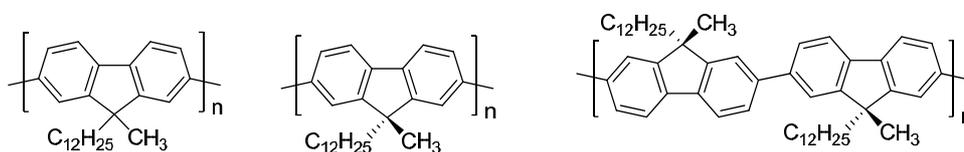
**Abbildung 50:** *Ataktisches, isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen (PP).*

Die Auswirkungen der Stereoregularität auf die Eigenschaften sind enorm. Je regulärer die Anordnung der Seitenketten ist, desto höher ist die Kristallinität im resultierenden Polymer. Während ataktisches Polypropylen amorph ist, weist syndiotaktisches Polypropylen eine Kristallinität von ca. 50 % und isotaktisches Polypropylen eine Kristallinität von ca. 55 % auf. Der Grad der Kristallinität wiederum wirkt sich u. a. auf die Härte, Sprödigkeit, Formbeständigkeit und den Schmelz- bzw. Erweichungspunkt aus. So ist ataktisches Polypropylen bei Raumtemperatur weich, klebrig und kautschukartig, während isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen hart und elastisch ist<sup>[120]</sup>.

Erst die Entwicklung von stereospezifischen Metallkomplex-Katalysatoren hat die großtechnische Verwendung von Polypropylen ermöglicht. Katalysatoren wie Ziegler-Natta-Systeme<sup>[121]</sup> oder spezielle Metallocen-Katalysatoren ermöglichen heute die gezielte Synthese von isotaktischen oder syndiotaktischen Polyolefinen<sup>[122-124]</sup>.

Stereoreguläre,  $\pi$ -konjugierte Polymere sind bisher zumeist als Makromoleküle mit chiralen Seitengruppen (z. B. chiralen Alkyl- oder Alkoxy-Seitenketten)<sup>[125-132]</sup> bzw. mit axial oder planar chiralen Strukturbausteinen der Hauptkette (z. B. Binaphthyl- oder Cyclophan-Einheiten)<sup>[133-137]</sup> bekannt. Jedoch existieren für  $\pi$ -konjugierte Polymere mit unsymmetrisch angeordneten „*out-of-plane*“-Substituenten der planaren,  $\pi$ -konjugierten Wiederholungseinheiten, wie in unsymmetrisch substituierten Poly(9,9-dialkylfluoren)en, auch die entsprechenden stereoregulären, iso- bzw. syndiotaktischen Stereoisomere. Wie bereits oben für Polyolefine ausführlich beschrieben, ist auch bei  $\pi$ -konjugierten Polymeren zu erwarten, dass eine unterschiedliche Taktizität der Polymere zu signifikant unterschiedlichen Packungseigenschaften im Festkörper führt, was wiederum zu unterschiedlichen thermischen, mechanischen, aber auch elektronischen Eigenschaften führen sollte.

Die Herstellung derartiger stereoregulärer  $\pi$ -konjugierter Polymere verlangt aber bisher nicht bekannte, neuartige synthetische Ansätze. Im Rahmen dieser Arbeit war es somit das Ziel, eine praktikable Syntheseroute für unsymmetrisch substituierte, isotaktische Poly(9,9-dialkylfluoren)e zu entwickeln. Dabei wurde als erstes Ausführungsbeispiel Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) PF1-12 mit zwei sehr verschieden langen 9-Alkylsubstituenten gewählt. Abbildung 51 zeigt als Vergleich die chemischen Strukturen der Wiederholungseinheiten von ataktischem, isotaktischem und syndiotaktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) **PF1-12**.



**Abbildung 51:** Chemische Struktur von ataktischem (links), isotaktischem (Mitte) und syndiotaktischem (rechts) Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) **PF1-12**.

Neben der im Fokus stehenden Syntheseentwicklung war es auch Ziel dieser Arbeit, einen ersten Vergleich der Festkörpereigenschaften von ataktischem und isotaktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) mit vergleichbarem Molekulargewicht anzustellen.

### 3.3. Synthese von isotaktischem und ataktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren)

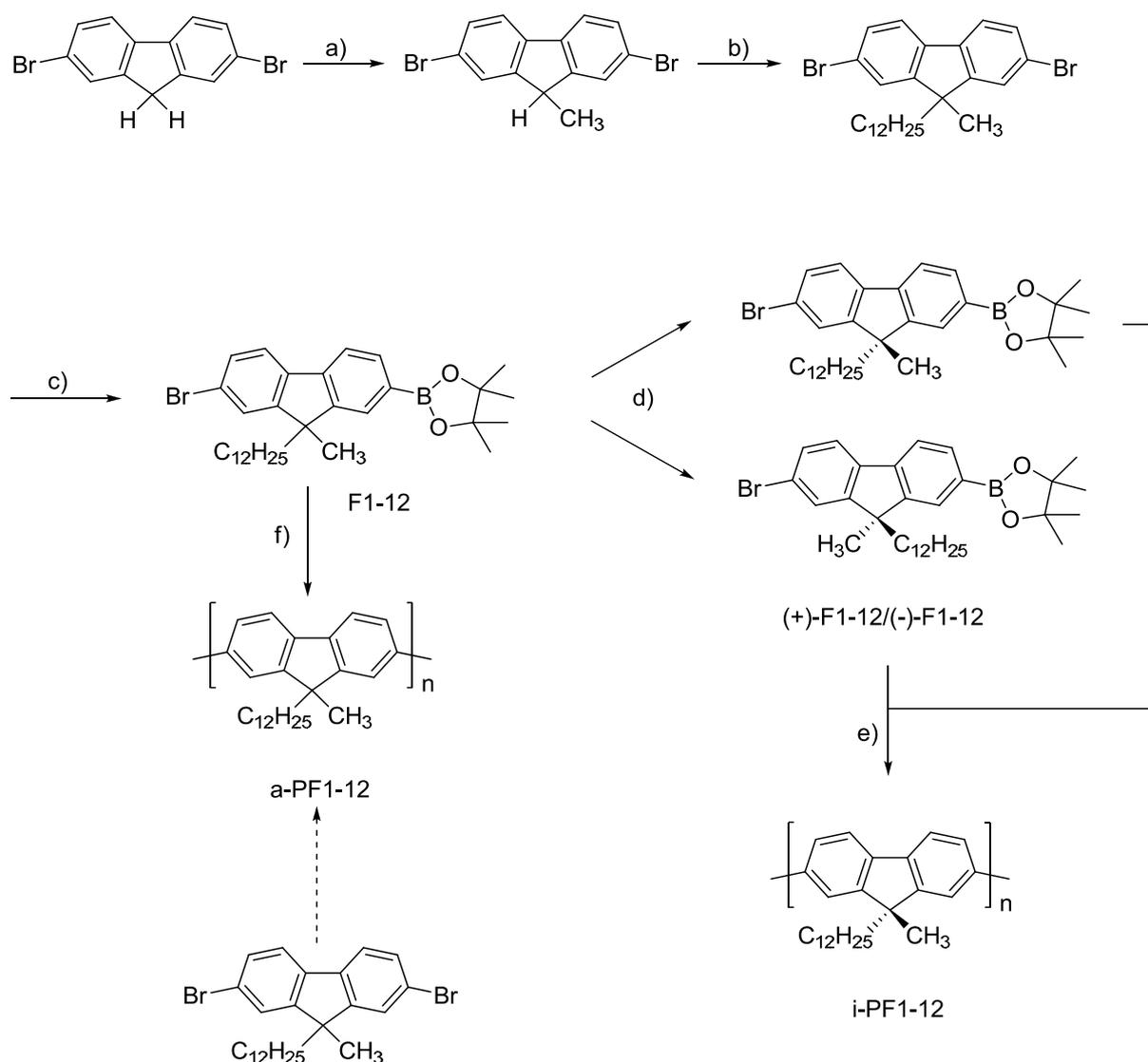
Zur Herstellung von isotaktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (**i-PF1-12**) sind die Standard-Aryl-Aryl-Kupplungsrouten (z. B. Yamamoto-<sup>[138, 139]</sup> oder Suzuki-Typ-Kupplungen <sup>[140-142]</sup>) ausgehend von AA- bzw. AA/BB-Typ-Monomeren nicht anwendbar. Diese führen zu ataktischen Polyfluorenen. Für die Herstellung von isotaktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) **i-PF1-12** soll daher ein chirales AB-Typ-Monomer hergestellt und

anschließend gekuppelt werden. In unserer hier vorgestellten Synthesemethode wird ein chirales 2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren-7-boronat-Monomer verwendet, das den gerichteten, stereoregulären Einbau der 9-Dodecyl-9-methylfluoren-2,7-diyl-Wiederholungseinheiten in die Polymerkette gestattet. Die Herstellung des chiralen 2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren-7-boronat-Monomeres ist in Abbildung 52 (s. S. 135) dargestellt.

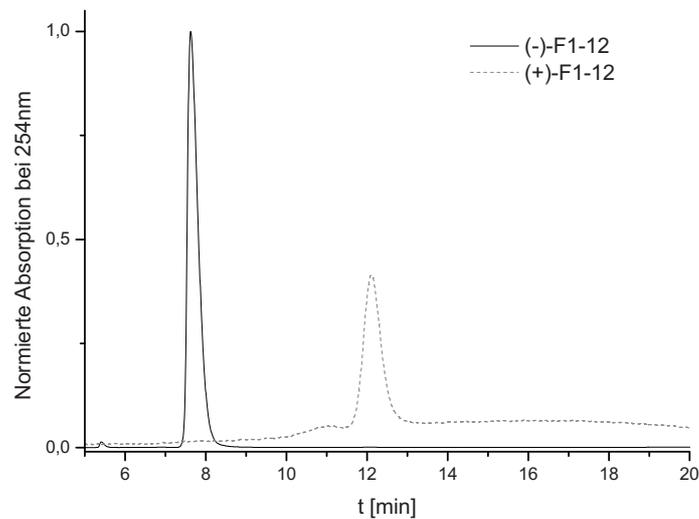
Ausgehend von 2,7-Dibromfluoren wird in Schritt a) eine Methylgruppe am Brückenkopf (9-Position) der Fluoreneinheit eingeführt. Dazu wird das Fluoren mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium deprotoniert. Nach Zugabe von Methyljodid wird das 2,7-Dibrom-9-methylfluoren als weißer Feststoff erhalten. Anschließend wird in Schritt b) die zweite Alkylgruppe eingeführt. Dazu wird das 2,7-Dibrom-9-methylfluoren mit Kaliumhydroxid in DMSO deprotoniert und anschließend mit Dodecylbromid versetzt. Die Methode zum Alkylieren von Fluoren mit Kaliumhydroxid/DMSO ist bereits gut aus der Literatur bekannt, wird jedoch in der Regel verwendet, um zwei identische Alkylgruppen einzuführen. Das so hergestellte 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren besitzt durch seine C<sub>2</sub>-Symmetrie noch keine Chiralität. Anschließend wird das hergestellte 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren monolithiert und durch Reaktion mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in das entsprechende racemische Arylboronat (2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren-7-pinakolatoboronat **F1-12**) umgewandelt. Chirale 9,9-disubstituierte Fluorene sind bisher nur in wenigen Beispielen beschrieben. Eines davon sind verschiedene 9-Methyl-9-alkyl-fluoren-2-carbonsäuren (Alkyl: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl), die enantiomerenrein über die entsprechenden diastereomeren Chinchonidin- oder Brucin-Salze erhalten wurden.<sup>[143]</sup>

Der Schlüsselschritt in der Synthese von **i-PF1-12** ist nun eine säulenchromatographische Enantiomeren-Trennung von Monomer **F1-12** über eine präparative *Chiracell-OD*-Säule mit

2-Propanol/*n*-Hexan (0,1:99,9; v/v) als Laufmittel. Die Verwendung der enantiomerenreinen AB-Typ-Monomere [(**R**)-**F1-12** bzw. (**S**)-**F1-12** in einer Reinheit von jeweils >99 % ee; vgl. Abbildung 53] und die anschließende Suzuki-Typ-Kreuzkupplung, durchgeführt als mikrowellenunterstützte Polymersynthese, liefert das Zielpolymer: isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (**i-PF1-12**).<sup>[144-146]</sup> Das zum Vergleich benötigte ataktische Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (**a-PF1-12**) lässt sich sowohl durch entsprechende Suzuki-Typ-Kreuzkupplung aus racemischem **F1-12** oder auch durch Yamamoto-Typ-Homokupplung aus 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren herstellen (vgl. Abbildung 50, Schritt f) bzw. gestrichelter Reaktionspfeil).



**Abbildung 52:** Synthese von ataktischem (links) und isotaktischem (rechts) Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) **a-PF1-12** und **i-PF1-12**; der Schlüsselschritt in der Synthese von **i-PF1-12** ist die chromatographische Enantiomertrennung von Monomer **F1-12** (Schritt **d**) und die Verwendung enantiomerenreiner AB-Typ-Monomere in der anschließenden Suzuki-Typ-Kreuzkupplung (Schritt **e**). Reaktions- und Trennbedingungen: a) 1,08 Äqu. *n*-Butyl-Li/CH<sub>3</sub>I in THF; b) KOH/C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br in DMSO; c) 1,31 Äqu. *n*-Butyl-Li/[C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in THF; d) präparative HPLC; Säule: Chiracel OD; Laufmittel: 2-Propanol/*n*-Hexan (0,1:99,9; v/v); e) und f) 0,05 mol% PdCl<sub>2</sub>[PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>/KOH in THF



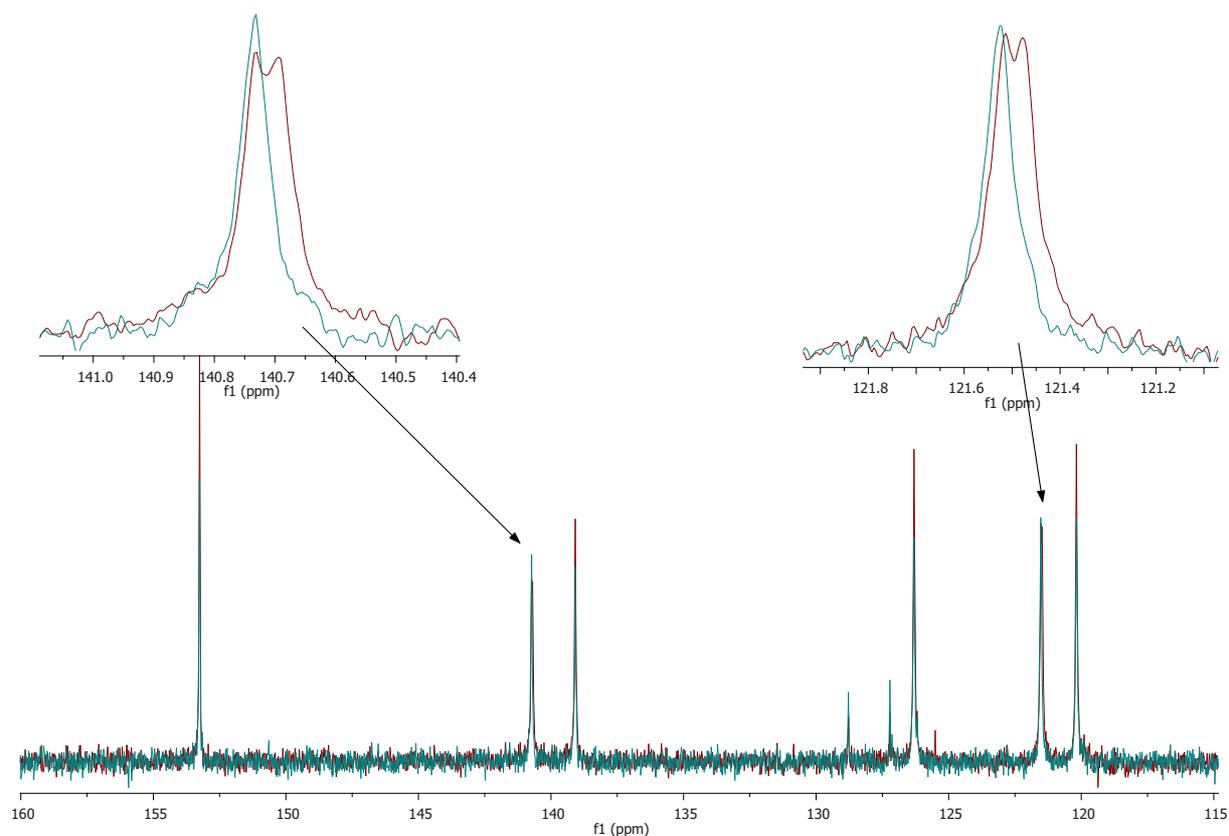
**Abbildung 53:** HPLC-Elugramme der enantiomerenreinen Monomere (+)-F1-12 bzw. (-)-F1-12 nach dem Trennungsschritt d); Säule: Chiracell OD; Laufmittel: 2-Propanol/n-Hexan 0,1 : 99,9.

Um auszuschließen, dass Unterschiede zwischen den hergestellten Polymeren **i-PF1-12** bzw. **a-PF1-12** auf unterschiedliche Molekulargewichte zurückzuführen sind, wurden die hergestellten Polymere mittels präparativer GPC fraktioniert. Dazu wurden die Polymere unter identischen Bedingungen aufgetrennt und jeweils Fraktionen mit nahezu identischer Retentionszeit verwendet. Auf diese Weise konnten zudem Polymere mit geringer Polydispersität erhalten werden. Die Molekulargewichte der auf diese Weise hergestellten und aufbereiteten Polymere **i-PF1-12** bzw. **a-PF1-12** betragen  $M_n/M_w$  14.000/ 22.400 (PDI: 1,6) bzw.  $M_n/M_w$  15.000/25.500/ (PDI: 1,7), ermittelt mittels analytischer GPC (PS-Eichung). Die weiteren Eigenschaften der hergestellten Polymere werden nachfolgend untersucht.

### 3.4. Charakterisierung und Vergleich der Eigenschaften von isotaktischem und ataktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren)

#### 3.4.1. NMR-Untersuchungen

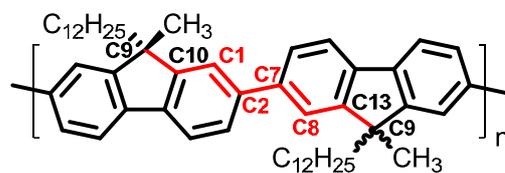
Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **i-PF1-12** bzw. **a-PF1-12** sind nahezu identisch. Durch das Vorliegen von isomeren Dyaden im ataktischen **a-PF1-12** erscheinen aber zwei der sechs aromatischen Kohlenstoffe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als Signalpaare, während die äquivalenten aromatischen Kohlenstoffe des isotaktischen **i-PF1-12** aus einem einzigen Signal bestehen. Diese Paarbildung tritt bei einem tertiären  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$  mit einer chemischen Verschiebung von 121,5 und einem quartären  $\text{C}_{\text{ar}}$  mit 140,7 ppm auf. Vergleiche hierzu die Abbildung 54.



**Abbildung 54:** Ausschnitt (160-115 ppm) von zwei übereinandergelegten  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren von isotaktischem und ataktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren).

bei den Signalen mit schwacher Intensität bei ca. 127 und 129 ppm handelt es sich um Endgruppen. Bei den oberen Spektren handelt es sich um Ausschnitte der Signale bei ca. 121 und 140 ppm.

In Übereinstimmung mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Poly(9,9-dialkylfluoren)en<sup>[147]</sup> werden diese Signale den vier mittleren Kohlenstoffen der kürzesten Verbindung zwischen jeweils zwei dialkylierten C9-Stereozentren (C10-C1-C2-C7-C8-C13, siehe Abbildung 55) zugeordnet (C1/8 als tertiäre, C2/7 als quartäre Kohlenstoffe).



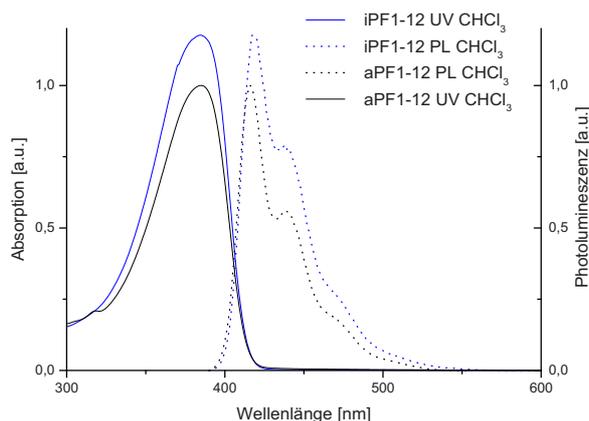
**Abbildung 55:** Nummerierung der aromatischen Kohlenstoffe der kürzesten Verbindung zwischen zwei Stereozentren von **PF1-12** (**C1/8** und **C2/7** liegen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **a-PF1-12** jeweils als 1:1-Paar vor).

Die Paarbildung der Signale kann durch die Taktizität des Polymers erklärt werden. Das **i-PF1-12** weist eine hohe Regularität auf und jede Monomereinheit besitzt benachbarte Monomereinheiten mit identischer Ausrichtung der Alkylgruppen. Die Regularität des **a-PF1-12** hingegen ist willkürlich und die einzelnen Monomereinheiten sind entweder mit Monomeren gleicher oder entgegengesetzter Alkylgruppenausrichtung benachbart. Dies führt zu einer Doppelung des Signals. Durch die Abwesenheit von Signalpaaren im **i-PF1-12** kann auf eine hohe Isotaktizität geschlossen werden. Signale, die isomere Triaden, Tetraden etc. zugeordnet werden, wurden aufgrund des großen Abstands der Stereozentren nicht beobachtet.

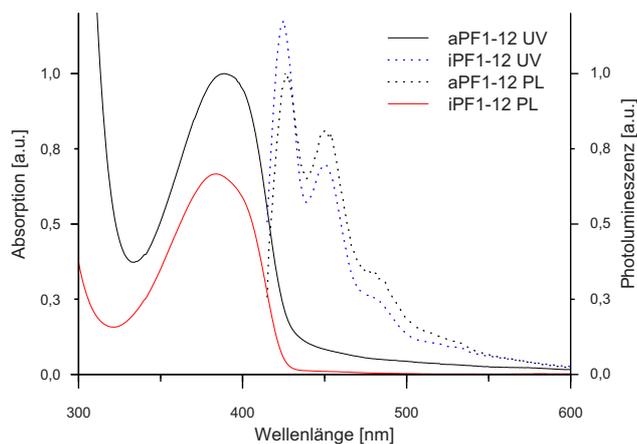
### 3.4.2. Optische Eigenschaften

Die UV-Vis- und Photolumineszenz (PL)-Spektren von **a-PF1-12** und **i-PF1-12** in verdünnter Lösung (Chloroform) sind nahezu identisch und entsprechen denen anderer, literatur-bekannter Poly(9,9-dialkylfluorene) mit einem langwelligen Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max,abs}}$  bei ca. 384 nm und einem 0-0 Emissionsübergang  $\lambda_{\text{max,em}}$  bei 416 nm (siehe Abbildung 56; zum Vergleich: Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] **PF2/6** - Absorption:  $\lambda_{\text{max,abs}} = 383$  nm, PL:  $\lambda_{\text{max,em}} = 415$  nm). Beim Übergang in den Festkörper (Abbildung 57, Filmspektren) verschiebt sich die langwellige Absorptionskante bathochrom von ca. 15 nm und das 0-0-Emissionsmaximum um einen Betrag  $\Delta\lambda$  von ca. 10 nm, ohne dass für **a-PF1-12** und **i-PF1-12** signifikante Unterschiede

zu beobachten sind. Der ausgeprägtere, langwellige Ausläufer des Absorptionsspektrums für den **a-PF1-12**-Film (Abbildung 57) deutet auf eine höhere Inhomogenität im Vergleich zum **i-PF1-12**-Film hin (siehe nächster Absatz zum Auftreten nematisch flüssigkristalliner Phasen).



**Abbildung 56:** UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektren (PL) von *a*-PF1-12 und *i*-PF1-12 in verdünnter Chloroformlösung.



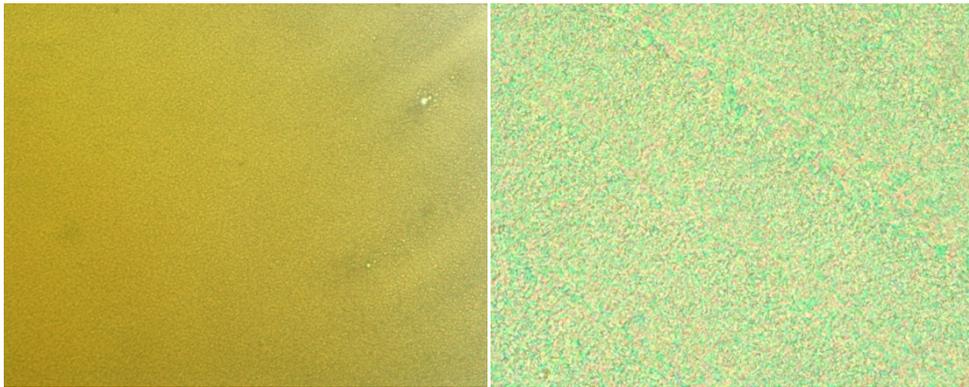
**Abbildung 57:** UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektren(PL) von *a*-PF1-12 und *i*-PF1-12 im Festkörper (Film).

Das Auftreten einer sogenannten  $\beta$ -Phase mit ihrer charakteristischen, langwelligeren Absorptionssignatur (zusätzliche scharfe Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max,abs}} = 438 \text{ nm}$ ) als Indikator

einer fast vollständig planaren Rückgrat-Struktur, wie für Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) **PF8** (oder **PFO**)<sup>[148-150]</sup> und ebenfalls für Poly(9,9-di-*n*-nonylfluoren) **PF9** ausführlich beschrieben, wird bei **a-PF1-12** bzw. **i-PF1-12** jedoch nicht beobachtet. Poly(9,9-di-*n*-decylfluoren) **PF10** zeigt dagegen, wie auch das verzweigt-kettig substituierte **PF2/6**, keine signifikanten Änderungen der optischen Spektren beim Übergang in den aggregierten Zustand.

### 3.4.3. Untersuchungen des thermischen Verhaltens

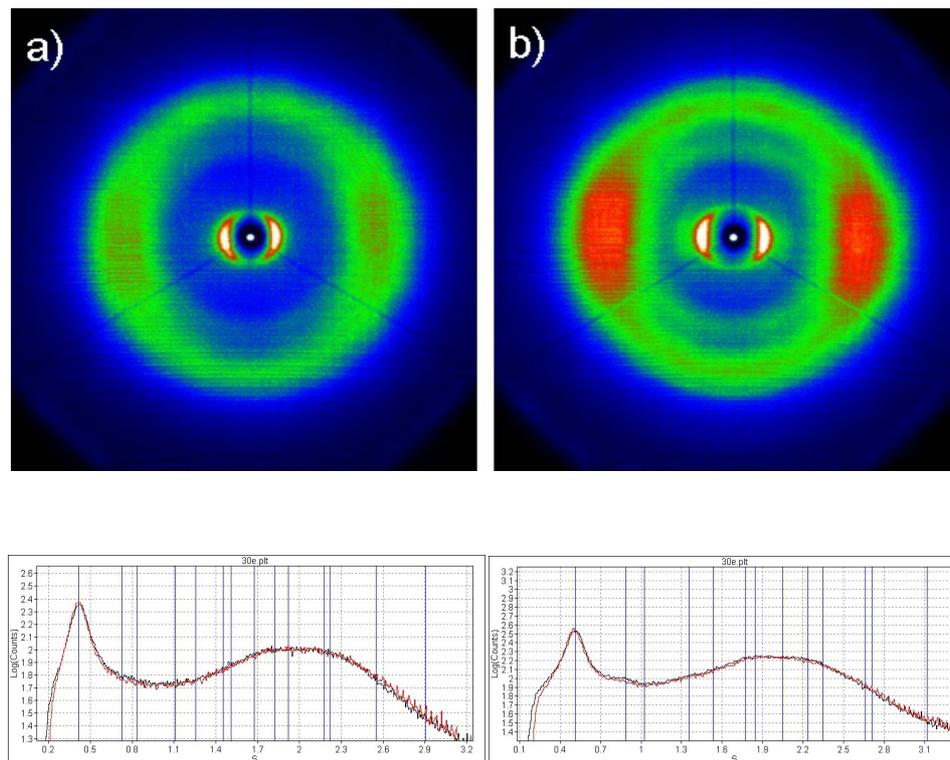
Die thermischen Eigenschaften von **a-PF1-12** bzw. **i-PF1-12** sind überraschenderweise komplett verschieden. Das ataktische **a-PF1-12** zeigt die für verschiedene Poly(9,9-dialkylfluoren)e mit zwei identischen Alkylsubstituenten sehr gut untersuchte Bildung einer nematisch flüssigkristallinen Mesophase (Differentialthermoanalyse DSC: Temperaturmaximum des breiten Übergansbereiches  $T_{\text{cryst}} \rightarrow T_{\text{LC}}$  bzw.  $T_{\text{LC}} \rightarrow T_{\text{cryst}}$ : 155-160 °C) mit charakteristischen Fadentexturen (Schlierentexturen) im Polarisationsmikroskop unter gekreuzter Polarisation (siehe Abbildung 58, rechts).<sup>[138, 139, 147]</sup> Für **i-PF1-12** ist dagegen keine Bildung von flüssigkristallinen Mesophasen im Temperaturbereich bis 300 °C nachweisbar. Für beide Polymere wurde kein Schmelz- bzw. Klärpunkt (Isotropisierung) unterhalb der bei ca. 350 °C beginnenden Zersetzung beobachtet.



**Abbildung 58:** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von dünnen **i-PF1-12-** (links) und **a-PF1-12-Filmen** (rechts) bei 210 °C.

#### 3.4.4. Röntgenstreuung

Die Organisation von **a-PF1-12** und **i-PF1-12** im Festkörper wurde mittels zweidimensionaler Weitwinkel-Röntgenstreuung (2D-WAXS) von extrudierten Faserproben untersucht. Abbildung 59 zeigt die charakteristischen Streumuster für beide **PF1-12**-Isomere mit relativ breiten Reflexen, was für beide Polymere eine relative geringe Festkörperordnung nahelegt. Die Reflexe in der Äquatorialebene der Streudiagramme werden dabei der Kette-zu-Kette-Periode bei einer makroskopischen Ausrichtung der Polymerhauptketten in Faserrichtung zugeordnet. Äquatoriale Reflexe höherer Ordnung für **i-PF1-12** deuten auf eine weit bessere Packung des isotaktischen im Vergleich zum ataktischen Stereoisomer hin.



**Abbildung 59:** 2D-WAXS-Aufnahmen von a) ataktischem und b) isotaktischem **PF1-12** (aufgenommen bei 30 °C). Schärfere und strukturiertere Reflexe sind für das ataktische **PF1-12** zu erkennen. Sie Spektren wurden bei 30 °C aufgenommen.

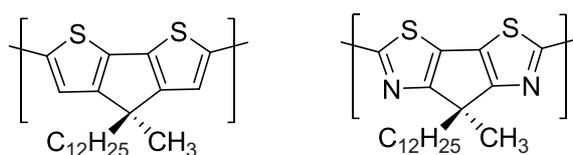
Die Reflexe korrelieren mit einer hexagonalen Anordnung der Polymerketten untereinander mit einer Interkettendistanz von 2,26 nm. Das Streumuster von **a-PF1-12** weist keine Reflexe höherer Ordnung auf. Bei Annahme einer ebenfalls hexagonalen Kettenpackung resultiert ein größerer Kettenabstand von 2,76 nm. Der signifikant größere Kettenabstand in **a-PF1-12** im Vergleich zu **i-PF1-12** zeigt den ausgeprägten Einfluss der stereoregulären, isotaktischen Seitenkettenanordnung auf die Packung im Festkörper, was insbesondere in einer höheren Packungsdichte für **i-PF1-10** resultiert. Im Vergleich zu den Werten für **a-PF1-12/i-PF1-12** zeigt das gut untersuchte Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] **PF2/6** mit seinen kürzeren 2-Ethylhexyl-Seitenketten einen hexagonalen Packungsparameter von 1,65 nm<sup>[151]</sup>. Diese ersten Resultate zur Festkörperstruktur von **a-PF1-12/i-PF1-12** unterstützen den eingangs erwarteten signifikanten Unterschied im Packungsverhalten von ataktischem und isotaktischem **PF1-12**.

### 3.5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Synthese von isotaktischem Poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren) beschrieben. Als Alkylketten dienten dabei Methyl- und Dodecylketten, zwei von der Länge grundlegend verschiedene Alkylketten. Die hier entwickelte Syntheseroute bietet in Zukunft die Möglichkeit, weitere isotaktische Poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren)e herzustellen. Schlüsselschritte der vorgestellten Methode sind die Herstellung von AB-Typ-Monomeren und deren enantioselektive Auftrennung mittels präparativer HPLC. Mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die auf diese Weise hergestellten isotaktischen Polymere eine hohe Isotaktizität aufweisen.

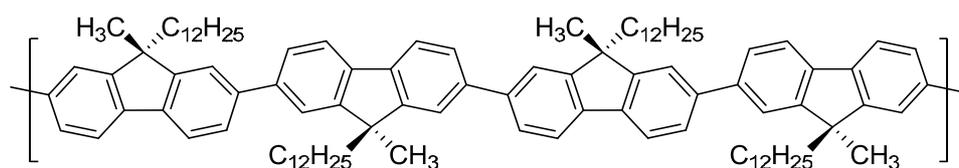
Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Unterschiede in der räumlichen Struktur einen signifikanten Einfluss auf die Festkörpereigenschaften der hergestellten Polymere haben. So konnte mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden, dass die isotaktischen Polymere eine weit höhere Ordnung im Festkörper besitzen. Thermische Untersuchungen haben gezeigt, dass auch die Bildung von flüssigkristallinen Phasen von der Taktizität beeinflusst wird.

Mit dieser Arbeit wurden Grundlagen für die Synthese von taktischen stereoregulären  $\pi$ -konjugierten Polymeren gelegt, Dieses interessante Forschungsgebiet kann und wird in Zukunft ausgebaut werden. Zum einen lässt sich die Synthese möglicherweise vereinfachen, z. B. bei Verwendung der in Kapitel 2 dieser Arbeit vorgestellten neuen Synthesemethode zum Einführen von zwei unterschiedlichen Alkylgruppen durch Wittig-Reaktion von Diarylketonen und anschließender, reduktiver Einführung einer zweiten Alkylgruppe. Zum anderen sind weitere neue Monomere bzgl. des Diarylkerns unter Kombination der Substituenten an der Brückenposition denkbar. In Abbildung 60 sind exemplarisch zwei von vielen interessanten Zielstrukturen abgebildet.

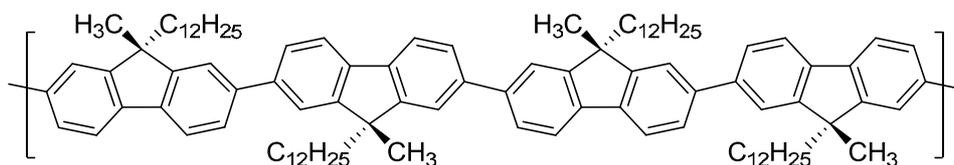


**Abbildung 60:** Beispiele für weitere isotaktische konjugierte Polymere.

Neben der Synthese von isotaktischen Poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren)en ist auch die Synthese von syndiotaktischen Poly(9-alkyl<sub>1</sub>-9-alkyl<sub>2</sub>fluoren)en denkbar. Dazu müssten zunächst “syndiotaktische“ Fluorendimere hergestellt und entsprechend funktionalisiert werden. Die resultierenden Diastereomere könnten anschließend aufgetrennt und entsprechend zu syndiotaktischen und isotaktischen Polyfluorenen umgesetzt werden. Aufgrund der trans-Abfolge der 9,9-disubstituierten Methylenebrücken in der Polymerkette würden in syndiotaktischen Polyfluoren alle „großen“ Alkylsubstituenten (z. B. Dodecyl) auf einer Seite der Ebene des  $\pi$ -konjugierten Systems des Polymerrückgrates angeordnet sein. Das sollte zu einem nochmals verbesserten Packungsverhalten führen (siehe Abbildung 61).



isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) i-PF1-12



syndiotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) s-PF1-12

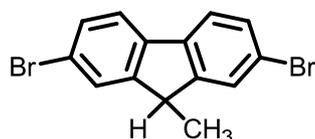
**Abbildung 61:** Vergleich von isotaktischem und syndiotaktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren).

Neben den bisher durchgeführten Untersuchungen stehen noch Experimente aus, die die Auswirkungen der Taktizität auf die elektronischen Eigenschaften erforschen.

### 3.6. Experimenteller Teil

#### 3.6.1. Monomersynthese

##### 3.6.1.1. 2,7-Dibrom-9-methylfluoren<sup>[152]</sup>



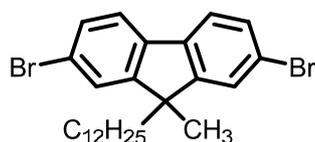
In einem 250-mL-Schlenkkolben wurden 9,5 g (29,7 mmol) 2,7-Dibromfluoren vorgelegt. Der Kolben wurde mit einem Magnetrührer beladen, mit einem Septum verschlossen und mit Argon gespült. 50 mL trockenes THF wurden mittels einer Spritze hinzugegeben und das Startmaterial wurde gelöst. Die Mischung wurde in einem Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und 20 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan wurden mit einer Spritze hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 20 Minuten gerührt, bevor 4,6 g (32,1 mmol) Methyljodid hinzugegeben wurden. Die Lösung wurde anschließend für weitere zwei Stunden gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Das Septum wurde entfernt und 50 mL Wasser wurden vorsichtig zu der Lösung gegeben. Anschließend wurde das Gemisch mit 250 mL Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Wasser ( $3 \times 50\text{ mL}$ ) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel entfernt und man erhielt das rohe monoalkylierte Produkt. Nach anschließender Kristallisation aus *n*-Hexan erhielt man das gewünschte reine Produkt als farblosen Feststoff. Ausbeute: 5,9 g, 17,5 mmol, 59 %.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta = 7,55$  (bs, 2H), 7,51 (d,  $J = 8,14$  Hz, 2H), 7,42 (dd,  $J = 8,14$  Hz,  $J = 1,52$  Hz, 2H), 3,84 (q,  $J = 7,46$  Hz, 1H), 1,42 (d,  $J = 7,63$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150,9$ , 138,8, 130,6, 127,8, 121,6, 121,5, 42,8, 18,2.

HR-MS:  $m/z$  (%) = 334,91 (47) [ $\text{M}^+$ ,  $^{79}\text{Br} + ^{79}\text{Br}$ ], 336,91 (100) [ $\text{M}^+$ ,  $^{79}\text{Br} + ^{81}\text{Br}$ ], 338,91 (50) [ $\text{M}^+$ ,  $^{81}\text{Br} + ^{81}\text{Br}$ ].

### 3.6.1.2. 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren



Ein 250-mL-Zweihalskolben wurde mit einem Rückflusskühler, Magnetrührer und einem Stopfen bestückt. 5,8 g 2,7-Dibrom-9-methylfluoren (17,2 mmol) wurden in 85 mL DMSO gelöst. Anschließend wurden 20 mL einer 50 Gew.-%igen wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Die Mischung verfärbte sich daraufhin intensiv rot. 20 mg [18]Krone-6 wurden hinzugegeben und die Lösung für eine Stunde gerührt. In einem Ölbad wurde die Lösung anschließend auf 80 °C erwärmt und dann für zwölf Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung zu einer Mischung aus 100 mL Wasser und 100 mL Chloroform gegeben. Die wässrige Phase wurde anschließend noch dreimal mit je 50 mL Chloroform gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen, um DMSO-Rückstände zu entfernen, und anschließend über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit n-Hexan als Laufmittel gereinigt. Es konnten 5,6 g

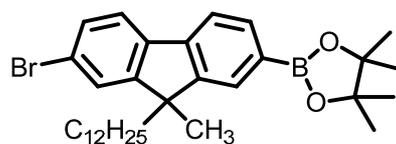
(11,0 mmol, 64 %) des 2,7-Dibromo-9-dodecyl-9-methylfluoren als farblose Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 32 °C):  $\delta$  = 7,46 (d,  $J$  = 8,1, 2H), 7,42 (s, 2H), 7,39 (dd,  $J$  = 8,1, 1,7, 2H), 1,82 (m, 2H), 1,36 (s, 3H), 1,27 - 0,91 (m, 18H), 0,79 (t,  $J$  = 6,6, 3H), 0,66 - 0,51 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 32 °C):  $\delta$  = 154,3, 138,3, 130,5, 126,5, 121,7, 121,7, 51,5, 40,6, 32,2, 30,1, 29,9, 29,8, 29,6, 29,5, 26,6, 24,5, 23,0, 14,5.

FD-MS:  $m/z$  (%) = 426,5 (15), 428,5 (16), 505,7 (85) [ $\text{M}^+$ ,  $^{79}\text{Br}$  +  $^{79}\text{Br}$ ], 506,7 (100) [ $\text{M}^+$ ,  $^{79}\text{Br}$  +  $^{81}\text{Br}$ ], 507,7 (86) [ $\text{M}^+$ ,  $^{81}\text{Br}$  +  $^{81}\text{Br}$ ].

### 3.6.1.3. *rac*-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) F1-12.



Zu einer Lösung aus 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (5,6 g, 11,0 mmol) und 40 mL trockenem THF wurden bei -78 °C 9,0 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan getropft. Die Mischung wurde für eine Stunde bei -78 °C gerührt, bevor 2,7 g (14,3 mmol) 2-*iso*-Propoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan langsam hinzuge tropft wurden. Anschließend wurde die Reaktionslösung für weitere 15 Minuten bei -78 °C und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Wasser gegossen und die wässrige

Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Silicagel mit n-Hexan als Laufmittel erhielt man ein leicht gelbes Öl. Ausbeute: 4,4 g, 8,0 mmol, 72 %.

### Präparative chromatographische Enantiomerentrennung von F1-12 mittels HPLC:

Die präparative chromatographische Enantiomerentrennung wurde mittels HPLC an einem PrepStar™ SD-1 Pumpensystem durchgeführt. Die Probenapplikation erfolgte mittels einer Injektionspumpe. Als stationäre Phase wurde eine mit Chiracel-OD gepackte Säule (5×25 cm) verwendet. Als mobile Phase wurde eine 2-Propanol/*n*-Hexan- (0,1:99,9) Mischung verwendet. Die Flussrate betrug 40 mL/min und der Druck lag bei 4 bar. Die Detektion wurde mit einem Prostar 320 UV-Vis-Detektor bei  $\lambda = 254$  nm und einem Knauer RI-Detektor durchgeführt. Für die Applikation des Startgemisches wurde das **F1-12** in 2-Propanol/*n*-Hexan (0.1:99.9) gelöst, so dass eine Konzentration von 50 mg/mL resultierte. Aus 1,0 g des Racemats konnten 320 mg (32 %) des (-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) ( $[\alpha]_D^{20.5} = -3.60^\circ$ ) mit einem Enantiomerenüberschuss von >99 % ee (HPLC) und 250 mg (25 %) (+)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) ( $[\alpha]_D^{20.5} = +3.48^\circ$ ) mit einem Enantiomerenüberschuss von >99 % ee (HPLC) als farblose viskose Öle erhalten werden.

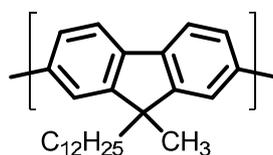
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ ) 7,81 (d,  $J$ ) 7,6 Hz, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,67 (d,  $J$ ) 7,6 Hz, 1H), 7,58 (d,  $J$ ) 8,1 Hz, 1H), 7,50 (d,  $J$ ) 1,5 Hz, 1H), 7,46 (dd,  $J$ ) 8,1 Hz,  $J$ ) 1,5 Hz, 1H), 1,97 (m, 2H), 1,46 (s, 3H), 1,38 (s, 20H), 1,05-1,31 (m, 12H), 0,87 (t,  $J$ ) 6,9 Hz, 3H), 0,63 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168,7, 155,0, 151,0, 142,0, 139,0, 134,0, 130,0, 128,9, 126,3, 121,6, 121,6, 119,2, 83,8, 51,1, 40,4, 31,9, 31,6, 29,9, 29,6, 29,5, 29,3, 29,2, 26,5, 24,9, 24,9, 24,2, 22,7, 14,1.$

GC-MS:  $m/z$  (%) = 383,3 (100), 385,3 (100), 473,6 (19)  $[\text{M}^+-\text{Br}]$ , 552,4 (100)  $[\text{M}^+, ^{79}\text{Br}]$ , 554,4 (63)  $[\text{M}^+, ^{81}\text{Br}]$ .

### 3.6.2. Polymersynthese

#### 3.6.2.1. Ataktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluorene) a-PF1-12.



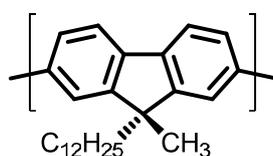
Ein 10-mL-Mikrowellengefäß wurde mit 90 mg (0,16 mmol) *rac*-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**F1-12**), 51 mg KOH (0,91 mmol) und 5 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,05 mol %) befüllt und mit Argon geflutet. 4 mL entgastes THF und fünf Tropfen entgastes Wasser wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für zwölf Minuten bei einer Temperatur von 120 °C in der Mikrowelle erwärmt. Anschließend wurde die Mischung auf Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde nacheinander mit einer 2 M wässrigen HCl-Lösung, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und in viel Methanol ausgefällt. Der resultierende Feststoff wurde für einen Tag in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol extrahiert. Anschließend wurde das Polymer mittels präparativer GPC (Gilson 25SC Pumpensystem) fraktioniert. Als stationäre Phase wurden eine mit MZ Gel SPlus (500 Å) befüllte Stahlsäule (2×25 cm) verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem UV-Vis-Detektor bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 254$  nm. Als mobile Phase wurde THF mit einer Flussrate von 6 mL/min verwendet. Das Ausgangs-Polymer wurde in THF gelöst, sodass eine Konzentration von 10 mg/mL resultierte. Die Polymerlösung wurde mittels einer Injektionspumpe auf die Säule gegeben. Die Fraktionen mit einer Retentionszeit zwischen acht und zehn Minuten wurden gesammelt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das

Polymer wieder in Chloroform aufgenommen und in Methanol gefällt. Es konnten 25 mg (52 %) des Polymers als hellgelbes Pulver isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 32 °C):  $\delta = 7,86$  (d,  $J = 7,63$  Hz), 7,67-7,75 (m), 2,03-2,25 (m), 1,67 (s), 1,52-1,59 (m), 1,08-1,33 (m), 0,87 (t,  $J = 6,9$  Hz).

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 32 °C):  $\delta = 153,3$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 140,69/140,74 (zwei Signale,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 139,1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126,3 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 121,48/121,51 (zwei Signale,  $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 120,2 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 51,1 ( $\text{C}_9$ ), 40,8 ( $\text{CH}_2$ ), 31,9 ( $\text{CH}_2$ ), 30,0 ( $\text{CH}_2$ ), 29,6 ( $4 \times \text{CH}_2$ ), 29,3 ( $2 \times \text{CH}_2$ ), 27,0 ( $\text{CH}_3$ ), 24,5 ( $\text{CH}_2$ ), 22,7 ( $\text{CH}_2$ ), 14,1 ( $\text{CH}_3$ ).

### 3.6.2.2. Isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) i-PF1-12



Die Polykondensation zum isotaktischen Polymer i-PF1-12 wurde wie beim ataktischen a-PF1-12 beschrieben durchgeführt. Als Monomer wurde jedoch (+)- oder (-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) F1-12 verwendet. Ausbeute: 32 mg i-PF1-12 (67 %; ausgehend vom (+)- F1-12) und 27 mg i-PF1-12 (56 %; ausgehend vom (-)- F1-12).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 32 °C):  $\delta = 7,85$  (d,  $J = 7,6$  Hz), 7,66-7,76 (m), 1,66 (s), 2,06-2,20 (m), 1,51-1,58 (m), 1,09-1,36 (m), 0,86 (t,  $J = 6,9$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 32 °C):  $\delta = 153,3$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 140,7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 139,1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126,3 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 121,5 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 120,2 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 51,1 ( $\text{C}_9$ ), 40,8 ( $\text{CH}_2$ ), 31,9 ( $\text{CH}_2$ ), 30,0 ( $\text{CH}_2$ ), 29,6 ( $4 \times \text{CH}_2$ ), 29,3 ( $2 \times \text{CH}_2$ ), 26,9 ( $\text{CH}_3$ ), 24,5 ( $\text{CH}_2$ ), 22,7 ( $\text{CH}_2$ ), 14,1 ( $\text{CH}_3$ ).



## Literaturverzeichnis

- [1] C. J. Kudla, D. Dolfen, K. J. Schottler, J. M. Koenen, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7864.
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676.
- [3] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [4] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2650.
- [5] J. G. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*.
- [6] H. Y. Chen, J. H. Hou, S. Q. Zhang, Y. Y. Liang, G. W. Yang, Y. Yang, L. P. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 649.
- [7] Y. Y. Liang, Z. Xu, J. B. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. P. Yu, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2010**, *22*, E135.
- [8] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2011**, *19*, 84.
- [9] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2013**, *21*, 1.
- [10] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
- [11] M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. L. Brabec, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2006**, *18*, 789.
- [12] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2009**, *21*, 1323.
- [13] L. Huo, J. Hou, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1500.
- [14] Y. P. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupre, B. R. Aich, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.
- [15] S.-H. Chan, Y.-S. Hsiao, L.-I. Hung, G.-W. Hwang, H.-L. Chen, C. Ting, C.-P. Chen, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3399.
- [16] Y. Y. Liang, D. Q. Feng, Y. Wu, S. T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. P. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792.
- [17] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2007**, *19*, 2295.
- [18] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2006**, *18*, 2884.
- [19] 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.
- [20] L. H. Slooff, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, D. J. D. Moet, J. Sweelssen, M. M. Koetse, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*.
- [21] P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2705.
- [22] A. Tsami, Dissertation, Bergische Universität (Wuppertal), **2008**.
- [23] G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Fontana, G. Pagani, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1938.
- [24] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.
- [25] R. Beyer, M. Kalaji, G. Kingscote-Burton, P. J. Murphy, V. M. S. C. Pereira, D. M. Taylor, G. O. Williams, *Synth. Met.* **1998**, *92*, 25.
- [26] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719.
- [27] J. Kollonitsch, *Verfahren zur Chlorierung von Niederalkylthiazolen*, Patent Nummer: CH451941
- [28] Y. Yuasa, H. Tsuruta, Y. Yuasa, *Heterocycles* **2004**, *63*, 2385.
- [29] Y. Ie, M. Nitani, M. Karakawa, H. Tada, Y. Aso, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 907.

- [30] Y. ASO, Y. IE, M. OKABE, M. NITANI, M. UEDA, *CONJUGATED COMPOUND, NITROGENATED CONDENSED-RING COMPOUND, NITROGENATED CONDENSED-RING POLYMER, ORGANIC THIN FILM, AND ORGANIC THIN FILM ELEMENT*, Patent Nummer: WO002009069687A1
- [31] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, 3rd ed., Wiley, New York, **1999**.
- [32] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
- [33] T. Yamamoto, A. Kashiwazaki, K. Kato, *Die Makromolekulare Chemie* **1989**, *190*, 1649.
- [34] M. He, T. M. Leslie, J. A. Sinicropi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4662.
- [35] A. Bongini, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, D. Casarini, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10151.
- [36] G. K. S. Prakash, C. York, Q. M. Liao, K. Kotian, G. A. Olah, *Heterocycles* **1995**, *40*, 79.
- [37] T. TATSUO;, H. KATSURA;, *ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL, ORGANIC TRANSISTOR, FIELD EFFECT TRANSISTOR, SWITCHING DEVICE AND THIAZOLE COMPOUND*, Patent Nummer: EP1710266
- [38] H. H. Szmant, A. Birke, M. P. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1863.
- [39] H. H. Szmant, C. E. Alciaturi, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1081.
- [40] D. J. Cram, M. R. V. Sahyun, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1734.
- [41] J. T. Kuethe, K. G. Childers, Z. H. Peng, M. Journet, G. R. Humphrey, T. Vickery, D. Bachert, T. T. Lam, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 576.
- [42] A. Ono, N. Suzuki, J. Kamimura, *Synthesis-Stuttgart* **1987**, 736.
- [43] B. R. Brown, A. M. S. White, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1957**, 3755.
- [44] J. L. Fry, M. Orfanopoulos, M. G. Adlington, W. R. Dittman, S. B. Silverman, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 374.
- [45] H. Becker, *Organikum; organisch-chemisches Grundpraktikum*, 9., überarb. ed., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin,, **1970**.
- [46] C. T. West, S. J. Donnelly, D. A. Kooistra, M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2675.
- [47] J. S. Dickschat, E. Helmke, S. Schulz, *Chem. Biodiversity* **2005**, *2*, 318.
- [48] U. Asawapirom, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 746.
- [49] P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2597.
- [50] L. De Cremer, S. Vandeleene, M. Maesen, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Macromolecules* **2008**, *41*, 591.
- [51] D. Breusov, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal (Wuppertal), **2011**.
- [52] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9679.
- [53] P. Piyakulawat, A. Keawprajak, A. Chindaduang, M. Hanusch, U. Asawapirom, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 467.
- [54] Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 56.
- [55] R. Schiewek, M. Lorenz, R. Giese, K. Brockmann, T. Benter, S. Gäb, O. J. Schmitz, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *392*, 87.
- [56] K. Sethuraman, S. Ochiai, K. Kojima, T. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 183302.
- [57] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. S. Liu, J. M. J. Frechet, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2003**, *15*, 1519.
- [58] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.

- [59] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741.
- [60] J. Roncali, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1992**, *92*, 711.
- [61] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628.
- [62] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. V. Manca, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2150.
- [63] C.-Y. Liu, Z. C. Holman, U. R. Kortshagen, *Nano Lett.* **2008**, *9*, 449.
- [64] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, in *Handbook of Conducting Polymers* (Ed.: M. Dekker), New York, **1989**, p. 1097.
- [65] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *100*, 2537.
- [66] M. Knaapila, R. C. Evans, A. Gutacker, V. M. Garamus, N. K. Szekely, U. Scherf, H. D. Burrows, *Soft Matter* **2011**, *7*, 6863.
- [67] M. Leclerc, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 1491.
- [68] P. C. Ewbank, R. S. Loewe, L. Zhai, J. Reddinger, G. Sauve, R. D. McCullough, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11269.
- [69] C. R. Snyder, J. S. Henry, D. M. DeLongchamp, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7088.
- [70] M. R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Jaervinen, T. Hjertberg, O. Inganaes, O. Wennerstroem, J. E. Oesterholm, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6503.
- [71] R. J. Waltman, J. Bargon, S. Mohmand, A. F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, C111.
- [72] R. I. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express* **1986**, *1*.
- [73] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 70.
- [74] J. S. Liu, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9882.
- [75] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504.
- [76] S. Guillerez, G. Bidan, *Synth. Met.* **1998**, *93*, 123.
- [77] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087.
- [78] T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
- [79] R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 250.
- [80] J. Ficker, H. von Seggern, H. Rost, W. Fix, W. Clemens, I. McCulloch, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1377.
- [81] U. Salzner, P. G. Pickup, R. A. Poirier, J. B. Lagowski, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2572.
- [82] T. Yamamoto, H. Sugauma, T. Maruyama, T. Inoue, Y. Muramatsu, M. Arai, D. Komarudin, N. Ooba, S. Tomaru, S. Sasaki, K. Kubota, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1217.
- [83] C. V. Pham, H. B. Mark, Jr., H. Zimmer, *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 689.
- [84] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, C. M. M. Wong, C. Chorro, J.-P. Lere-Porte, J.-L. Sauvajol, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 640.
- [85] K. J. Hoffmann, P. H. J. Carlsen, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 1607.
- [86] M. Takahashi, K. Masui, H. Sekiguchi, N. Kobayashi, A. Mori, M. Funahashi, N. Tamaoki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10930.
- [87] J. D. Coyle, E. J. Haws, O. Oduntan, J. T. Rogers, *Heterocycles* **1984**, *22*, 1175.
- [88] P. Baeuerle, F. Pfau, H. Schlupp, F. Wuerthner, K. U. Gaudl, C. M. Balparda, P. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 489.

- [89] H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2363.
- [90] N. De Kimpe, W. De Cock, N. Schamp, *Synthesis-Stuttgart* **1987**, 1987, 188.
- [91] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1927**, *60B*, 2537.
- [92] P. T. Kaye, G. D. Meakins, C. Willbe, P. R. Williams, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1981**, 2335.
- [93] P. Karrer, P. Leiser, W. Graf, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 624.
- [94] M. P. Doyle, B. Siegfried, J. F. Dellaria, *The Journal of Organic Chemistry* **1977**, *42*, 2426.
- [95] C. L. Francis, N. M. Williamson, A. D. Ward, *Synthesis-Stuttgart* **2004**, *2004*, 2685.
- [96] R. Wischnat, J. Rudolph, R. Hanke, R. Kaese, A. May, H. Theis, U. Zuther, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4393.
- [97] A. Hantzsch, H. Schwaneberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1928**, *61B*, 1776.
- [98] L. Gan, L. Yu, *PMSE Prepr.* **2007**, *96*, 885.
- [99] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904.
- [100] S. Wu, L. Huang, H. Tian, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7558.
- [101] T. A. Chen, R. A. O'Brien, R. D. Rieke, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3462.
- [102] L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1445.
- [103] L. Zhu, R. D. Rieke, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2865.
- [104] J. K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 508.
- [105] A. Iraqi, G. W. Barker, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 25.
- [106] Y. Huang, Y. Wang, G. Sang, E. Zhou, L. Huo, Y. Liu, Y. Li, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13476.
- [107] T. Iwaki, A. Yasuhara, T. Sakamoto, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1999**, 1505.
- [108] M. Iyoda, S. M. H. Kabir, A. Vorasingha, Y. Kuwatani, M. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5393.
- [109] T. R. Kelly, Q. Li, V. Bhushan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 161.
- [110] Y. Zhu, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8712.
- [111] M. A. Sato, H. Morii, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1196.
- [112] M. Sato, H. Morii, *Polymer Communications* **1991**, *32*, 42.
- [113] U. Asawapirom, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal (Wuppertal), **2003**.
- [114] F. Pammer, J. Jäger, B. Rudolf, Y. Sun, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5904.
- [115] M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Chung, F. Moraes, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.* **1984**, *9*, 77.
- [116] F. Pammer, U. Passlack, *ACS Macro Letters* **2014**, *3*, 170.
- [117] R. C. Elderfield, C. Ressler, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4059.
- [118] K. Ogawa, T. Terada, Y. Muranaka, T. Hamakawa, S. Hashimoto, S. Fujii, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 3252.
- [119] C. J. Kudla, N. Koenen, W. Pisula, U. Scherf, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3483.
- [120] A. J. Peacock, A. R. Calhoun, *Polymer chemistry : properties and applications*, Hanser Gardner Publications, Munich ; Cincinnati, Ohio, **2006**.
- [121] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393.
- [122] E. P. Moore, *Polypropylene handbook : polymerization, characterization, properties, processing, applications*, Hanser Publishers; Hanser/Gardner Publications, Munich, **1996**.

- [123] J. Karger-Kocsis, *Polypropylene: An A-Z Reference*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, **1999**.
- [124] J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459.
- [125] M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1994**, *256*, 439.
- [126] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4908.
- [127] G. Bidan, S. Guillerez, V. Sorokin, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1996**, *8*, 157.
- [128] R. Fiesel, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 427.
- [129] R. Fiesel, C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. Scherf, U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 107.
- [130] M. Oda, H.-G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S. C. J. Meskers, D. Neher, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2000**, *12*, 362.
- [131] M. Oda, H. G. Nothofer, U. Scherf, V. Sunjic, D. Richter, W. Regenstein, D. Neher, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6792.
- [132] J. N. Wilson, W. Steffen, T. G. McKenzie, G. Lieser, M. Oda, D. Neher, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6830.
- [133] C. R. G. Grenier, S. J. George, T. J. Joncheray, E. W. Meijer, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10694.
- [134] L. Pu, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 116.
- [135] R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2111.
- [136] R. Fiesel, J. Huber, U. Apel, V. Enkelmann, R. Hentschke, U. Scherf, K. Cabrera, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2623.
- [137] B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. J. Brauer, C. W. Lehmann, U. Scherf, T. Farrell, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5533.
- [138] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2002**, *14*, 477.
- [139] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 671.
- [140] M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- [141] A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533.
- [142] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2000**, *12*, 1737.
- [143] M. Janczewski, E. Pawlowska, *Rocz. Chem.* **1973**, *47*, 665.
- [144] B. S. Nehls, S. Fuedner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, *Macromolecules* **2005**, *38*, 687.
- [145] B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Fuedner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 352.
- [146] F. Galbrecht, T. W. Buennagel, U. Scherf, T. Farrell, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 387.
- [147] H. G. Nothofer, *Flüssigkristalline Polyfluorene*, Logos-Verlag, Berlin, **2001**.
- [148] D. W. Bright, F. B. Dias, F. Galbrecht, U. Scherf, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 67.
- [149] M. Ariu, M. Sims, M. D. Rahn, J. Hill, A. M. Fox, D. G. Lidzey, M. Oda, J. Cabanillas-Gonzalez, D. D. C. Bradley, *Physical Review B* **2003**, *67*.
- [150] C. Rothe, F. Galbrecht, U. Scherf, A. Monkman, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2006**, *18*, 2137.

- [151] G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4490.
- [152] R. D. Hreha, A. Haldi, B. Domercq, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7169.