

**Direkt-Arylierung als neue Methode
zur Synthese von
Donor-Akzeptor-Copolymeren**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

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

von

Sebastian Kowalski

geb. in Pyskowice, Polen

Wuppertal 2015

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160113-113659-8

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20160113-113659-8>]

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2011 bis März 2015 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereiches C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

2. Gutachter: Dr. Michael Sommer

Dissertation eingereicht am: 28.10.2015

Mündliche Prüfung am : 17.12.2015

Abstract

Aim of this thesis is the synthesis of donor-acceptor-type alternating copolymers by direct-arylation polycondensation (DAP). Hereby, the reaction parameters are varied in order to investigate their influence on the polycondensation reaction of appropriate monomer couples. The focus is set to the alternating copolymer poly[cyclopentadithiophene-*alt*-benzothiadiazole] (PCPDTBT) as target structure. PCPDTBT is a promising donor polymer for organic solar applications.

Afterwards, the preferred reaction parameters are transferred to other, structurally related monomer couples. The results of these DAP reactions show that the scope of the direct-arylation is limited and depends on the substitution pattern of the monomers, especially on electronic factors.

Further on, donor-acceptor-type copolymers are synthesized by microwave-assisted direct arylation polycondensations, especially of monomer couples that showed a low reactivity under conventional heating conditions.

In a last chapter, the electronic properties of some of the synthesized copolymers are investigated. Organic solar cells of the bulk heterojunction-type have been tested by comparing two PCPDTBT batches made *via* direct arylation polycondensation or Stille-type aryl-aryl-cross coupling.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden alternierende Copolymere vom Donor-Akzeptor-Typ durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation (DAP) synthetisiert. Dabei wurden die Reaktionsparameter der Direkt-Arylierung variiert, um so deren Einfluss auf die Polykondensation entsprechender Monomerepaare untersuchen zu können.

Der Fokus lag dabei zunächst auf dem alternierenden Copolymer Poly[cyclopentadithiopen-*alt*-benzothiadiazol] (PCPDTBT), welches ein vielversprechendes Donor-Polymer für die Anwendung in organischen Solarzellen darstellt. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen wurden die bevorzugten Reaktionsparameter auch auf Kupplungsreaktionen von strukturähnlichen Monomeren übertragen. Dabei zeigte sich, dass das Einsatzgebiet der DAP-Methode begrenzt ist und vom Substitutionsmuster der verwendeten Monomere abhängt, insbesondere von elektronischen Faktoren.

Weiterhin wurden Copolymere vom Donor-Akzeptor-Typ durch Mikrowellen-unterstützte Direkt-Arylierungs-Polykondensation synthetisiert, und dabei speziell von Monomerepaaren, die unter konventioneller, thermischer Aufheizung eine geringe Reaktivität zeigten.

Im letzten Kapitel wurden die elektronischen Eigenschaften von einigen der synthetisierten Copolymere untersucht. Zwei PCPDTBT-Proben, die mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation oder Aryl-Aryl-Kreuzkupplung nach Stille hergestellt wurden, konnten vergleichend als Donor-Polymer in organischen Solarzellen vom „bulk-heterojunction“-Typ getestet werden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Palladium-katalysierte Kondensationsreaktionen	3
1.2 Mechanistische Ansätze	5
1.3 Direkt-Arylierungs-(Poly)Kondensationen	7
1.4 Motivation	15
2 Diskussion	16
2.1 Synthese von Copolymeren auf der Basis von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	16
2.2 Untersuchung des mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation synthetisierten PCPDTs	23
2.2.1 Synthese der Methyl-substituierten Polymere auf Basis von PCPDTBT	28
2.2.2 Optische Eigenschaften von homokupplungsfreiem PCPDTBT sowie den substituierten PCPDTBT-Derivaten	42
2.2.3 Zusammenfassung	45
2.3 Synthese von Copolymeren mit Cyclopentadithiophen-Donor-Einheiten unter Variation des Akzeptor-Bausteins	45
2.3.1 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	45
2.3.2 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2- <i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	49
2.3.3 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol]	52
2.3.4 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -2,3-dimethylchinoxalin]	55
2.3.5 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -2,3,5,6-tetrafluorbenzol]	57
2.4 Synthese von alternierenden Benzothiadiazol-Copolymeren unter Variation des Donor-Bausteins	60
2.4.1 Synthese von Poly[4,4-dihexyl-4 <i>H</i> -silol[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	60
2.4.2 Synthese von Poly[7,7-didodecyl-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol)- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	64
2.5 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	66

3 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierung.....	80
3.1 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	80
3.2 Synthese von Poly[4,4-dihexyl-4 <i>H</i> -silol[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol].....	83
3.3 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -2,3-dimethylchinoxalin]	85
3.4 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -6,7-difluor-2,3-dimethylchinoxalin].....	87
3.5 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol]	89
3.6 Synthese von Poly[7,7-didodecyl-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol)- <i>alt</i> -benzo- [<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol].....	92
3.7 Synthese von Poly[7,7-didodecyl-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol)- <i>alt</i> -5,6- difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	94
3.8 Zusammenfassung	96
4 Elektronische Eigenschaften der synthetisierten Polymere	97
4.1 Kenngrößen organischer Solarzellen	97
4.2 Die Bandlücke	99
4.2.1 Bestimmung der optischen Bandlücke der synthetisierten Polymere	100
4.3 OPV-Untersuchungen	102
4.3.1 Präparation der invertierten Solarzellen	102
4.3.2 Eigenschaften der invertierten Solarzellen.....	103
4.3.3 Untersuchung der fluorierten Polymere	104
5 Zusammenfassung und Ausblick	105
5.1 Zusammenfassung	105
5.1 Ausblick	106
6 Experimenteller Teil.....	108
6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen	108
6.2 Monomer-Synthesen.....	110
6.2.1 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon.....	110
6.2.2 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion.....	111
6.2.3 2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure.....	111
6.2.4 4 <i>H</i> -Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-carbonsäure.....	112

6.2.5	4 <i>H</i> -Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen.....	113
6.2.6	4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen.....	113
6.2.7	2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen	114
6.2.8	4-Methylthiophen-3-carbaldehyd.....	115
6.2.9	2-Hydroxy-1,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)ethanon.....	115
6.2.10	1,2-Bis(4-methylthiophen-3-yl)ethanon.....	116
6.2.11	<i>Tert</i> -butyl-methyloxalat	116
6.2.12	2-(4-Methylthiophen-3-yl)-2-oxoessigsäure- <i>tert</i> -butylester	117
6.2.13	2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure- <i>tert</i> -butylester.....	118
6.2.14	3,5-Dimethyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophencarbonsäure	118
6.2.15	3,5-Dimethyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen.....	119
6.2.16	4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen.....	120
6.2.17	4,4-Dihexyl-4 <i>H</i> -silol[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	120
6.2.18	2-(Triisopropylsilyl)thiazol	121
6.2.19	5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol.....	122
6.2.20	5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol	122
6.2.21	2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol.....	123
6.2.22	2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol)-7-on	123
6.2.23	7-Dodecyliden-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol)124	
6.2.24	7,7-Didodecyl-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol) 125	
6.2.25	7,7-Didodecyl-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol)	125
6.2.26	4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol.....	126
6.2.27	4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol.....	126
6.2.28	2,3-Difluor-1,4-bis(trimethylsilyl)benzol.....	127
6.2.29	1,4-Dibrom-2,3-difluorbenzol	127
6.2.30	1,4-Dibrom-2,3-difluor-5-nitrobenzol.....	128
6.2.31	<i>N</i> -(2,5-Dibrom-3,4-difluorphenyl)-2,2,2-trifluoracetamid.....	129
6.2.32	<i>N</i> -(2,5-Dibrom-3,4-difluor-6-nitrophenyl)-2,2,2-trifluoracetamid	129
6.2.33	2,5-Dibrom-3,4-difluor-6-nitroanilin	130
6.2.34	3,6-Dibrom-4,5-difluorbenzol-1,2-diamin	131
6.2.35	4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol	131
6.2.36	5,6-Difluor-4,7-bis(4-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol	132
6.2.37	4,7-Bis(5-brom-4-methylthiophen-2-yl)-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol	133

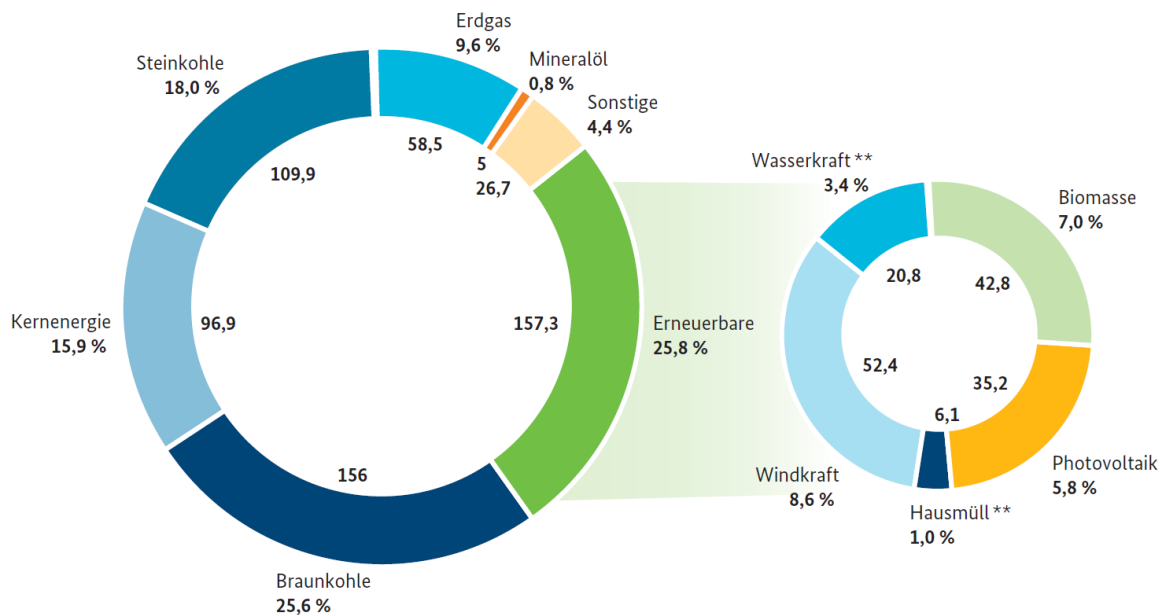
6.2.38	1,4-Dibrom-2-fluor-5-nitrobenzol	133
6.2.39	<i>N</i> -(2,5-Dibrom-4-fluorphenyl)-2,2,2-trifluoracetamid	134
6.2.40	<i>N</i> -(3,6-Dibrom-4-fluor-2-nitrophenyl)-2,2,2-trifluoracetamid	135
6.2.41	3,6-Dibrom-4-fluor-2-nitroanilin	135
6.2.42	3,6-Dibrom-4-fluorbenzol-1,2-diamin	136
6.2.43	4,7-Dibrom-5-fluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol	136
6.2.44	4,5-Difluorbenzol-1,2-diamin	137
6.2.45	5,6-Difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol	138
6.2.46	4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol	138
6.2.47	4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol	139
6.3	Polymer-Synthesen	139
6.3.1	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>]- [1,2,5]thiadiazol] (PCPDTBT)	140
6.3.2	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (PMCPDTBT)	146
6.3.3	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6- dimethyl-benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTMBT)	147
6.3.4	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6-dimethylbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (PMCPDTMBT)	148
6.3.5	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen] (PCPDT)	149
6.3.6	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -4,7-bis- (thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTTBTT)	149
6.3.7	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -dithieno- [3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2- <i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTDTBT)	151
6.3.8	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>]- [1,2,5]selenadiazol] (PCPDTBSe)	152
6.3.9	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6-difluor- benzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol] (PCPDTDFBSe)	153
6.3.10	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -2,3- dimethylchinoxalin] (PCPDTQ)	154
6.3.11	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -6,7- difluor-2,3-dimethylchinoxalin] (PCPDTDFQ)	156
6.3.12	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -2,3,5,6- tetrafluorbenzol] (PCPDTFB)	157

6.3.13 Poly[4,4-dihexyl-4 <i>H</i> -silol[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (PDTsBT)	158
6.3.14 Poly[4,4-dihexyl-4 <i>H</i> -silol[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol] (PDTsDFBT)	160
6.3.15 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -4,7-bis(4-methylthiophen-2-yl)-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	161
6.3.16 Poly[7,7-didodecyl-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol)- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol] (PCPDTzBT).....	162
6.3.17 Poly[7,7-didodecyl-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]bis(thiazol)- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTzDFBT).....	163
6.3.18 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTDFBT).....	164
6.3.19 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5-fluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]	168
7 Anhang	169
7.1 Danksagung	169
7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	170
7.3 Literaturverzeichnis.....	174
7.4 Publikationen.....	183

1 Einleitung

Um den stetig steigenden Bedarf der Menschen an Energie zu decken, wird heutzutage intensiv an alternativen Möglichkeiten zur Energiegewinnung geforscht. Aus ökologischen Gründen liegt der Fokus dabei insbesondere bei den erneuerbaren Energien, wie der Wasserkraft und der Photovoltaik. Laut Bundesamt für Wirtschaft und Energie wurden im Jahr 2014 25,8 % des produzierten Brutto-Stroms aus regenerativen Energien erzeugt (Stand: Dezember 2014), wovon wiederum 35,2 % auf die Photovoltaik entfielen (Abbildung 1).¹

Bruttostromerzeugung in Deutschland 2014 (insgesamt: 610 TWh*)



* vorläufig
 ** regenerativer Anteil

Quelle: AG Energiebilanzen, Stand: Dezember 2014

Abbildung 1 Brutto-Stromerzeugung in Deutschland 2014 (Quelle: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie)

Betrachtet man die Entwicklung seit dem Jahr 2000, so erkennt man deutlich den stetig steigenden Anteil der Photovoltaik an den erneuerbaren Energien (Abbildung 2).

1 Einleitung

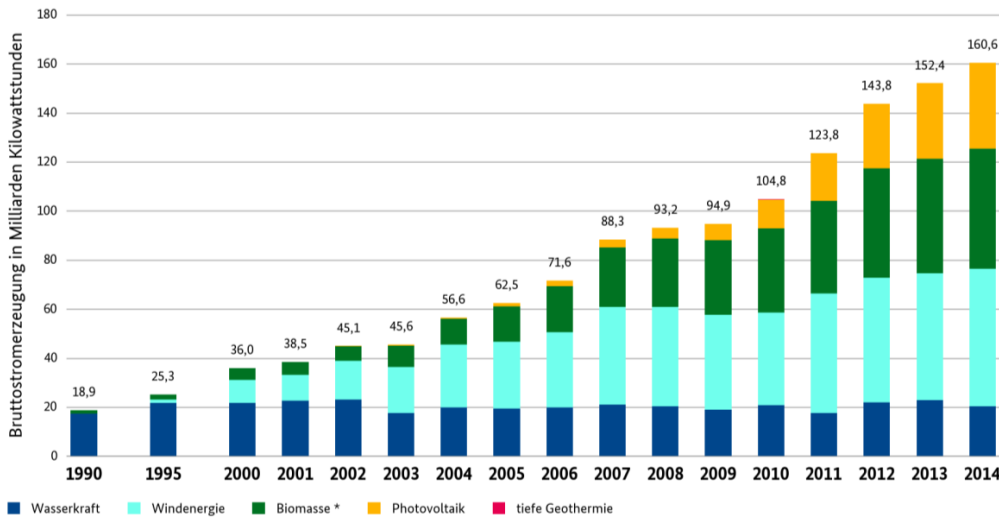


Abbildung 2 Entwicklung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland (Quelle: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie)

Zusätzlich zu politisch motivierten Anreizen in Form von Subventionen liegt dieser Tendenz auch die immer weiter voranschreitende Entwicklung der Solarzellen in Hinsicht auf Wirkungsgrade und Produktionskosten zugrunde. Neben den weit verbreiteten, kommerziell erhältlichen, anorganischen Solarzellen auf Silizium-Basis, welche einen Wirkungsgrad von maximal 29 % im Laborbetrieb und bis zu 20 % Effizienz im Alltag erreichen können, sind mittlerweile Vierfach-Zellen auf Basis von III-V-Halbleiterverbindungen (GaAs) mit einem Wirkungsgrad von 46 % vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) vorgestellt worden (Abbildung 3).²

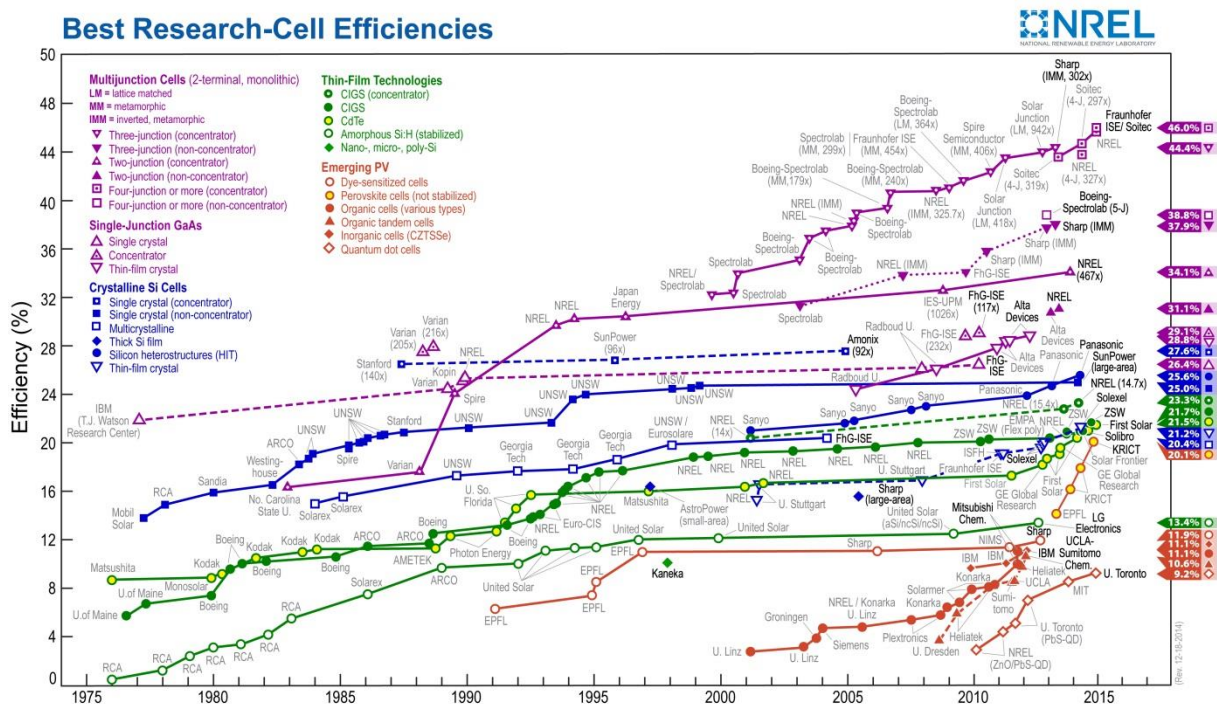


Abbildung 3 Entwicklung der Effizienzen von Solarzellen unterschiedlichen Bautyps (Quelle: National Renewable Energy Laboratory)

Als Alternative zu klassischen, anorganischen Solarzellen schreitet die Entwicklung von organischen Solarzellen (OSCs = organic solar cells, OPVs = organic photovoltaics) kontinuierlich voran. Die Vorteile bestehen in der relativ einfachen Prozessierbarkeit der Zellen auf Basis von kleinen Molekülen („small molecules“) und Polymeren (sowohl Homopolymere als auch alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere) als aktive Materialien in Form von Bedampfungs- und/oder Druckverfahren sowie in sehr geringen Schichtdicken. Dies ermöglicht die Herstellung von OSCs auf flexiblen Oberflächen.³ Dabei können die elektronischen und optischen Eigenschaften der Bauelemente durch Variation der einzelnen Komponenten, wie z.B. Donormaterial, Akzeptormaterial, die für die Kontakte verwendeten Metalle, die verwendete Schichtfolge als auch die Schichtmorphologie, an die jeweiligen, gewünschten Anforderungen angepasst werden.

1.1 Palladium-katalysierte Kondensationsreaktionen

Neben der kostengünstigen Produktion der OSCs steht auch die effiziente, also atom-ökonomische Synthese der in den OSCs verwendeten aktiven Materialien im Fokus der aktuellen Forschung. Für die Herstellung von π -konjugierten Homopolymeren und alternierenden Copolymeren, wie sie nicht nur in organischen Solarzellen, sondern auch in organischen Leuchtdioden (organic light emitting diodes = OLEDs) und organischen Feldeffekttransistoren (organic field effect transistors = OFETs) potentiell Anwendung finden, werden überwiegend Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen wie die Suzuki-Miyaura^{4,5} oder Migita-Kosugi-Stille Kreuzkupplung^{6,7} genutzt. Für die Synthese von alternierenden Copolymeren ist bei beiden Polykondensationsmethoden die Verwendung von zwei bifunktionalisierten Monomeren (AA/BB) bzw. einem AB-Monomer erforderlich. Für beide Kreuzkupplungstypen wird für den AA/BB-Typ eine dihalogenierte, aromatische Verbindung als Baustein benötigt. Bei dem zweiten aromatischen Monomer handelt es sich im Falle der Suzuki-Miyaura Kupplung um eine Diboronsäure bzw. einen Diboronsäureester und im Falle der Stille-Kupplung um eine Distannyl-Verbindung (Abbildung 4).

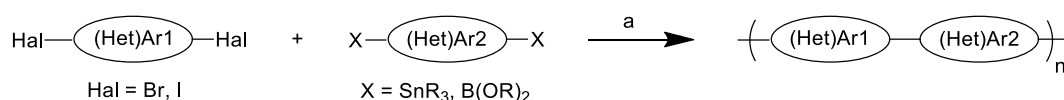


Abbildung 4 Palladium-katalysierte Polykondensation nach Suzuki-Miyaura bzw. Migita-Kosugi-Stille:
a) Palladium-Katalysator (AA/BB-Typ-Polykondensation)

Die Reinigung des jeweils zweiten Bausteins für eine möglichst effiziente Polymersynthese gestaltet sich oft schwierig. Darüber hinaus fallen bei diesen Kupplungstypen stöchiometrische Mengen an Nebenprodukten an, die im Falle der Stille-Kreuzkupplung sogar toxisch und umweltschädlich sind. Weiterhin können sowohl die zinnorganischen Verbindungen als auch Phosphine als Kontamination im Polymer verbleiben und somit als „traps“ (Elektronenfalle) fungieren. Dies behindert den Ladungstransport in der aktiven Schicht und kann somit zu einer Verringerung der Effizienz, z.B. der Solarzelle, führen.⁸⁻¹⁰

Eine sehr interessante Alternative zur Synthese der für diese Anwendungen benötigten Polymere bildet die sogenannte Direkt-Arylierung. Hierbei ist für die Bildung von konjugierten Copolymeren nur die Difunktionalisierung eines der beiden Kupplungspartner erforderlich, durch Einführung von Abgangsgruppen wie Iod, Brom oder Chlor an Aromaten. Der zweite Kupplungspartner muss lediglich über, möglichst C-H-azide, Protonen am aromatischen System verfügen (Abbildung 5). In Gegenwart eines Palladiumkatalysators wird unter basischen Bedingungen das entsprechende alternierende Copolymer gebildet.

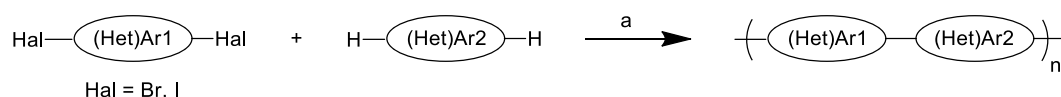


Abbildung 5 Bildung eines alternierenden Copolymers mittels Direkt-Arylierung wenn Ar1 ≠ Ar2 bzw. eines Homopolymers wenn Ar1 = Ar2: a) Palladium-Katalysator, Base

Auch die Synthese von Homopolymeren ist mittels Direkt-Arylierung über zwei unterschiedliche Strategien zugänglich. Es besteht die Möglichkeit die Abgangsgruppe an nur einer Seite des Monomers einzuführen, während die andere Seite nicht-substituiert vorliegt (Abbildung 6). Dies führt zu einer Kopf-Schwanz-Addition („Head-to-Tail“), wie es von der Poly(3-hexylthiophen)-Synthese bekannt ist.¹¹

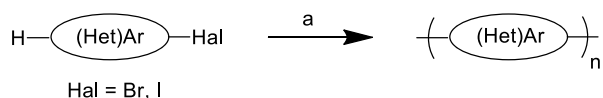


Abbildung 6 Bildung eines Homopolymers mittels Direkt-Arylierung via Kopf-Schwanz-Addition (AB-Typ-Monomere): a) Palladium-Katalysator, Base

Sollte die Monobromierung bzw. -iodierung aufgrund der Reaktivität des Monomers nicht zugänglich sein, besteht alternativ die Möglichkeit das nicht-funktionalisierte Monomer mit seinem zweifach-funktionalisierten Analogon zur Reaktion zu bringen. In diesem Fall wäre in Abbildung 5 (Het)Ar1 mit (Het)Ar2 gleichzusetzen (AA/BB-Typ-Monomere).

1.2 Mechanistische Ansätze

Die am weitesten verbreiteten Hypothesen für den Mechanismus der Direkt-Arylierung stellen die elektrophile aromatische Substitution (S_{EAr}) und der konzertierte Metallierungs-Deprotonierungs-Mechanismus (concerted metalation deprotonation = CMD) dar, wobei aktuelle, neue Ergebnisse eher auf den CMD-Mechanismus hindeuten.¹²⁻¹⁵ Dabei wird zwischen zwei Möglichkeiten, dem kooperativen als auch dem nicht-kooperativen CMD, unterschieden. Der nicht-kooperative CMD, bei dem nur eine Palladium-Spezies am Katalysezyklus beteiligt ist, ist in Abbildung 7 dargestellt.^{16,17}

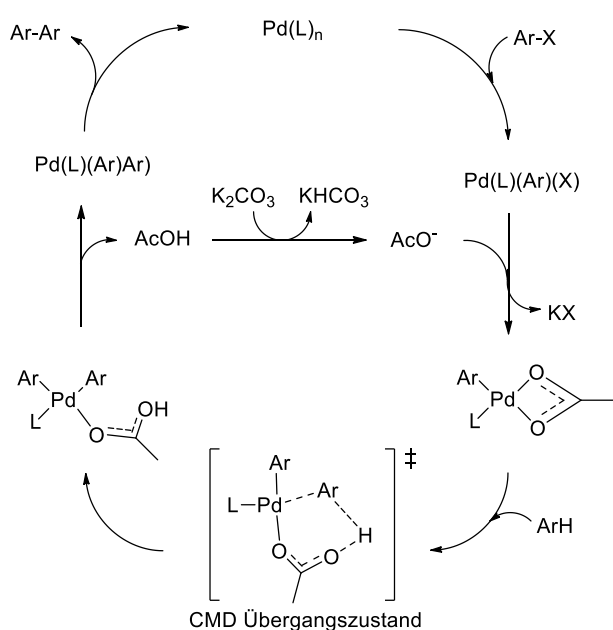


Abbildung 7 Postulierter Reaktionsmechanismus nach Gorelsky (CMD)

Dabei inseriert der Katalysator samt Ligand zunächst in die Ar-Halogenbindung (oxidative Addition). Anschließend wird das Halogenid durch ein Acetat ausgetauscht, wobei die beiden Sauerstoffatome „chelat-artig“ an das Palladium koordinieren. Im folgenden Schritt koordiniert diese „Spezies“ am unsubstituierten Aromaten (an den Kohlenstoff, mit dem reaktivsten Proton), wobei sich ein sechsgliedriger Übergangszustand (CMD-Übergangszustand) ausbildet. Dabei verlaufen die Bildung der Metall-Kohlenstoffbindung und die Abstraktion des Protons vom Kohlenstoffatom durch das Carboxylat konzertiert, also nahezu gleichzeitig. Durch die Abstraktion des Protons kommt es zur Vorbildung der Carbonsäure, welche im folgenden Reaktionsschritt abgespalten wird. Die Carbonsäure reagiert mit dem jeweiligen Carbonat (der Base) zu Acetat und Hydrogencarbonat, wodurch das Acetat regeneriert wird und wieder für den nächsten Zyklus zur Verfügung steht. Die

anschließende reduktive Eliminierung unter Bildung der Aryl-Aryl-Bindung generiert den Katalysator neu, der den Katalysezyklus erneut durchlaufen kann (Abbildung 7).

Beim kooperativen Mechanismus, der für die Verwendung von P^tBu_3 als Ligand postuliert wird, wird die Bildung eines Palladium-Acetat-Dimers vermutet, welches dann als aktive Spezies für das Abstrahieren des Protons der C-H-Bindung agiert.¹⁷ Laut Berechnungen von Gorelsky erfordert es einen Energiebetrag von 3,3 kJ/mol bei 298 K, um aus dem Dimer das Monomer zu formen, weshalb angenommen wird, dass bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht zur Seite des Monomers verschoben wird (Abbildung 8).¹⁶

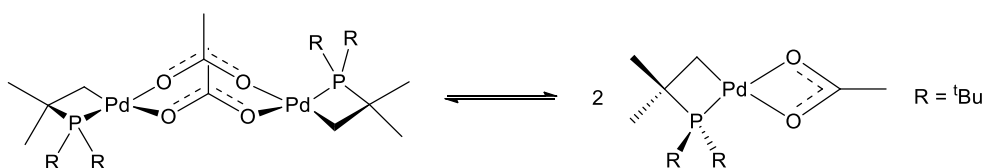


Abbildung 8 Gleichgewicht zwischen Dimer und Monomer mit Tri(*t*-butyl)phosphin nach Hartwig

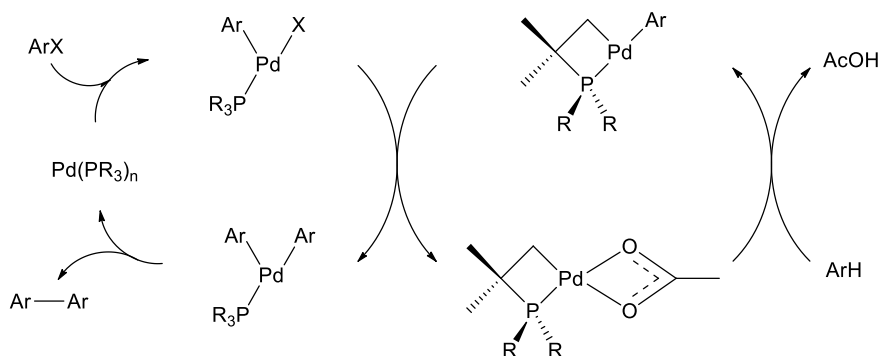


Abbildung 9 Kooperativer CMD-Mechanismus nach Hartwig unter Verwendung von Tri(*t*-butyl)phosphin

Die Reaktion unterliegt einem intermolekularen CMD-Prozess, bei dem der Acetat-Ligand ein Proton des Phosphin-Liganden abstrahiert. Hartwig *et al.* postulieren, dass die C-H-Aktivierung im kooperativen Prozess am Palladium-Zentrum passiert und die Arylgruppe einer Kupplung mit einer anderen Arylgruppe eines zweiten Palladium-Zentrums unterliegt (Abbildung 9). Diese zweite Palladium-Spezies enthält ebenfalls Phosphin als Liganden und nimmt an der oxidativen Addition des Arylhalids und der reduktiven Eliminierung des Biaryls teil.¹⁷

Die energetische Untersuchung der Übergangszustände („distortion – interaction analysis“) hat aufgezeigt, dass offenbar mehrere Faktoren die Selektivität der Palladium-katalysierten Reaktion beeinflussen.¹⁸ Somit konnten die Aromaten in drei Klassen eingeteilt werden. Bei den Klasse I (Hetero)Aromaten wird die Regioselektivität der C-H-Funktionalisierung durch den Unterschied der Energie ΔE_{dist} kontrolliert, die mit der Verzerrung der (Hetero)Aromaten einhergeht, wenn dieser an den Katalysator koordiniert. Als Beispiel wird Benzothiophen

genannt, bei dem im CMD-Prozess das α -Proton reaktiver ist als das β -Proton, da die Verzerrungsenergie am C_α geringer ist als an C_β . Die Klasse II beinhaltet (Hetero)Aromaten wie Furan, bei denen die Wechselwirkungsenergie ΔE_{inv} mit dem Metall-Katalysator der Faktor ist, welcher die reaktivste C-H-Bindung bestimmt. Bei Furan hat die C_α -Bindung eine geringere Wechselwirkungsenergie als die C_β -Bindung. (Hetero)Aromaten, bei denen sowohl die Verzerrungs- als auch die Wechselwirkungsenergie die reaktivste C-H-Bindung mit der niedrigsten Aktivierungsenergie bestimmen, stellen Verbindungen der Klasse III dar. Als Beispiel wird hier Thiophen genannt.

1.3 Direkt-Arylierungs-(Poly)Kondensationen

Die Direkt-Arylierung ist eine in der organischen Synthese heute oft angewandte Synthesemethode, um Aryl-Aryl-Kupplungen zwischen (Hetero)Aromaten durchzuführen. So beschreiben Požgan *et al.* 2008 die Liganden-freie Arylierung von Thiophenen, Thiazolen und Oxazolen unter Verwendung von Palladiumacetat als Katalysator und Kaliumacetat als Base in Dimethylacetamid (DMAc) als Lösemittel.¹⁹ Ein weiteres Beispiel ist die Arylierung von substituierten Thiophenen in α -Position mit unterschiedlich substituierten, halogenierten Benzol-Derivaten.²⁰ Dabei zeigte sich, dass die Direkt-Arylierung eine Vielfalt an funktionellen Gruppen toleriert, wie z.B. Ether, Ester, Aldehyde und Nitrile. Die erste Direkt-Arylierung in der Polymerchemie wurde 1999 von Sévignon *et al.* dokumentiert.²¹ Darin wird die Synthese von regioregularem Poly(3-alkylthiophen) aus 2-Iod-3-alkylthiophen mit Palladiumacetat als Katalysator, äquimolaren Mengen an Tetrabutylammoniumbromid und einem Überschuss Kaliumcarbonat als Base in Dimethylformamid bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C beschrieben (Abbildung 10). Die Molmassen der unterschiedlich alkylierten Polymere wiesen jeweils ein maximales Zahlenmittel von etwa $M_n = 3.000$ g/mol auf. In Abhängigkeit von der Art der Alkylkette wurden unterschiedliche, terminale Gruppen am Ende des Polymerrückgrats festgestellt.

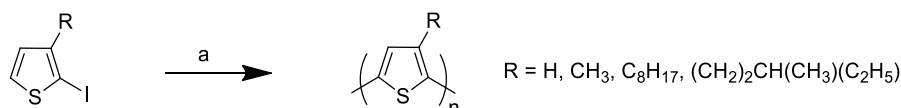


Abbildung 10 Synthese von Poly(3-alkylthiophen) mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation nach Sévignon:
a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$, K_2CO_3 , DMF

2010 beschrieb die Gruppe von Ozawa die Synthese von regioregularem „Head-to-Tail“ (Kopf-Schwanz-Addition) Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) ausgehend von 2-Brom-3-

hexylthiophen unter Einsatz des Herrmann-Beller-Katalysators *trans*-Di(μ -diacetat)bis[*o*-(*o*-tolylphosphin)benzyl]dipalladium(II) (im folgenden H.-B.-Kat. abgekürzt) und Cäsiumcarbonat als Base in Gegenwart unterschiedlicher Phosphinliganden in THF (Abbildung 11).²² Unter Verwendung von 1 mol % des Katalysators und 2 mol % Tris(dimethylaminophenyl)phosphin als Liganden wurde P3HT mit einem Zahlenmittel von $M_n = 30.600$ g/mol in 99 % Ausbeute erhalten.

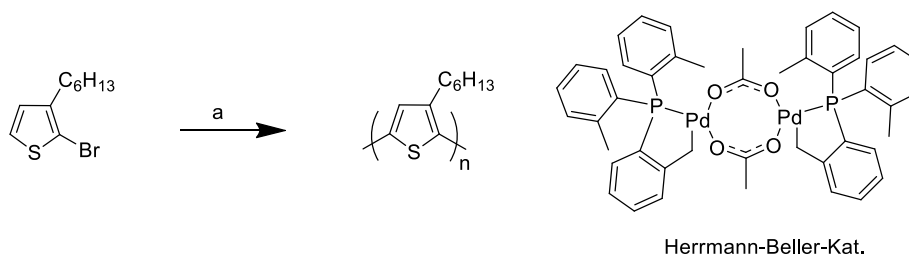


Abbildung 11 Synthese von P3HT nach Ozawa *et al.*: a) H.-B.-Kat., Phosphin-Ligand, K_2CO_3 , THF

Unter identischen Reaktionsbedingungen, allerdings in Gegenwart von Kaliumacetat, wurde diese P3HT-Synthese unter Zusatz von 0-3 mol % unterschiedlich substituierter Benzole als Endcapper untersucht.²³ Dabei verringerte sich das Zahlenmittel der Molmasse des Polymers bei steigendem Anteil an Endcapper, während die Molmassenverteilung schmäler wurde. Ein weiterer interessanter Aspekt liegt in der Tatsache, dass der Anteil an gebundenem Endcapper am Ende der Polymerkette abhängig vom Substituenten in 4-Position des verwendeten Endcappers ist. Die Gruppe von Kanbara beschrieb die Polykondensation von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol mit 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren durch Direkt-Arylierung (Abbildung 12).^{24,25} Bei der Synthese von Poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3,5,6-tetrafluor-1,4-phenylen)] in Gegenwart von 5 mol % Palladiumacetat, 10 mol % Phosphin-Ligand und Kaliumcarbonat als Base in DMAc war der Einsatz von Di-(*tert*-butyl)methylphosphintetrafluorborat als Ligand essentiell. Verwendung von anderen Liganden als auch die Phosphin-freie Kupplung dieses Monomer-Paars führen nicht zur gewünschten Polymerbildung. Die Gruppe von Kanbara beschrieb ebenfalls die Synthese von Poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)] ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren und 3,3',4,4'-Tetramethyl-2,2'-bithiophen.²⁶ Dabei zeigte sich interessanterweise, dass die Verwendung von Di-(*tert*-butyl)methylphosphintetrafluorborat als Ligand, welcher der einzige war, in dessen Gegenwart die Kupplung von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol erfolgreich war, für dieses Monomer-Paar zu keiner Polykondensation führte. In diesem Fall zeigte sich, dass sowohl Tricyclohexylphosphin (PCy_3) als Ligand als auch die Phosphin-freie Kupplungsvariante der beiden Monomere zu hochmolekularem Copolymer führte. Die beste Ausbeute wurde mit

87 % erzielt, wobei die Reaktion unter Phosphin-freien Bedingungen mit 2 mol % Palladiumacetat, 30 mol % Pivalinsäure (PivOH) und 2,5 Äquivalenten Kaliumcarbonat in DMAc durchgeführt wurde. Das Zahlenmittel der Molmasse ergab sich zu $M_n = 35.400$ g/mol mit einer Uneinheitlichkeit von $PD = 5,30$.

Diese beiden komplementären Ergebnisse zeigen, wie schwierig es derzeit noch ist, die richtigen Reaktionsbedingungen für eine spezielle Polykondensationsreaktion vorherzusagen. Obwohl in beiden Fällen 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren der dihalogenfunktionalisierte Baustein war, zeigen die Ergebnisse, dass die Wahl des Phosphin-Liganden abhängig vom zweiten Monomer-Baustein ist (Abbildung 12).

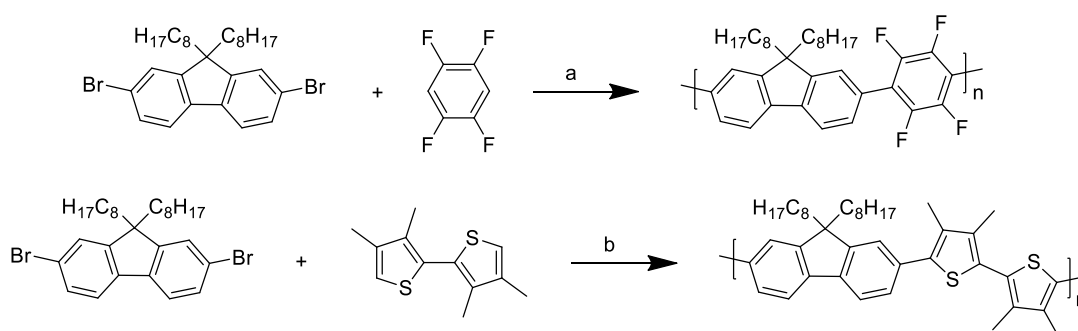


Abbildung 12 oben: Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol: a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}\cdot\text{HBF}_4$, K_2CO_3 , DMAc; **unten:** Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren und 3,3',4,4'-Tetramethylbithiophen: b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(\text{PCy}_3)\cdot\text{HBF}_4$, PivOH, K_2CO_3 , DMAc

Die richtige Wahl des Liganden für eine Polykondensation mittels Direkt-Arylierung ist deshalb nicht einfach. Wie Iizuka *et al.* bei der Polykondensation von dibromiertem bzw. diiodiertem Dithienosilol (DTS) und Thienopyrrolodion (TPD) gezeigt haben, führt die Verwendung von Tris(2-methoxyphenyl)phosphin teilweise zur Homokupplung von DTS-Monomeren, wohingegen es bei der Verwendung von Tris(2-dimethylaminophenyl)phosphin zu keiner Polymerbildung kommt. Erst die Kombination aus den beiden Liganden führt zur Bildung des gewünschten, alternierenden Copolymers, ohne homogegekuppelte DTS-Einheiten (Abbildung 13).²⁷

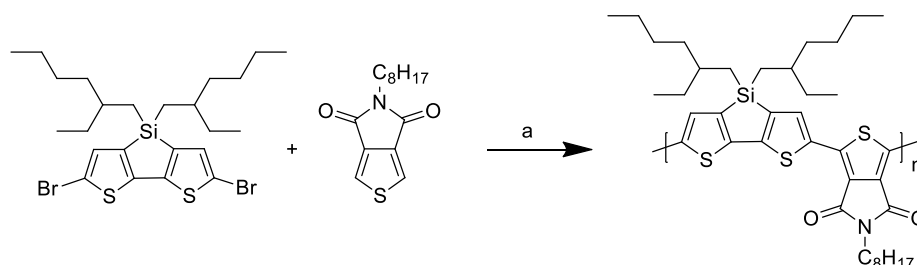


Abbildung 13 Polykondensation von Dibrom-DTS und TPD: a) Pd_2dba_3 , $\text{P}(2\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3/\text{P}(2\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$, Cs_2CO_3 , PivOH, Toluol

Berrouard *et al.* beschreiben die Synthese von Thienopyrrolodion-basierten Homo- als auch Copolymeren.^{28,29} Bei der Polykondensation von 5,5'-Dibrom-4,4'-dioctyl-2,2'-bithiophen

mit 5-(2-Hexyldecyl)-[3,4-*c*]thienopyrrol-4,6-dion konnten unter Einsatz von 4 mol % H.-B.-Kat., 8 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 2 Äquivalenten Cäsiumcarbonat als Base Molmassen von $M_n = 56.000$ g/mol erhalten werden (Abbildung 14). Im Vergleich dazu ergab die Polykondensation nach Stille geringere Molmassen in der Größenordnung von $M_n = 9.000$ g/mol.

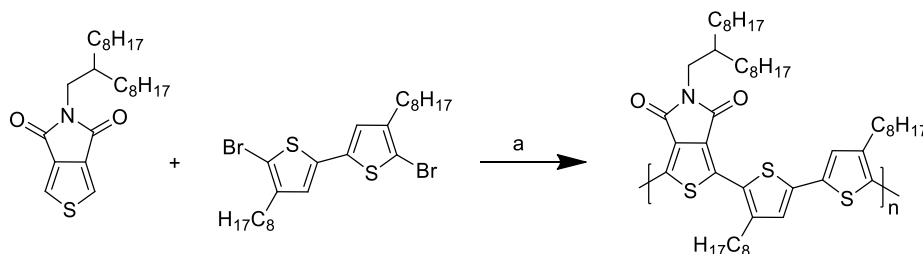


Abbildung 14 Polykondensation von 5,5'-Dibrom-4,4'-di(2-hexyldecyl)-2,2'-bithiophen und 5-(2-Hexyldecyl)-[3,4-*c*]thienopyrrol-4,6-dion: a) H.-B.-Kat., Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, Cs_2CO_3 , THF

Ein weiteres Monomer, welches mehrfach für die Direkt-Arylierung verwendet wurde, ist 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT). Zhao *et al.* beschreiben die Synthese von Poly[3,4-ethylendioxythiophen] (PEDOT) mit unterschiedlich substituierten Ethylendioxy-Einheiten.³⁰ Hierbei wurde das jeweils unsubstituierte Monomer mit dem jeweiligen dibromierten Monomer entsprechend Abbildung 15 polykondensiert. Bei der Reaktion von 3,3-Bis(hexyloxymethyl)-3,4-dihydro-2*H*-thieno[3,4-*b*][1,4]dioxepin mit dem dibromierten Analogon 6,8-Dibrom-3,3-bis(hexyloxymethyl)-3,4-dihydro-2*H*-thieno[3,4-*b*][1,4]dioxepin wurden unter Phosphin-freien Bedingungen mit 5 mol % Palladiumacetat als Katalysator und 2 Äquivalenten Cäsiumcarbonat als Base in DMF Molmassen von $M_n = 8.800$ g/mol erzielt, in einer Ausbeute von 60 %. Die Ausbeute konnte durch Einsatz von Triphenylphosphin als Ligand auf 92 % erhöht werden, wodurch sich allerdings die Molmassen auf $M_n = 7.400$ g/mol verringerten.

Die Gruppe um Kanbara nutzte EDOT als Comonomer für die Polykondensation mit 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (Abbildung 15).³¹ Das alternierende Copolymer konnte in Molmassen von bis zu $M_n = 42.700$ g/mol unter Einsatz von Palladiumacetat in Gegenwart von Adamantancarbonsäure (1-AdCOOH) unter basischen Bedingungen hergestellt werden.

Die Polykondensation dieser beiden Monomere wurde ebenfalls unter denselben Reaktionsbedingungen unter Mikrowellen-Heizung durchgeführt. Nach 30 min Reaktionszeit wurden bereits Molmassen von $M_n = 15.000$ g/mol erhalten.³²

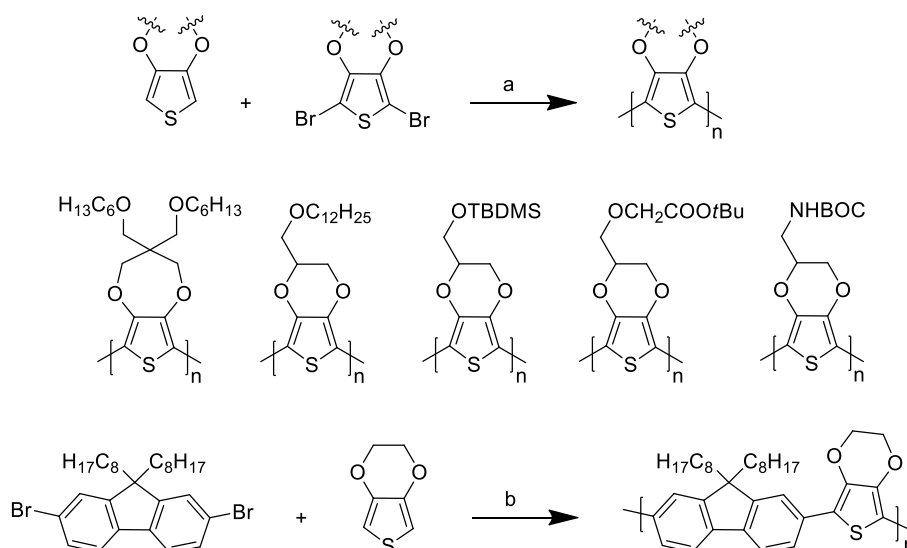


Abbildung 15 oben: Synthese von PEDOT und PRODOT nach Zhao *et al.*: a) Pd(OAc)₂, (PCy₃)₂·HBF₄, Cs₂CO₃, DMF; unten: Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren mit EDOT nach Yamazaki *et al.*: b) Pd(OAc)₂, 1-AdCOOH, K₂CO₃, DMAc

Interessanterweise zeigte Pivalinsäure als Additiv unter Mikrowellen-Bedingungen (MW) mit erzielten Molmassen von $M_n = 20.000$ g/mol eine höhere Reaktivität als Adamantancarbonsäure, während unter konventionellen Bedingungen eine geringere Reaktivität als Adamantancarbonsäure beobachtet wurde. Zudem führte die Verwendung von Kaliumpivalat anstatt der Mischung aus Kaliumcarbonat und Pivalinsäure unter identischen Reaktionsbedingungen zu wesentlich höheren Molmassen von $M_n = 48.000$ g/mol. Eine zusätzliche Erhöhung der Molmassen auf 77.000 g/mol konnte erreicht werden, indem die Monomerkonzentration von 0,3 M auf 0,1 M gesenkt wurde. Diese optimierten Reaktionsbedingungen wurden auf die Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren und 4,4'-Dinonyl-2,2'-bithiazol übertragen (Abbildung 16). Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C konnte Poly[(4,4'-dinonyl-2,2'-bithiazol)-*alt*-(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] mit Molmassen von $M_n = 48.000$ g/mol isoliert werden.

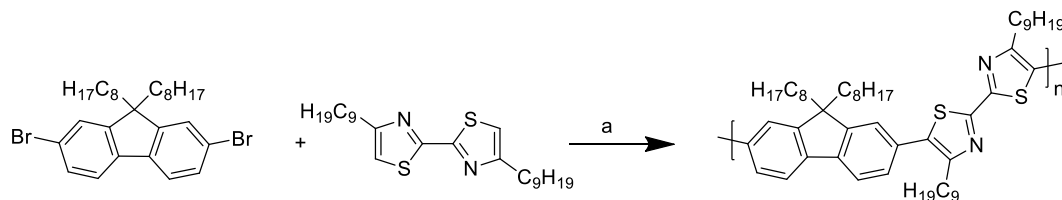


Abbildung 16 Synthese von Poly[(4,4'-dinonyl-2,2'-bithiazol)-*alt*-(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] nach Choi *et al.*: a) Pd(OAc)₂, KOiPr, DMAc, MW

Die Direkt-Arylierung kann nicht nur für die Synthese von linearen, alternierenden Copolymeren genutzt werden, sondern auch für die Herstellung von quervernetzten, dreidimensionalen Netzwerken, was Liu *et al.* mit der erfolgreichen Synthese von fluorierten, porösen Netzwerken gezeigt haben.³³ So konnte 1,3,5-Tribrombenzol mit

1,2,4,5-Tetrafluorbenzol in Gegenwart von 5 mol% Palladiumacetat, 10 mol % Di-(*tert*-butyl)methylphosphintetrafluorborat und Kaliumacetat in DMAc polykondensiert werden (Abbildung 17). BET-Messungen ergaben für das resultierende, mikroporöse Polymernetzwerk eine S_{BET} -Oberfläche von $1170 \text{ m}^2/\text{g}$. Unter denselben Reaktionsbedingungen wurde 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol ebenfalls mit Tetrakis(4-bromphenyl)methan polykondensiert. Das entstandene Netzwerk zeigte eine S_{BET} -Oberfläche von $1020 \text{ m}^2/\text{g}$.

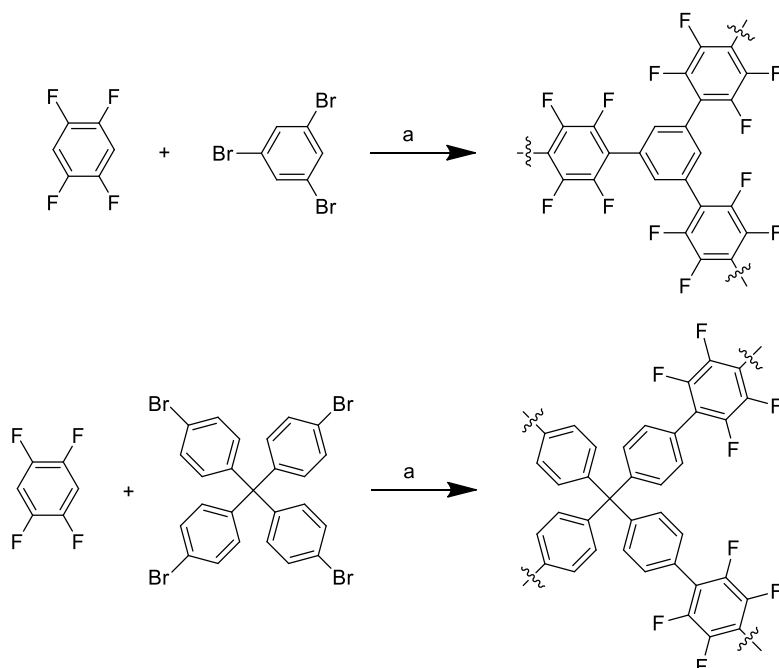


Abbildung 17 Polykondensation von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol mit 1,3,5-Tribrombenzol (oben) und Tetrakis(4-bromphenyl)methan (unten) nach Choi *et al.*: a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}\cdot\text{HBF}_4$, KOAc , DMAc

Wie die Gruppe um Sommer gezeigt hat, kann die Direkt-Arylierung darüber hinaus auch zur Synthese von Monomeren genutzt werden, welche dann in traditionellen Polykondensationsreaktionen weiter umgesetzt werden können.³⁴ So wurden 2 Äquivalente 2-Brom-3-hexylthiophen mit 4,7-Dibrombenzo[*c*]thiadiazol in Gegenwart von Palladiumacetat, Tricyclohexylphosphin, Pivalinsäure und Kaliumcarbonat in DMAc bei 60°C über einen Zeitraum von fünf Tagen zu 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*]thiadiazol gekuppelt. Allerdings waren die Ausbeuten mit 26 % recht gering, da das entstandene Produkt unter diesen Bedingungen zu Oligomeren weiter reagiert. Aufgrund dessen wurde der Bromsubstituent in 2-Brom-3-hexylthiophen gegen Chlor ersetzt, da dieses in Kupplungsreaktionen eine geringere Reaktivität aufweist. Das Kupplungsprodukt 4,7-Bis(5-chlor-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*]thiadiazol, welches nun in 81 % Ausbeute isoliert werden konnte, wurde dann in einer Suzuki-Reaktion mit 2,7-Bis(4',4',5',5'-

tetramethyl-1',3',2'-dioxyborolan-2'-yl)-*N*-9''-heptadecanylcarbazol zu dem entsprechenden Copolymer polykondensiert (Abbildung 18).

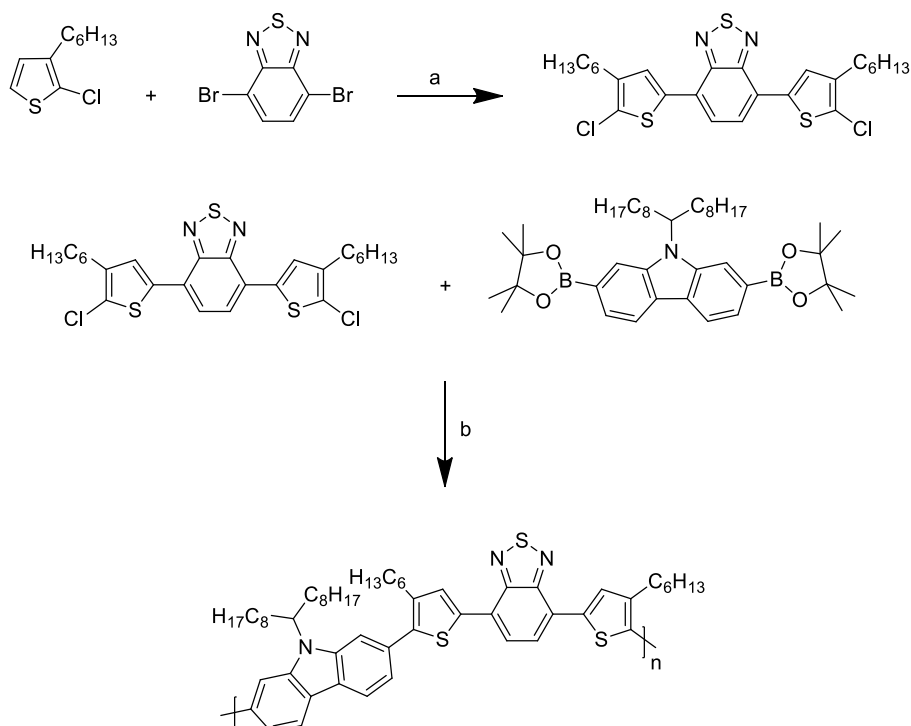


Abbildung 18 Polymersynthese nach Lombeck *et al.*: Synthese des Monomers 4,7-Bis(5-chlor-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c]thiadiazol mittels Direkt-Arylierung und anschließende Polykondensation nach Suzuki a) Pd(OAc)₂, PCy₃, PivOH, K₂CO₃, DMAc; b) Pd₂dba₃, K₂CO₃, Aliquat 336®, SPhos, Toluol

Darüber hinaus synthetisierten Lombeck *et al.* auch das alternierende Copolymer Poly[9-(1-octylonyl)-9*H*-carbazol)-*alt*-(bis(4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol)] durch DAP aus den Monomeren 4,7-Bis(4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (TBT) und 2,7-Dibrom-9-(1-octylonyl)-9*H*-carbazol (Cbz-Br₂).³⁵ Dabei konnten sie erstmals belegen, dass es unter bestimmten Reaktionsbedingungen bei der Kupplung dieses Monomerpaars zu Homokupplungs-Strukturdefekten kommen kann. Das Auftreten von TBT-Homokupplungen des Bausteins TBT konnte erfolgreich durch die Zugabe eines Phosphin-Liganden unterdrückt werden, während das Auftreten von Cbz-Cbz-Dyaden durch eine Absenkung der Reaktionstemperatur unterdrückt wurde.

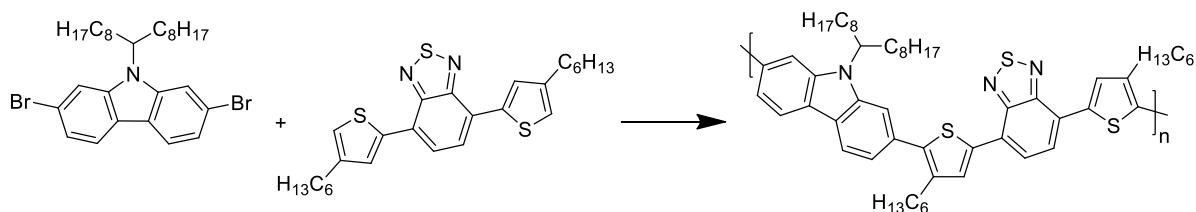


Abbildung 19 Synthese von Poly[9-(1-octylonyl)-9*H*-carbazol)-*alt*-(bis(4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol)] nach Lombeck *et al.*

Weiterhin konnte die Sommer-Gruppe zeigen, dass es möglich ist, unsubstituiertes Thiophen und Furan per Direkt-Arylierung mit dibromierten Akzeptormolekülen wie Benzo[*c*]thiadiazol (BT-Br₂), Tetrafluorbenzol (FB-Br₂) und Naphthalin-1,4,5,8-bis(dicarboximid) (NDI-Br₂) zu kuppeln (Abbildung 20).³⁶ Um eine Polykondensation zu verhindern und auf der Stufe des „small-molecules“ die Reaktion zu beenden, wurden Furan bzw. Thiophen in einem 15- bis 20-fachen Überschuss eingesetzt und die Reaktionen bei Temperaturen zwischen 60 °C und 80 °C geführt. Dabei hat sich gezeigt, dass für die Kupplung von NDI-Br₂ Toluol als Lösemittel essentiell ist, da es unter Verwendung von DMAc zur nukleophilen Substitution von Pivalat am NDI-Gerüst kommt. Es wird vermutet, dass bei der Aufarbeitung eine Verseifung stattfindet, sodass eine Hydroxy-Gruppe an das NDI-Monomer eingeführt wird. Dies macht es für die weitere Verwendung in fortführenden (Poly)Kondensationen unbrauchbar. Die beiden Bausteine BT-Br₂ und FB-Br₂ konnten in DMAc zu den gewünschten Produkten gekuppelt werden. Die Ausbeuten betragen bei allen Kupplungsreaktionen unter optimierten Reaktionsbedingungen 57 – 95 %.

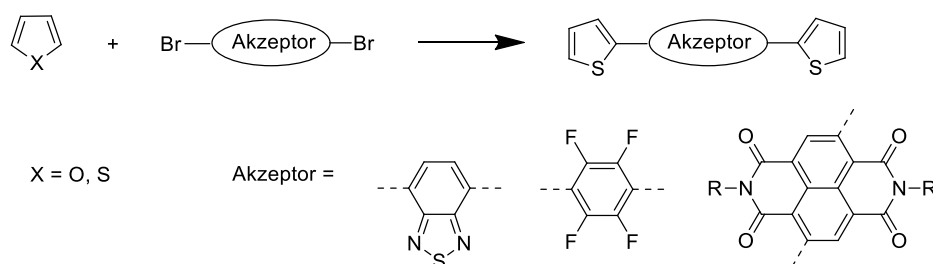


Abbildung 20 Synthese von kleinen Molekülen nach Matsidik *et al.*

Die angeführten Beispiele zeigen, dass die Direkt-Arylierung eine vielseitig anwendbare und alternative Kupplungsmethode in der Synthesechemie darstellt, die auch in der Polymersynthese immer mehr an Bedeutung gewinnt.³⁷ Obwohl die Direkt-Arylierung mittlerweile immer mehr Anwendung findet, gibt es noch keine allgemeine Vorschrift in Bezug auf die zu wählenden, korrekten Reaktionsparameter. Wie bereits zuvor geschildert, gibt es Kupplungspartner, bei denen ein bestimmter Ligand notwendig ist, um die Kondensationsreaktion zu ermöglichen, während andere Kupplungspaare ohne den Einsatz eines Liganden erfolgreich gekuppelt werden können. Des Weiteren beeinflussen die Wahl des Katalysators, des Lösemittels als auch der Base die Kupplungsreaktion. Ferner ist der Reaktionsmechanismus noch nicht vollständig geklärt, sodass keine genauen Aussagen über den Reaktionsverlauf und mögliche Nebenreaktionen getroffen werden können.

1.4 Motivation

Im Rahmen dieser Dissertation werden Donor-Akzeptor-basierte Polymere für eine mögliche Verwendung in Bauelementen der organischen Elektronik über den Direkt-Arylierungs-Mechanismus synthetisiert. Dabei werden die Reaktionsparameter der Direkt-Arylierung variiert und deren Einfluss auf die Polykondensation der entsprechenden Kupplungspartner untersucht. Der Fokus liegt hierbei zunächst auf dem alternierenden Copolymer Poly(cyclopentadithiophen-*alt*-benzothiadiazol), welches ein vielversprechendes Polymer für die o.g. Anwendungen darstellt.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen werden die ermittelten Reaktionsparameter auf andere Kondensationsreaktionen übertragen, die auf strukturähnlichen Monomeren beruhen. Dabei sollen die Ergebnisse der Polykondensationsreaktionen zeigen, ob und inwieweit eine allgemeingültige Reaktionsvorschrift formuliert werden kann bzw. inwieweit die Direkt-Arylierung Einschränkungen in Bezug auf Monomere und Substitutionsmuster unterliegt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sollen neue Einblicke in die noch wenig untersuchte Direkt-Arylierungs-Polykondensation liefern und zu einem tieferen Verständnis dieser führen.

Anmerkung:

Die in dieser Dissertation präsentierte Reihenfolge der Polymersynthesen gibt nicht die tatsächliche Reihenfolge der Experimente im Labor wieder. Die hier präsentierte Reihenfolge dient vielmehr der Strukturierung der Dissertation. Das führte dazu, dass später erlangte Kenntnisse, z.B. zum Auftreten einer Homokupplung nicht auf einige der bereits zuvor durchgeführten Synthesen angewendet werden konnten.

2 Direkt-Arylierungs-Polykondensation

2.1 Synthese von Copolymeren auf der Basis von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-benzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol]

Aufgrund seiner kleinen Bandlücke stellt Poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (PCPDTBT) ein sehr interessantes Polymer für die Verwendung als aktives Material in organischen Solarzellen dar. In Abhängigkeit der für die Löslichkeit notwendigen Alkylgruppen in 4,4-Position der Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-Einheit (CPDT) zeigt es in organischen Feldeffekttransistoren Loch-Mobilitäten von $>5 \text{ cm}^2$ bzw. einen Wirkungsgrad von bis zu 5,5 % in organischen „bulk-heterojunction“ Solarzellen (BHJ OSCs) unter Verwendung von PCPDTBT/PCBM bzw. PCPDTBT/CdSe als Mischung in der aktiven Schicht.³⁸⁻⁴¹ Die für diese Studien verwendeten Polymere wurden über Suzuki- bzw. Stille-Kreuzkupplungsreaktionen hergestellt.^{42,43} Um die Herstellung von CPDT-Diboronsäureestern bzw. CPDT-Distannylaten zu vermeiden, wurde in dieser Arbeit die Direkt-Arylierung als Kupplungsmethode angewendet. Dazu wurde das unfunctionalisierte CPDT mit 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (BT-Br₂) zur Reaktion gebracht (Abbildung 21).

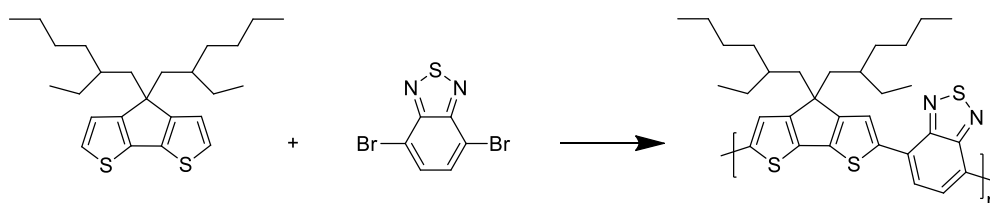


Abbildung 21 Synthese von PCPDTBT durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation

Die Darstellung von 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (CPDT) erfolgte nach der von Asawapirom *et al.* vorgestellten Methode (Abbildung 22).⁴⁴ Hierbei wurde zunächst Thiophen-3-carbaldehyd in einer Benzoin-analogen Additionsreaktion in Gegenwart von 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid als Katalysator und Triethylamin als Base zu 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon umgesetzt. Unter Verwendung von Kupfersulfat als Oxidationsmittel wurde 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion erhalten, welches wiederum analog zur Benzilsäure-Umlagerung mit Kaliumhydroxid zu 2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure reagierte.

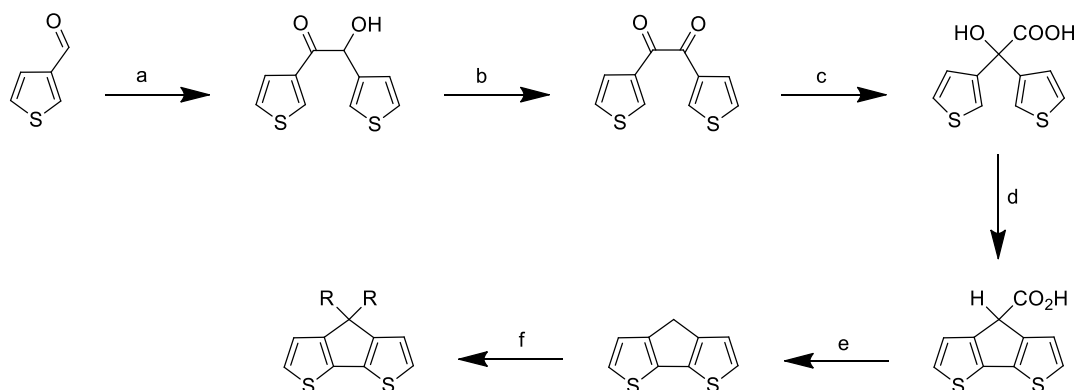


Abbildung 22 Synthese von 4,4-Dialkyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen: a) 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid, NEt_3 , EtOH; b) CuSO_4 , H_2O /Pyridin; c) KOH, EtOH/ H_2O ; d) AlCl_3 , Benzol; e) Cu, Chinolin; f) KOH, KI, Halogenalkan (R= 2-Ethylhexyl), DMSO

Die intramolekulare Cyclisierung mit Aluminiumtrichlorid in Benzol nach Friedl-Crafts führte zur Bildung von 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure. Diese wurde mit elementarem Kupfer zu 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen decarboxyliert. Durch anschließende Dialkylierung mit 2-Ethylhexylbromid in Gegenwart von Kaliumhydroxid und katalytischen Mengen Kaliumiodid wurde das Produkt 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen erhalten.

Die Bromierung von Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (BT) zu 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (BT- Br_2) erfolgte nach Pilgram *et al.* mit Brom in 45 %iger, wässriger Bromwasserstoffsäure (Abbildung 23).⁴⁵

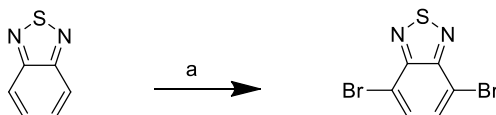


Abbildung 23 Bromierung von BT: a) Br_2 , HBr

Die Polykondensationsreaktion der beiden Monomere CPDT und BT- Br_2 wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Dabei wurden Faktoren wie der Katalysator, die Zugabe von Phosphinliganden, das Lösemittel als auch die Reaktionszeit variiert.⁴⁶ Als Grundlage diente zunächst ein von Baghbanzadeh *et al.*⁴⁷ sowie Fujinami *et al.*²⁶ beschriebenes System. Im Fall von Baghbanzadeh *et al.* bestand das katalytische System aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und Triphenylphosfin in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base und Pivalinsäure in Dimethylacetamid als Lösemittel. Fujinami *et al.* ersetzten Triphenylphosfin durch Triphenylphosphoniumtetrafluorborat. Die Polykondensation wurde zunächst nach den Reaktionsbedingungen von Fujinami *et al.* durchgeführt. Dabei wurde allerdings auf Pivalinsäure als Additiv verzichtet. Die Ergebnisse der Polykondensationen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Polykondensation von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen und 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol zu PCPDTBT^a

	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
K01-003-2	L1	DMAc	72	DCM	20.300	2,02	27
				CHCl ₃	46.300	2,38	52
K01-006*	L1	DMAc	72	Hex	7.900	1,54	6
				DCM	15.900	2,25	37
				CHCl ₃	40.700	3,00	32
K01-008	L1	DMAc	24	DCM	15.800	2,02	30
				CHCl ₃	30.900	2,78	31
K01-002	L1	Toluol	72	Hex	1.700	1,35	11
				DCM	2.300	1,61	11
K01-007	-	DMAc	72	DCM	27.700	2,92	21
				CHCl ₃	55.100	2,81	21
K01-009	-	DMAc	24	DCM	32.000	3,07	32
				CHCl ₃	62.200	3,10	37
K02-001	L2	DMAc	72				-
K02-002	L2	Toluol	72	Hex	1.700	1,47	41
P021**	-	DMAc	24	Hex	7.700	1,23	7
				DCM	13.700	1,55	43
				CHCl ₃	21.600	1,67	13
P024***	-	DMAc	1	Hex	3.400	1,65	16
				DCM	9.100	2,02	47

^a Die Reaktionen wurden unter Verwendung von 4 mol % Pd(OAc)₂, 8 mol% Phosphinligand und 1,5 Äquiv. K₂CO₃ in 10 ml Lösemittel durchgeführt. L1 = Tricyclohexylphosphintetrafluorborat; L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin. *Die Reaktion wurde mit 2 mol % Katalysator und 4 mol% Phosphinligand durchgeführt. **Cs₂CO₃ als Base *** Mikrowellen-assistierte Reaktion.

Die Polykondensationsreaktion mit 4 mol % Palladiumacetat und 8 mol % Tricyclohexylphosphintetrafluorborat als Ligand in Dimethylacetamid mit 1,5 Äquivalenten Kaliumcarbonat als Base in Abwesenheit von Pivalinsäure führte zu PCPDTBT in einer Gesamtausbeute von 79 %. Die beiden erhaltenen hochmolekularen Dichlormethan- und Chloroform-Fractionen standen im Verhältnis 2:1. Die DCM-Fraktion zeigt ein Zahlenmittel M_n = 20.300 g/mol und eine Polydispersität PD = 2,02, während die Chloroform-Fraktion ein Zahlenmittel M_n = 46.300 g/mol mit einem PDI von 2,38 aufweist (K01-003-2). Die Halbierung der Menge an Katalysator und Ligand resultierte ebenfalls in hochmolekularem PCPDTBT, jedoch fiel die Ausbeute an DCM- und Chloroform-Fraktion geringer aus (K01-006). Unter Verkürzung der Reaktionszeit von 72 h auf 24 h wurde PCPDTBT mit einem Zahlenmittel von M_n = 30.900 g/mol (Chloroform-Fraktion) in einer Gesamtausbeute von 79 % erhalten (K01-008).

Der Einsatz von Toluol aufgrund seiner Eigenschaft, hochmolekulare Polymere besser lösen zu können als DMAc, führte unter den ursprünglichen Reaktionsbedingungen mit 4 mol %

Katalysator nur zu niedermolekularen Oligomeren (K01-002). Dies korreliert mit Ergebnissen von Kuwabara *et al.*, die nachweisen konnten, dass Thiophene mit elektronenschiebenden Substituenten in Toluol sehr geringe Reaktivitäten zeigen, während sie in DMAc sehr hohe Reaktivitäten aufweisen.⁴⁸ Hingegen zeigen Thiophene mit elektronenziehenden Substituenten gute Reaktivitäten in Toluol, während sie ein schlechtes Reaktionsverhalten in DMAc aufweisen.

Weiterhin wurden in der Literatur Phosphin-freie (Poly)Kondensationsreaktionen an Thiophenen beschrieben, so z.B. die Polykondensation von 3,3',4,4'-Tetramethylbithiophen und 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren zu Poly[(9,9-dioctylfluoren)-*alt*-(3,3',4,4'-tetramethylbithiophen)] nach Fujinami *et al.*²⁶ bzw. die Arylierung von Thiophenen zu aryl-substituierten Thiophen-Derivaten.^{19,49} Die in Abwesenheit von Tricyclohexylphosphintetrafluorborat durchgeführte Kupplung (Reaktionszeit 72 h) lieferte die höchsten Molmassen, mit $M_n = 27.700$ g/mol für die Dichlormethan-Fraktion, sowie $M_n = 55.100$ g/mol für die Chloroform-Fraktion (K01-007). Aufgrund eines hohen Anteils von in gängigen Lösemitteln unlöslichem Polymer war die Gesamtausbeute mit 42 % im Vergleich zu K01-003-2 deutlich geringer (K01-009). Unter Verkürzung der Reaktionszeit auf 24 h wurden Molmassen $M_n = 32.000$ g/mol für die DCM-Fraktion, sowie $M_n = 62.200$ g/mol für die Chloroform-Fraktion erhalten. Gleichzeitig konnte die Gesamtausbeute auf 69 % gesteigert werden. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen von Tan *et al.* überein, die eine schnellere Reaktion unter Phosphin-freien Reaktionsbedingungen beschreiben.¹⁴

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich der Austausch der Base von K_2CO_3 zu Cs_2CO_3 unter Phosphin-freien Bedingungen auf die Polykondensation auswirkt. Gegenüber der Verwendung von Kaliumcarbonat zeigte sich, dass die Ausbeuten bei stark reduzierter Molmasse marginal geringer ausfielen. Die Molmassenverteilung verringerte sich ebenfalls um den Faktor 2. Ein weiterer Phosphinligand, welcher sich nach Berrouard *et al.* bei der Polykondensation von 5-Alkyl[3,4-*c*]thienopyrrol-4,6-dion mit 5,5'-Dibrom-4,4'-dihexyl-2,2'-bithiophen als effektiv erwiesen hat, ist Tris(2-methoxyphenyl)phosphin.²⁹ Im Fall von CPDT und BT-Br₂ als Kupplungspartner wurde unter Verwendung dieses Liganden in Gegenwart von Kaliumcarbonat in DMAc als Lösemittel kein Polymer gebildet (Tabelle 1, K02-001), während in Toluol eine in Hexan lösliche Fraktion mit Molmassen von $M_n = 1.700$ g/mol in 41 % Ausbeute erhalten wurde. Dieses Ergebnis bekräftigt nochmals die geringe Reaktivität von alkylierten Thiophenen in Toluol.

Eine zusätzliche Variation der Reaktionsführung bestand darin, die Polykondensationsreaktion mit Palladiumacetat als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base

in DMAc Mikrowellen-unterstützt durchzuführen. Nach 1 h Reaktionszeit bei 110 °C ergaben sich nach Soxhlet-Extraktion zwei Fraktionen mit einer Gesamtausbeute von 63 %. Ein Viertel davon bildete die Hexan-Fraktion mit molaren Massen von $M_n = 3.400$ g/mol und einer Polydispersität von $PD = 1,65$. Der Rest entfiel auf die höhermolekulare DCM-Fraktion mit einer Molmasse von $M_n = 9.100$ g/mol und einer Polydispersität von $PD = 2,02$.

Obwohl die Polykondensation von CPDT und BT-Br₂ mit Palladiumacetat als Katalysator in DMAc zu hochmolekularem PCPDTBT führte, wurden weitere Katalysatorsysteme untersucht, um die Molmassen gegebenenfalls nochmals steigern zu können.

Wang *et al.* nutzten für die Synthese von hochmolekularem, regioregularem “head-to-tail” Poly(3-hexylthiophen) ausgehend von 2-Brom-3-hexylthiophen den nach den Erfindern benannten Herrmann-Beller-Katalysator (H.-B.-Kat.), *trans*-Di(μ -acetat)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphin)benzyl]dipalladium(II) in THF als Lösemittel.²² Bezugnehmend auf Herrmann *et al.*, zeigt der H.-B.-Kat. eine wesentlich höhere Stabilität bei hohen Temperaturen, was in einer längeren Lebensdauer des Katalysators resultiert.⁵⁰

Die Polykondensation unter Verwendung des H.-B.-Kat.s mit 1,5 Äquivalenten Kaliumcarbonat in DMAc lieferte nach 24 h Reaktionszeit lediglich Oligomere mit einem Zahlenmittel von $M_n = 1.600$ g/mol (vergl. P010). Eine Erhöhung der Reaktionszeit unter diesen Reaktionsbedingungen erwies sich als essentiell, um höhermolekulares PCPDTBT zu erhalten. Bei einer Reaktionszeit von 72 h wurden nach Soxhlet-Extraktion eine DCM-Fraktion mit einem Zahlenmittel von $M_n = 12.500$ g/mol und eine Chloroform-Fraktion mit einem Zahlenmittel von $M_n = 38.200$ g/mol erhalten. Auffallend ist hierbei die im Vergleich zur Verwendung von Palladiumacetat schmalere Molmassenverteilung.

Ein weiterer Faktor, welcher untersucht wurde, war die Zugabe von Acetat in Form von Kaliumacetat zur Reaktionslösung, wie bereits bei Roger *et al.* beschrieben.^{49,51} Die Reaktion von BT-Br₂ mit CPDT in Gegenwart von 4 mol % Pd(OAc)₂ als Katalysator, 1,5 Äquivalenten Kaliumcarbonat als Base und 0,3 Äquivalenten Kaliumacetat als zusätzliches Additiv ergab nach 24 h Reaktionszeit bei 110 °C in DMAc hochmolekulares PCPDTBT in einer Gesamtausbeute von 65 %. Nach Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion ergab sich für die Dichlormethan-Fraktion eine Molmasse von $M_n = 26.900$ g/mol mit einem $PD = 2,57$, sowie eine Chloroform-Fraktion mit einer molaren Masse von $M_n = 49.100$ g/mol und einer Polydispersität $PD = 3,36$. Wurden 1,0 Äquivalente anstatt 0,3 Äquivalente Kaliumacetat verwendet, so konnten die Molmassen nochmals leicht gesteigert werden (vergl. P045). Zugleich jedoch verringerte sich die Gesamtausbeute aufgrund der Bildung von nicht mehr in Lösung zu bringendem Polymer auf 61 %.

2 Direkt-Arylierungs-Polykondensation

Tabelle 2 Polykondensationsreaktion von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen und 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol zu PCPDTBT

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P010	H.-B.-Kat.	-	DMAc	24	EA	1.600	1,31	47
P011	H.-B.-Kat.	-	DMAc	72	Hex	7.100	1,23	10
					DCM	12.500	1,74	35
					CHCl ₃	38.200	2,09	40
P026	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24	DCM	26.900	2,57	53
					CHCl ₃	49.100	3,36	12
P045	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24	DCM	33.100	3,17	43
					CHCl ₃	51.500	4,25	18
P048	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	72	Hex	4.800	1,23	9
					DCM	9.300	1,31	27
					CHCl ₃	16.000	1,34	19
P049	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	THF	48				-
P052	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	DMAc	72	EA	2.000	1,25	25
					Hex	6.800	1,34	29
					DCM	16.500	1,31	21
					CHCl ₃	29.300	1,58	3
P050	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	48	DCM	47.300	4,56	29
					CHCl ₃	148.600	3,49	19

Die Reaktionen wurden unter Verwendung von 4 mol % Kat. geführt. Die Menge an Phosphin-Ligand, Kaliumcarbonat und Kaliumacetat wurde variiert. L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin.

Zwei weitere, effiziente Katalyse-Systeme wurden von Wakioka *et al.* vorgestellt.⁵² Dabei wurde bei der Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol der Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium-Chloroform-Komplex als Katalysator-Vorstufe mit Cäsiumcarbonat als Base und Tris(2-methoxyphenyl)phosphin als Ligand in THF eingesetzt. Die aktive Palladiumacetat-Spezies wurde hierbei *in situ* unter Zugabe von unterschiedlichen Säuren, beispielsweise Essigsäure oder Adamantansäure, aus dem Palladium(0)-Komplex erzeugt. Unter ähnlichen Bedingungen ist die Polykondensation zu Thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-basierten, alternierenden Copolymeren beschrieben.⁵³ Dabei wurde die Palladiumacetat-Spezies aus Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) generiert. Letzteres System wurde ebenfalls für die Synthese von PCPDTBT getestet.

Die Reaktion von CPDT mit BT-Br₂ unter Verwendung von 4 mol % Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) mit 3,0 Äquiv. Kaliumcarbonat, 1 Äquiv. Kaliumacetat sowie 4 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin in THF lieferte PCPDTBT mit verhältnismäßig moderaten Molmassen und Ausbeuten. Dabei wurden nach 72 h eine Dichlormethan-Fraktion mit einem Zahlenmittel von M_n = 9.300 g/mol in einer Ausbeute von 27 % und eine Chloroform-Fraktion mit M_n = 16.000 g/mol in 19 % Ausbeute erhalten (P048). Bei dem Versuch, höhere Molmassen unter Phosphin-freien Bedingungen in THF zu

erreichen, konnte trotz einer Reaktionszeit von 48 h kein Polymer hergestellt werden (P049). Die Polykondensation in Analogie zu P048 mit Phosphin-Ligand in DMAc ergab eine breite Molmassenverteilung, nach Soxhlet-Extraktion lagen vier Fraktionen vor (P052). Dabei entfielen 25 % auf Oligomere, welche in der Ethylacetat-Fraktion von höhermolekularen Polymeren abgetrennt werden konnten. Weitere 29 % entfielen auf die Hexan-Fraktion mit einem Zahlenmittel $M_n = 6.800$ g/mol, was etwa 12 Wiederholungseinheiten entspricht. Mit einer Ausbeute von 21 % weist die DCM-Fraktion zwar die geringste Menge, jedoch eine moderate Molmasse $M_n = 16.500$ g/mol auf. Dabei sind die Molmassen dieser Fraktion fast doppelt so groß wie unter identischen Bedingungen in THF. Höhermolekulares PCPDTBT konnte nur in Spuren isoliert werden. Die Polydispersität der einzelnen Fraktionen betrug durchschnittlich 1,30 (P052). Im Gegensatz zu der misslungenen Synthese unter Phosphin-freien Reaktionsbedingungen in THF, konnte in DMAc unter denselben Reaktionsbedingungen Polymer synthetisiert werden. Dabei wurden die höchsten Molmassen aller Polykondensationsreaktionen erhalten. Die GPC-Hochtemperaturmessung in Trichlorbenzol weist für die Dichlormethan-Fraktion eine Molmasse $M_n = 47.300$ g/mol auf, sowie $M_n = 148.600$ g/mol für die Chloroform-Fraktion. Diese wurden in 29 % bzw. 19 % isoliert. Der restliche Teil des Polymers bildete einen Feststoff, welcher selbst in siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol nicht mehr in Lösung zu bringen war. DMAc als Lösemittel begünstigt unter Phosphin-freien Reaktionsbedingungen die Bildung des Polymers im Gegensatz zu THF (vergl. P049 und P050). Dies legt nahe, dass DMAc nicht nur als Lösemittel dient, sondern gleichzeitig als Ligand am Palladium koordiniert, wodurch die Kondensationsreaktion der Aromaten erleichtert wird.

Für eine Umkehr des Substitutionsmusters wurde CPDT mit Benzyltrimethylammoniumtribromid (BTMA-Br₃) in Gegenwart von Zinn(II)chlorid in trockenem DMF bromiert (Abbildung 24).⁵⁴ Das Produkt 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta-[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (CPDT-Br₂) wurde in 97 %iger Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten.

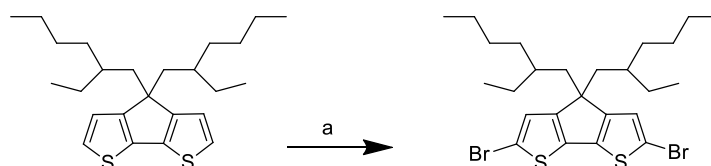


Abbildung 24 Bromierung von CPDT: a) BTMA-Br₃, ZnCl₂, DMF

Die Polykondensation von CPDT-Br₂ und BT mit 4 mol % Palladiumacetat als Katalysator und 8 mol % Tricyclohexylphosphoniumtetrafluorborat als Ligand in Gegenwart von

Kaliumcarbonat führte in DMAc zu keiner Polykondensation. Auch der Versuch, die Reaktion unter Phosphin-freien Bedingungen durchzuführen und somit die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, sowie die Zugabe von Kaliumacetat, führten selbst bei einer Reaktionszeit von 72 h nicht zur Bildung des gewünschten Produktes. Daraus lässt sich schließen, dass die Protonen in Position 4 und 7 des unsubstituierten Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazols nicht azide genug sind, um im Laufe der Polykondensation abstrahiert zu werden (Abbildung 25).

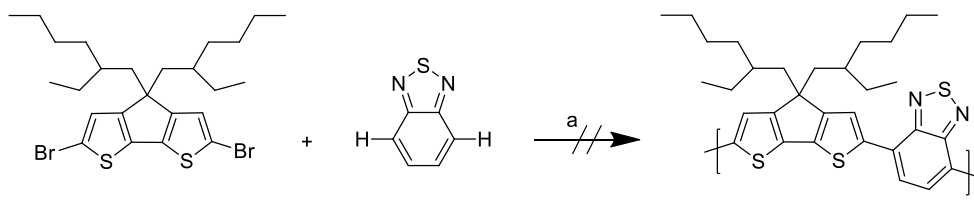


Abbildung 25 Nicht zugängliche Syntheseroute für PCPDTBT: a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(\text{PCy}_3)_3\text{HBF}_4$, K_2CO_3 , (KOAc) , DMAc

2.2 Untersuchung des mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation synthetisierten PCPDTs

Um die Eigenschaften des mittels Direkt-Arylierung hergestellten PCPDTBTs untersuchen und vergleichen zu können, wurde als Vergleichsprobe PCPDTBT herangezogen, welches über die Kreuzkupplungsreaktion nach Stille hergestellt wurde. Dieses PCPDTBT wurde ausgehend von BT- Br_2 und 2,6-Bis(tributylstannyl)-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen unter Verwendung von 10 mol % Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid als Katalysator für 3 Tage in Toluol polykondensiert (Abbildung 26). Die Molmasse der Chloroform-Fraktion lag bei $M_n = 18.500 \text{ g/mol}$ mit einer PD = 1,35.

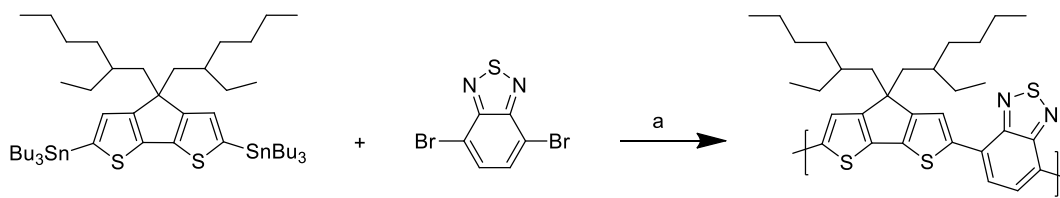


Abbildung 26 Synthese von PCPDTBT nach Stille: a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Toluol

Abbildung 27 zeigt einen Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der mittels Direkt-Arylierung (K01-003-2) als auch mittels Stille-Kupplung synthetisierten Polymere. Das Direkt-Arylierungs-Produkt zeigt ein Absorptionsmaximum bei 712 nm. Dies entspricht einer hypsochromen Verschiebung von 7 nm gegenüber dem Stille-Produkt, welches ein

Absorptionsmaximum bei 719 nm aufweist. Auch im Emissionsspektrum (PL) zeigt sich eine Blau-Verschiebung von 790 nm (Stille-Produkt) hin zu 781 nm für das Direkt-Arylierungsprodukt.

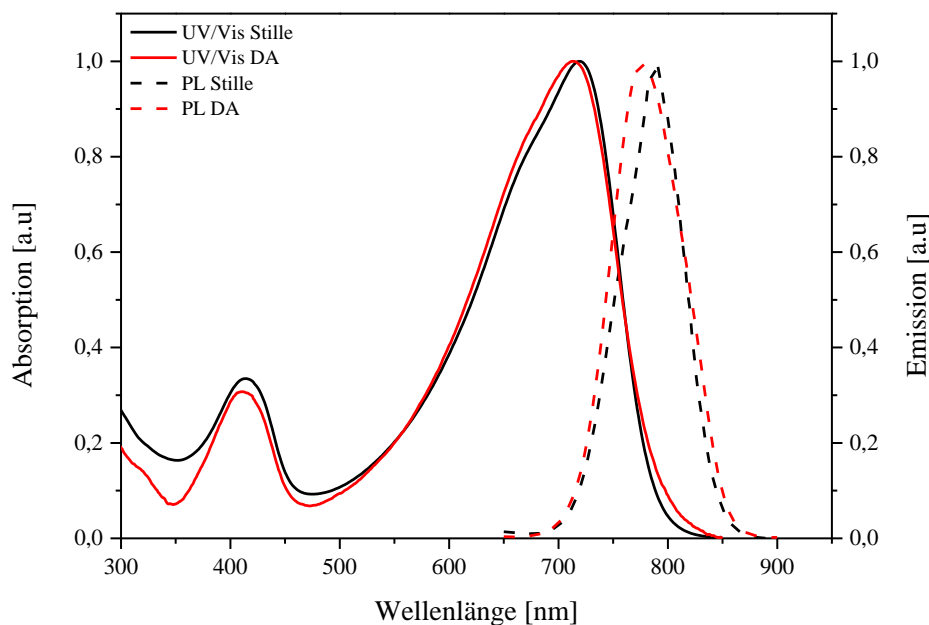


Abbildung 27 Vergleich der normierten Absorptions- und Emissionsspektren von PCPDTBT nach Stille und mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation (K01-003-2) in Chloroform (PL-Anregungswellenlänge 620 nm)

Einen Hinweis auf den Grund der Verschiebung liefert die Kernresonanzspektroskopie. Abbildung 28 zeigt einen Vergleich der Protonen-Kernresonanzspektren von K01-003-2 (Direkt-Arylierung) und PCPDTBT nach Stille. Im aliphatischen Bereich von 0,65 – 2,37 ppm erkennt man die für die 2-Ethylhexyl-Kette typischen Signale. Betrachtet man jedoch den aromatischen Bereich, so sind neben den für PCPDTBT typischen Signalen bei 8,14 ppm und 7,92 ppm zwei weitere, schwächere Signale bei 8,60 ppm und 8,23 ppm zu erkennen.

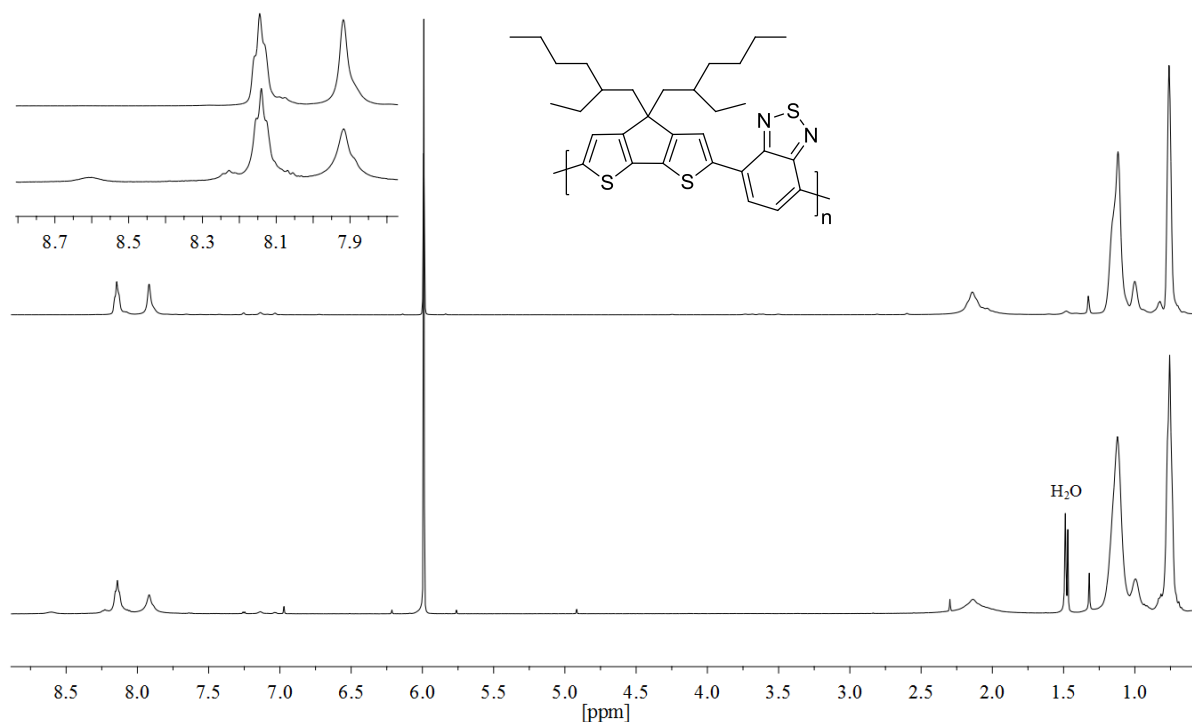


Abbildung 28 Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von PCPDTBT nach Stille (oben) und von K01-003-2 (unten) in C₂D₂Cl₄ bei 80 °C

Die Signale a und b weisen ein Verhältnis der Integrale von 1:0,78 auf. Das Verhältnis des Signals d in Relation zu Signal a beträgt 0,09:1, das von Signal c zu Signal a hat ein Verhältnis von 0,13:1 (vergl. Abbildung 29). Da die beiden Monomere CPDT und BT-Br₂ im Verhältnis 1:1 eingesetzt worden sind, sollte auch das Verhältnis der Signale des zum Schwefel β-ständigen Protons von CPDT zu dem in Position 5 des BT-Monomers ständigen Protons 1:1 betragen. Dieses Verhältnis ergibt sich aber nur, wenn man die Integrale der Signale b, c und d aufsummiert und ins Verhältnis von Signal a setzt ((b+c+d)/a=1:1).

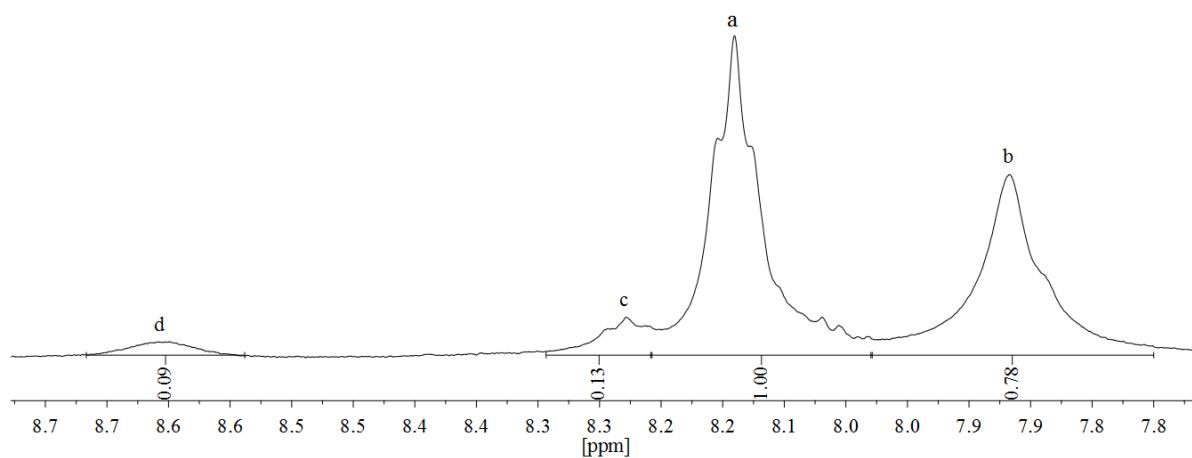


Abbildung 29 Verhältnis der Integrale der aromatischen Signale von K01-003-2 hergestellt über DAP

Aufgrund dieser Feststellung wurden auch andere, durch Direkt-Arylierung hergestellte PCPDTBT-Copolymere auf dieses Phänomen mittels Kernresonanzspektroskopie analysiert. In Abbildung 30 sind die aromatischen Bereiche der Polymere K01-007, P021 und P024 dargestellt. Sowohl die Reaktionsführung unter Phosphin-freien Bedingungen (K01-007) als auch die Mikrowellen-unterstützte Reaktion (P024) zeigen, dass hier, wie schon bei der Polykondensation zu K01-003-2, zwei zusätzliche Signale (bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen) erscheinen. Dies gilt auch für das Polymer P021, bei dem Cäsium als Base eingesetzt wurde. Hier ist jedoch die Intensität der zusätzlichen Signale kleiner.

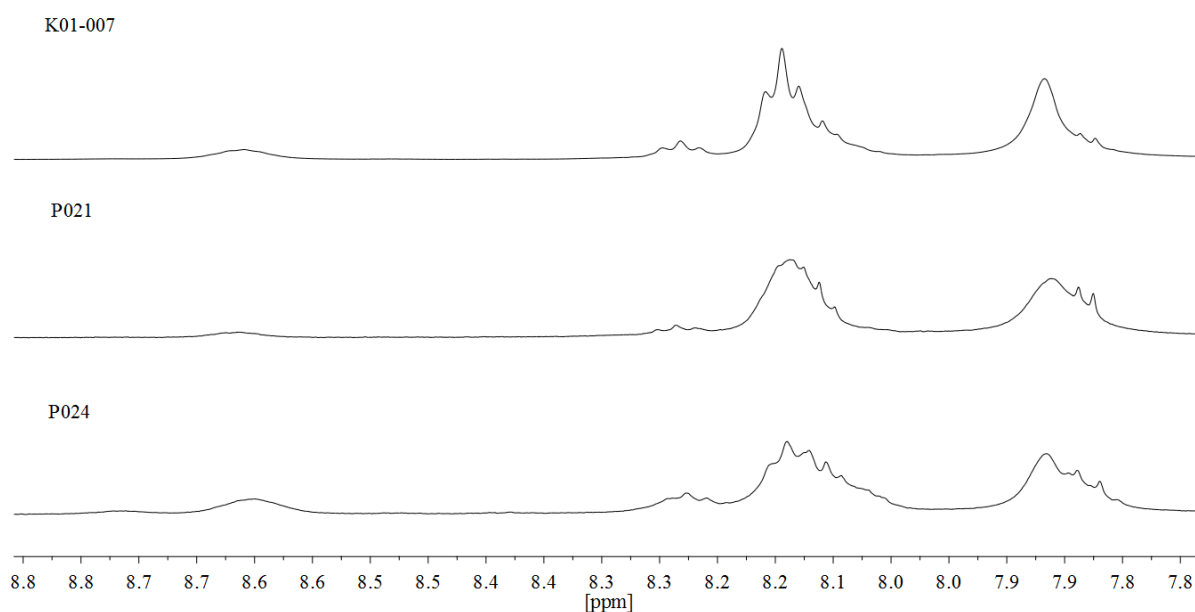


Abbildung 30 Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere K01-007 (oben), P021 (mitte) und P024 (unten) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 80°C

Abbildung 31 zeigt den aromatischen Bereich von P011, P048, P050 und P052. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von P011, welches mit dem H.-B.-Kat. hergestellt wurde, sind dagegen nur zwei Signale zu erkennen, ein breites Singulett bei 7,91 ppm sowie ein Triplett bei 8,14 ppm mit einer Kopplung von $J = 8,9$ Hz. Dasselbe Ergebnis resultiert bei Verwendung von Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) mit Tris(2-methoxyphenyl)phosphin als Ligand und THF als Lösemittel (P048). Auch hier sind lediglich die beiden (Haupt-)Signale zu erkennen, welche erhalten werden, wenn die Reaktionsführung nach Stille gewählt wird. Das $^1\text{H-NMR}$ von P052 zeigt, dass der Wechsel von THF als Lösemittel zu DMAc unter ansonsten gleich bleibenden Bedingungen wiederum zu zwei zusätzlichen Signalen führt, einem Triplett bei 8,24 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 9,5$ Hz sowie einem Signal bei 8,62 ppm. Gleiches zeigt sich unter Phosphin-freien Reaktionsbedingungen für die Synthese von P050.

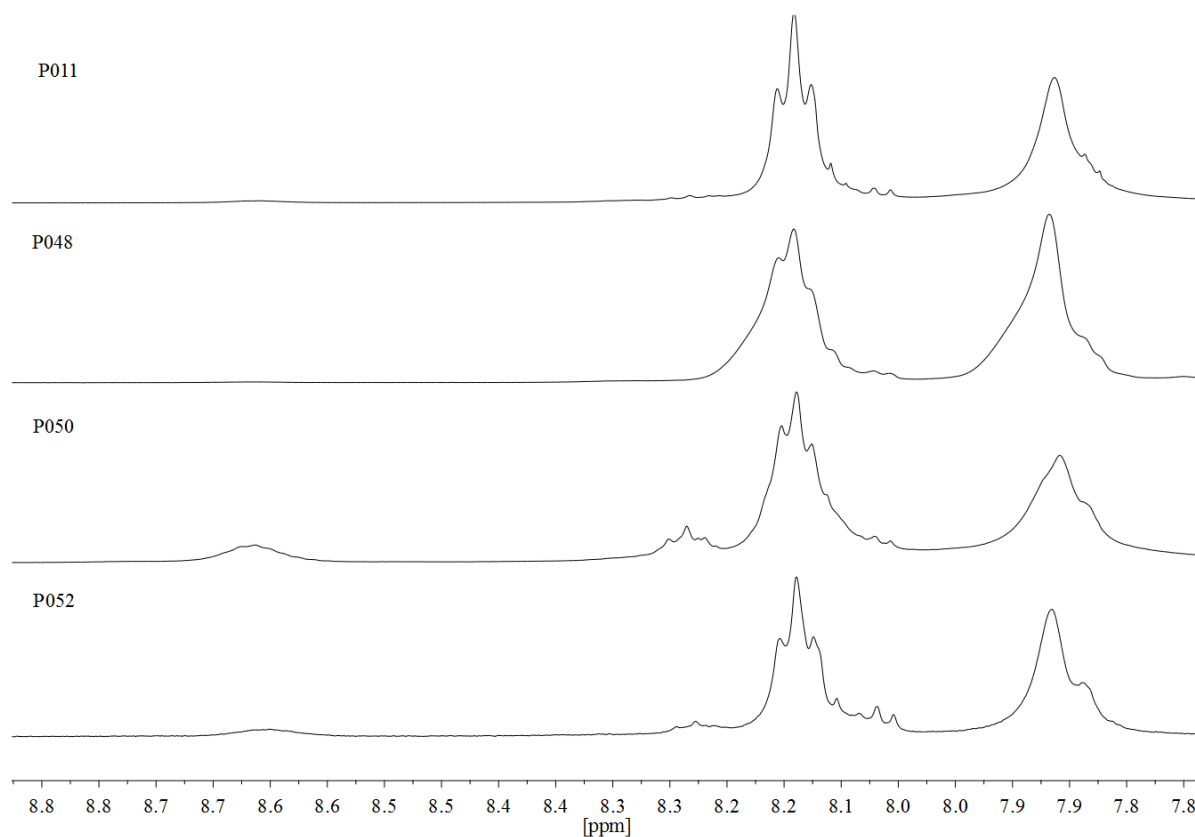


Abbildung 31 Aromatischer Bereich der ¹H-NMR-Spektren der Polymere P011, P048, P050 und P052 in C₂D₂Cl₄ bei 80 °C

Sowohl die Änderung der optischen Eigenschaften als auch die zusätzlichen Signale im NMR-Spektrum lassen unterschiedliche Schlüsse zu: i) Durch das Fehlen einer dirigierenden Gruppe (z.B. Stannyl) in den Positionen 2 und 6 der CPDT-Einheit, kann es in unsubstituiertem CPDT zu einer Fehlsubstitution in Position 3 anstatt in Position 2 kommen. Die CPDT-Einheit wäre somit zum Teil 3,6-substituiert anstatt 2,6-substituiert zu sein, ii) CPDT könnte nicht nur zweifach in den Positionen 2 und 6, sondern dreifach substituiert werden, was eine Verzweigung der Polymerkette zur Folge hätte.⁵⁵ iii) Homokupplungen haben die Folge, dass die Donor-Akzeptor-Bausteine nicht fehlerfrei alternierend gekuppelt wären.

Um diese Frage klären zu können, wurden die Positionen 3 und 5 des CPDT-Monomers bzw. die Positionen 5 und 6 des BT-Monomers durch Substituenten blockiert, um mögliche Fehlverknüpfungen bzw. Verzweigungen des Polymerrückgrats zu unterbinden. Durch die Kombination des 3,5-disubstituierten CPDTs mit BT bzw. des 5,6-disubstituierten BTs mit CPDT, kann eine Aussage darüber getroffen werden, an welchem Monomer eine mögliche Fehlsubstitution bzw. Verzweigung stattfindet. Das Auftreten von zusätzlichen Signalen bei dem Copolymer aus 5,6-disubstituiertem BT und 3,5-disubstituiertem CPDT wäre dagegen

durch das Fehlen *ortho*-positionierter Wasserstoffe im Polymerrückgrat ein Beweis für das Auftreten einer Homokupplung.⁵⁶

2.2.1 Synthese der Methyl-substituierten Polymere auf Basis von PCPDTBT

Um die im vorangegangenen Abschnitt 2.2 gestellten Fragen beantworten zu können, sollte zunächst das CPDT-Monomer modifiziert werden. Dabei fiel die Wahl des Substituenten auf die Methyl-Gruppe, da sie unter den Alkylsubstituenten den geringsten sterischen Einfluss hat. Darüber hinaus wird kein wesentlicher, elektronischer Effekt auf die Polykondensationsreaktion erwartet.

Da die Einführung von Methyl-Substituenten in die Positionen 3 und 5 von CPDT nicht direkt möglich ist, sollte 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (MCPDT) ausgehend von 4-Methylthiophen-3-carbaldehyd analog der bereits beschriebenen CPDT-Synthese neu aufgebaut werden (Abbildung 32).

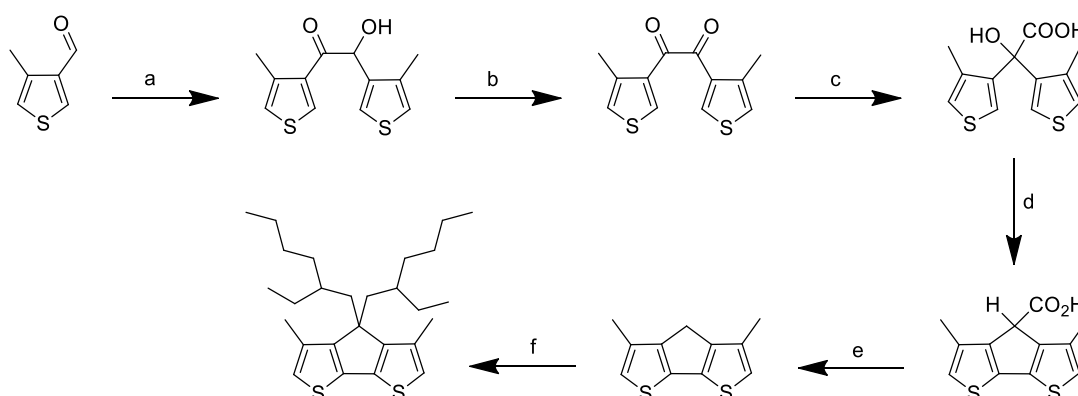


Abbildung 32 Syntheseroute für 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen: a) 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid, NEt_3 , EtOH; b) CuSO_4 , H_2O /Pyridin; c) KOH, EtOH/ H_2O ; d) AlCl_3 , Benzol; e) Cu, Chinolin; f) KOH, KI, 2-Ethylhexylbromid, DMSO

Den ersten Schritt hierfür stellte die Synthese von 4-Methylthiophen-3-carbaldehyd nach Gronowitz *et al.* ausgehend von 3-Brom-4-methylthiophen dar.⁵⁷ Das gewünschte Produkt wurde in 66 %iger Ausbeute nach Destillation und anschließender säulenchromatographischer Reinigung erhalten.

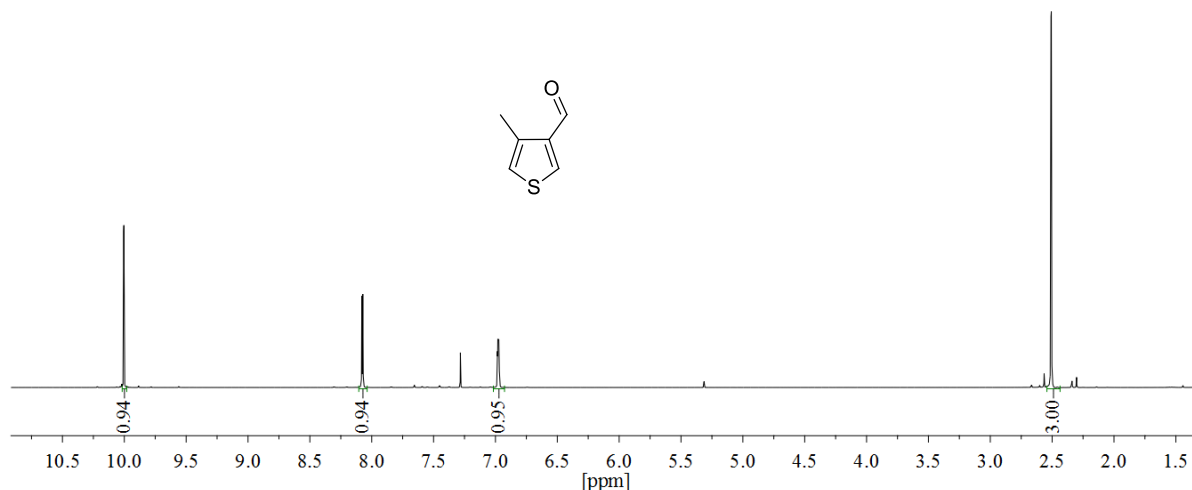


Abbildung 33 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Methylthiophen-3-carbaldehyd

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt im tiefem Feld ein Dublett bei 10,0 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 0,7$ Hz für das Proton der Aldehyd-Funktion, sowie ein Dublett bei 8,08 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 3,2$ Hz und ein Multipllett bei 6,98 ppm für die beiden aromatischen Protonen (Abbildung 33). Im aliphatischen Bereich wird ein Dublett bei 2,51 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 1,1$ Hz für die drei Protonen der Methylgruppe detektiert. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liefert die Methylgruppe ein Signal bei 15,2 ppm, das Carbonylsignal der Aldehyd-Funktion ist bei 185,7 ppm zu finden. Die vier aromatischen Kohlenstoffe des Thiophens weisen chemische Verschiebungen von 123,4, 137,8, 139,0 und 140,6 ppm auf. Das Massenspektrum bestätigt die Bildung des Produktes mit einem Molekülpeak bei $m/z = 126,0$.

Der Aldehyd wurde mit 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid als Katalysator in Gegenwart von Triethylamin in Ethanol zu 2-Hydroxy-1,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)ethanon umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Ethanol wurde das Produkt in einer Ausbeute von 40 % erhalten.

Die beiden Methylgruppen des α -Hydroxyketons liefern zwei Dubletts bei 2,53 und 2,28 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 1,0$ bzw. $J = 0,9$ Hz (Abbildung 34). Im aromatischen Bereich sind zwei Dubletts bei 7,75 ppm und 7,16 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 3,1$ bzw. $J = 3,2$ Hz, sowie zwei Dubletts vom Quartett bei 6,97 ppm und 6,94 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils $J = 3,1$ und $J = 1,0$ Hz zu erkennen. Das zur Carbonylfunktion α -ständige Proton und die OH-Gruppe weisen eine chemische Verschiebung von 5,77 und 4,34 ppm auf.

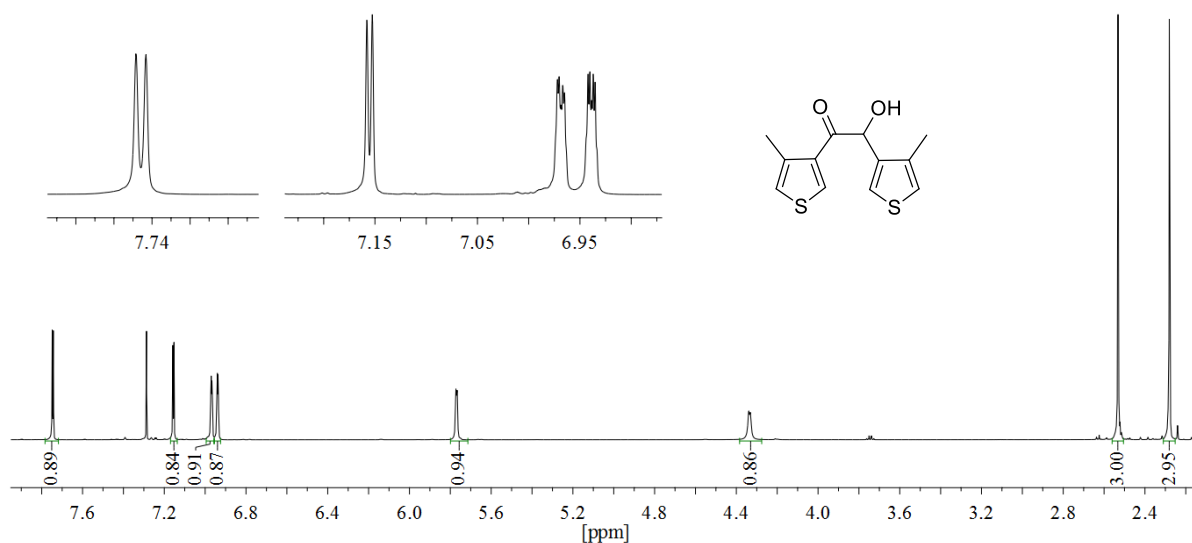


Abbildung 34 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Hydroxy-1,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)ethanon

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Signale für die Methylgruppen bei 14,4 und 16,6 ppm sowie ein Signal für die Carbonylgruppe bei 194,1 ppm. Bei 71,9 ppm erkennt man das Signal des Kohlenstoffatoms mit der Alkoholfunktion. Im aromatischen Bereich erkennt man die acht Signale für die Kohlenstoffe der beiden nicht chemisch äquivalenten Thiophen-Ringe. Das Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 251,0$.

Die Oxidation von 2-Hydroxy-1,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)ethanon zu 1,2-Bis(4-methylthiophen-3-yl)ethan-1,2-dion mit Kupfersulfat in einer Mischung aus Wasser und Triethylamin (1:2) lieferte das erwartete Produkt in einer Ausbeute von 87 %. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Dublett bei 8,14 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 3,1$ Hz und ein Multipllett von 7,04 – 7,01 ppm für die vier Protonen der beiden Thiophenringe, sowie ein Dublett bei 2,59 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 0,8$ Hz für die beiden Methylgruppen (Abbildung 35).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigen die vier aromatischen Kohlenstoffe der beiden chemisch nun äquivalenten Thiophenringe Verschiebungen von 123,3, 135,2, 139,5 und 139,6 ppm. Der Keton-Kohlenstoff ist bei 188,6 ppm zu sehen, die beiden Methylgruppen bei 16,4 ppm. Im Massenspektrum wird das Diketon bei einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 250,0$ detektiert.

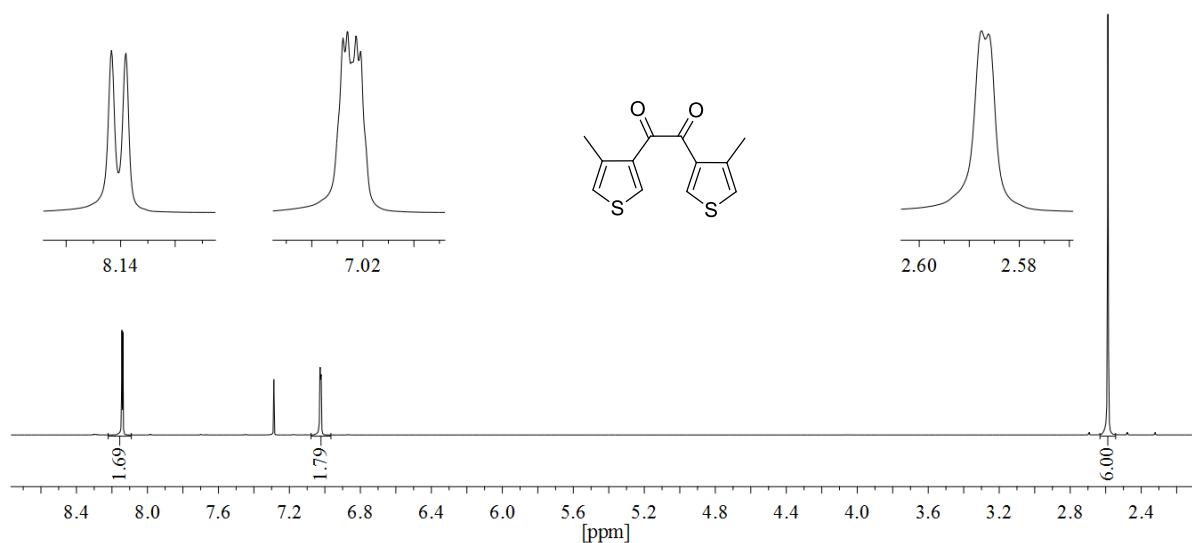


Abbildung 35 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,2-Bis(4-methylthiophen-3-yl)ethan-1,2-dion in CDCl_3

Die anschließende Umlagerungsreaktion zur 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure war unter den aus der CPDT-Synthese bekannten Bedingungen mit Kaliumhydroxid in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol nicht zugänglich. Sowohl der Wechsel des Lösemittels zu Methanol bzw. Isopropanol, als auch der Einsatz von Kalium-*tert*-butoxid anstelle von Kaliumhydroxid resultierten nicht in dem gewünschten Produkt 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure (Abbildung 36).

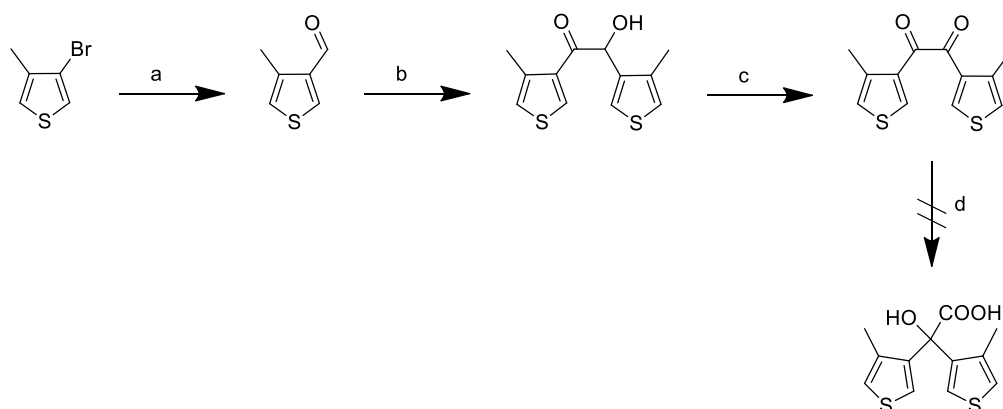


Abbildung 36 Misslungene Synthese von MCPDT: a) *n*-BuLi, DMF, THF; b) 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid, NEt_3 , EtOH; c) CuSO_4 , H_2O /Pyridin; d) KOH, EtOH/ H_2O

Eine erfolgreiche Alternative stellt die Patentschrift nach Izawa *et al.*⁵⁸ zur Synthese des zur 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-analogen Addukts 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester dar.

Im ersten Syntheseschritt wurde dazu *tert*-Butylmethyloxalat ausgehend von Methyloxalylchlorid und *tert*-Butanol in Gegenwart von Pyridin synthetisiert.⁵⁹ Aus dem entsprechenden 4-Methyl-3-bromthiophen wird laut Literatur mit 10 Äquivalenten

Magnesiumbromid-Diethyletherat das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt und mit dem zuvor synthetisierten *tert*-Butylmethyloxalat zu *tert*-Butyl-2-(4-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetat umgesetzt. Im letzten Schritt wird unter identischen Bedingungen mit einem weiteren Äquivalent Grignard-Reagenz 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester synthetisiert (Abbildung 37).

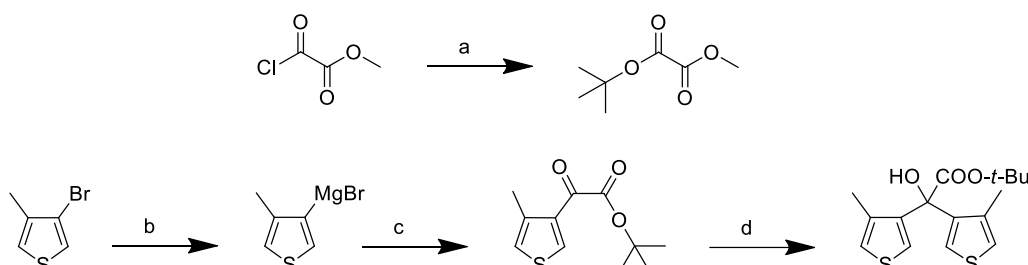


Abbildung 37 Synthese von 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester: a) *tert*-Butanol, Pyridin; b) 1. *n*-BuLi, 2. MgBr₂·OEt₂, THF; c) *tert*-Butylmethyloxalat, THF; d) 4-Methylthiophen-3-magnesiumbromid, THF

Die Synthese des *tert*-Butylmethyloxalats erfolgte in 76 %iger Ausbeute. Jedoch wurde die Herstellung des 4-Methylthiophen-3-magnesiumbromids dahingehend abgeändert, dass aufgrund der schlechten Löslichkeit des Magnesiumbromid-Diethyletherats in THF nur 1,2 Äquivalente des Etherats eingesetzt wurden. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurden zwei Produkte isoliert. Bei dem ersten Produkt handelt es sich laut ¹H-NMR-Spektrum um 2-(4-Methylthiophen-3-yl)-2-oxoessigsäure-*tert*-butylester (Abbildung 38).

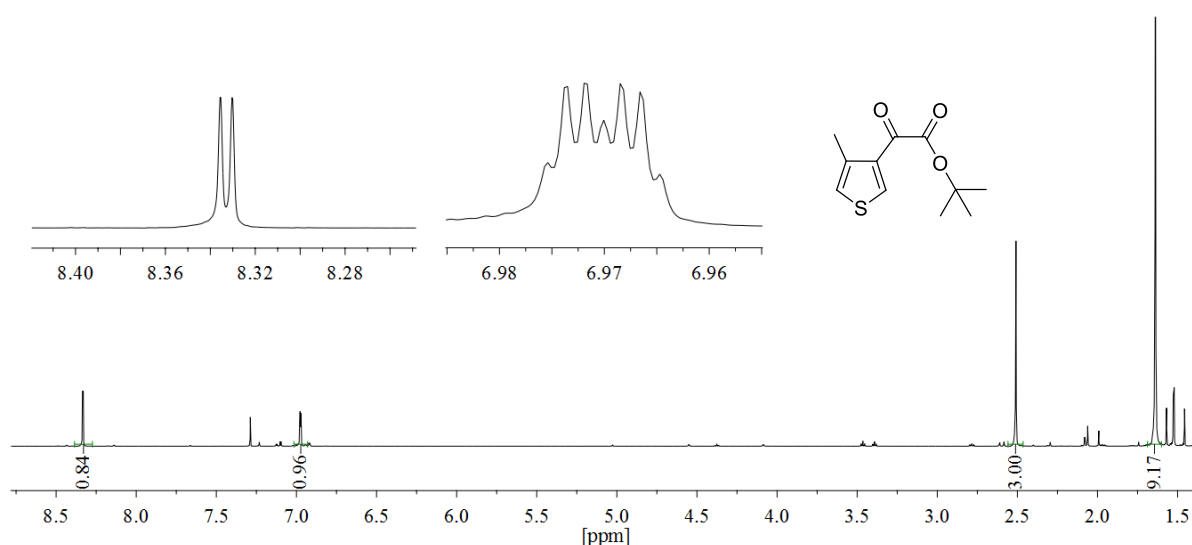


Abbildung 38 ¹H-NMR-Spektrum von 2-(4-Methylthiophen-3-yl)-2-oxoessigsäure-*tert*-butylester in CDCl₃

Die beiden Wasserstoffatome des Thiophens zeigen ein Dublett bei 8,33 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 3,2$ Hz sowie ein Dublett vom Quartett mit $J = 3,1$ und $J = 0,9$ Hz bei 6,97 ppm. Die Methylgruppe des Thiophens zeigt eine chemische

Verschiebung von 2,51 ppm (d, $J = 1,1$ Hz), die *tert*-Butylgruppe ein Singulett bei 1,64 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal des Ketons bei 181,1 ppm zu sehen, das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms des Esters bei 163,0 ppm. Die Kohlenstoffe des Thiophenrings zeigen Shifts von 139,9, 139,1, 135,0 und 123,0 ppm, während die Signale der *tert*-Butylgruppe bei 84,2 und 28,0 ppm zu erkennen sind. Der Methylsubstituent des Thiophens ist bei einer chemischen Verschiebung von 16,3 ppm zu beobachten. Die Entstehung des Produktes wird durch einen Molekülpeak mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 226,0$ in der GC-MS-Analyse belegt.

Bei dem zweiten isolierten Produkt handelt es sich um den 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester, das für die anschließende Cyclisierung gewünschte Produkt (Abbildung 39).

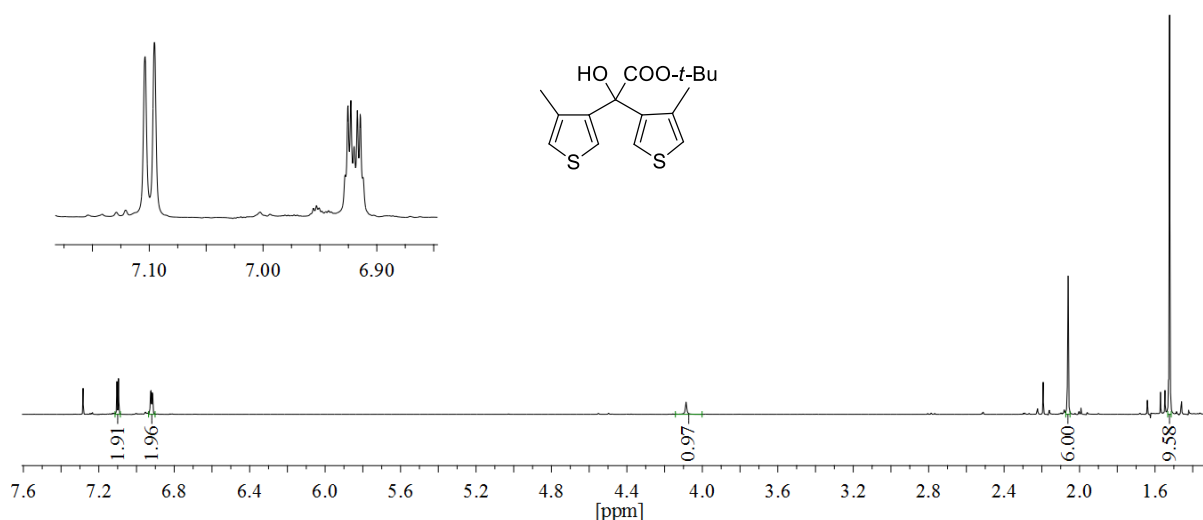


Abbildung 39 ^1H -NMR-Spektrum von 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester in CDCl_3

Die Wasserstoffe der Thiophene bilden ein Dublett bei 7,10 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 3,3$ Hz sowie ein Dublett vom Quartett bei 6,92 ppm mit Kopplungskonstanten von $J = 3,1$ Hz und 0,9 Hz. Im ^{13}C -Spektrum findet sich das Signal des verbrückenden Kohlenstoffatoms mit der Hydroxy-Funktionalität bei 77,7 ppm. Die Signale für die Kohlenstoffe der beiden chemisch äquivalenten Thiophenringe erscheinen bei 140,7, 139,5, 123,7 sowie 122,7 ppm. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Ester-Funktionalität ist bei 172,6 ppm zu erkennen. Die GC-MS-Analyse zeigt einen Molekülpeak mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 324,0$.

Somit ist der gewünschte 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester auch in einem Reaktionsschritt zugänglich. Aufgrund dessen wurde das gewünschte Produkt bei der erneuten Herstellung der Zielkomponente MCPDT direkt durch Zugabe von

2,5 Äquiv. des Grignard-Reagenzes zu *tert*-Butylmethyloxalat synthetisiert (Abbildung 40). Die Ausbeute von 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester beträgt hierbei 65 %.

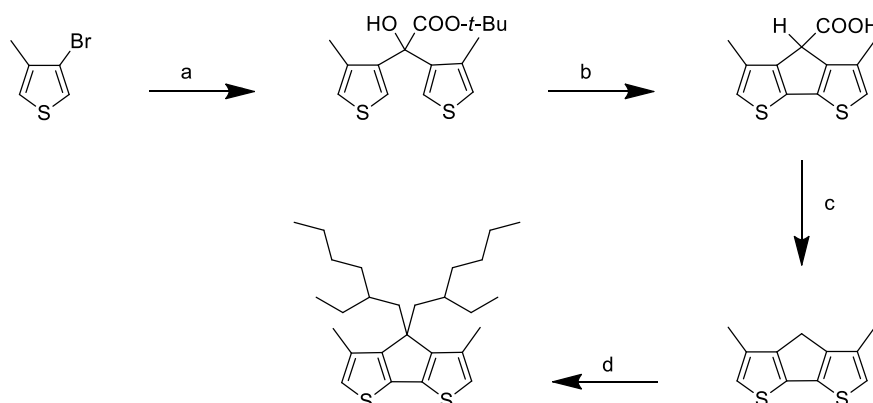


Abbildung 40 Syntheseroute für MCPDT: a) 1. *n*-BuLi, 2. MgBr₂·OEt₂, 3. *tert*-Butylmethyloxalat, THF; b) AlCl₃, DCE; c) Cu, Chinolin; d) KOH, KI, 2-Ethylhexylbromid, DMSO

Die letzten drei Reaktionsschritte zur Zielverbindung 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (MCPDT) wurden wiederum analog zur CPDT-Synthese durchgeführt. Zuerst erfolgte der intramolekulare Ringschluss und die Abspaltung der *tert*-Butyl-Schutzgruppe des 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylesters unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid in Dichlorethan und führte zum gewünschten Produkt 3,5-Dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophencarbonsäure.

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die beiden Protonen der Thiophene eine chemische Verschiebung von 6,85 ppm. Das Singulett bei 4,42 ppm resultiert von den Wasserstoffatomen der verbrückenden Methylengruppe, während die Hydroxygruppe der Carbonsäure ein Signal bei 11,16 ppm liefert. Die beiden Methylgruppen bilden ein Dublett bei 2,28 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 1,1$ Hz. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt eine Verschiebung des Signals der freien Säure zu 170,3 ppm. Im aromatischen Bereich sind vier Signale bei 148,8, 139,8, 134,5 sowie 121,1 ppm erkennbar. Das Kohlenstoffatom der Methylenbrücke zeigt eine Verschiebung von 49,4 ppm, die Methyl-Substituenten der Thiophene eine von 14,2 ppm. Im Massenspektrum findet man einen Molekülpeak bei einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 206,0$, was der Masse der 3,5-Dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure entspricht, wenn bei der Ionisation die COOH-Funktionalität abgespalten wird.

Die Decarboxylierung mit elementarem Kupfer in Chinolin fand bei 245 °C statt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde 3,5-Dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen in 83 %iger Ausbeute erhalten. Die Abspaltung der Carbonsäure-Funktion ist eindeutig im ¹H-NMR erkennbar (Abbildung 41). Der Peak für die

Wasserstoffe der Methylenbrücke ist um 1 ppm nach 3,32 ppm zu höherem Feld verschoben. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man eine Verschiebung des Signals der Methylengruppe von 49,4 ppm zu 30,2 ppm. Das Signal der Carbonsäure entfällt gänzlich. Im GC-MS-Spektrum liefert das Produkt wiederum einen Molekülpeak bei $m/z = 206,0$.

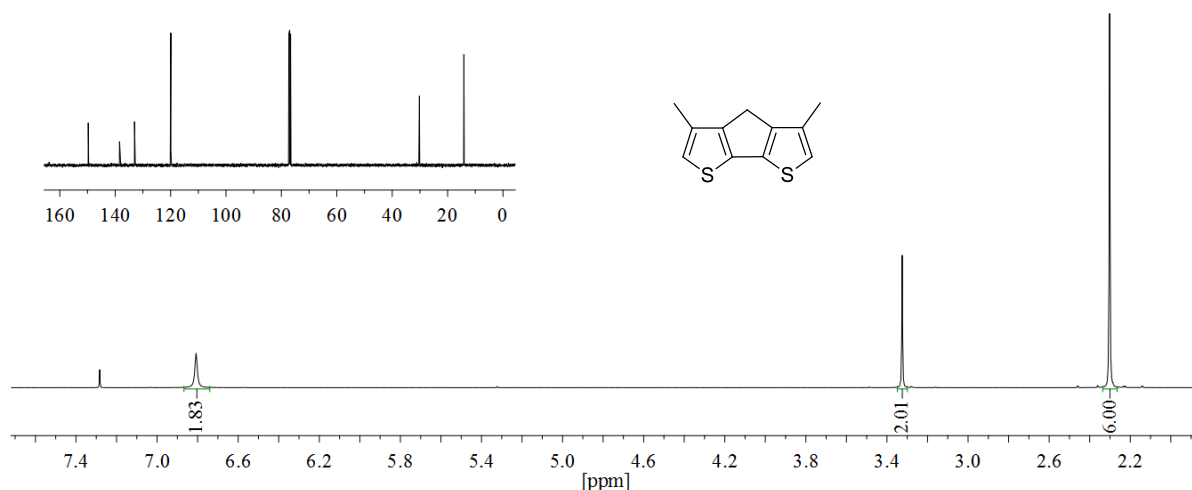


Abbildung 41 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 3,5-Dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen in CDCl_3

Die Einführung der 2-Ethylhexyl-Seitenketten unter basischen Bedingungen in DMSO lieferte 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen in 69 %iger Ausbeute, nach säulenchromatographischer Reinigung.

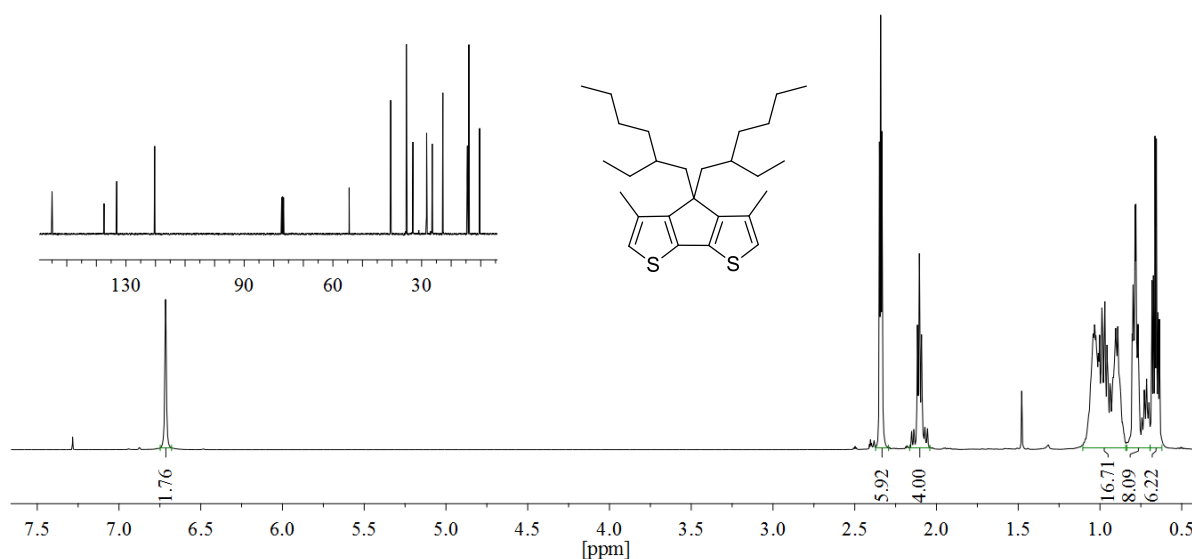


Abbildung 42 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (MCPDT) in CDCl_3

Im ^1H -NMR ist das Signal der beiden Methylen-Protonen nicht mehr zu sehen (Abbildung 42). Stattdessen sind zwei Multipletts im Bereich von 1,11 – 0,85 ppm und 0,81 – 0,69 ppm, ein Triplett von Dublett bei 0,66 ppm mit Kopplungskonstanten von $J = 7,4$ und

$J = 3,4$ Hz, sowie ein Triplett bei 2,10 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 5,0$ Hz für die 2-Ethylhexyl-Ketten zu sehen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind neben dem quartären Brücken-Kohlenstoffatom bei 54,5 ppm und dem Methylsubstituenten des Thiophens bei 14,5 ppm acht Signale im aliphatischen Bereich für die Kohlenstoffatome der verzweigten Alkylketten ersichtlich. Das GC-MS-Spektrum liefert einen Molekülpeak bei einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 430,3$.

Die Polykondensation von MCPDT und BT-Br₂ zu PMCPDTBT erfolgte zunächst mit 4 mol % Palladiumacetat in Gegenwart von 1 Äquiv. Kaliumacetat und 3 Äquiv. Kaliumcarbonat bei 110 °C in DMAc. Nach 24 h Reaktionszeit konnten zwei hochmolekulare Fraktionen in einer Gesamtausbeute von 82 % isoliert werden. Die Hexan-Fraktion weist eine Molmasse von $M_n = 12.100$ g/mol und eine Polydispersität von $PD = 1,43$ auf. Für die höhermolekulare DCM-Fraktion zeigt die GPC-Analyse ein Zahlenmittel von $M_n = 43.600$ g/mol und ein $PD = 2,52$ (Tabelle 3, P058).

Tabelle 3 Polykondensation von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4H-cyclopenta[1,2-b;5,4-b']dithiophen und 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol zu PMCPDTBT

	Kat	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P058	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24	Hex	12.100	1,43	15
					DCM	43.600	2,52	67
P059	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	4	Hex	12.700	1,42	15
					DCM	33.800	3,61	60
P092	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	72	EA	1.600	1,27	34

Der Wechsel zu Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) als Katalysator ergab unter identischen Reaktionsbedingungen vergleichbare Molmassen bereits nach 4 h Reaktionszeit (P059). Die *in situ* Generierung der aktiven Palladium-Spezies führt zu einer wesentlich höheren Reaktivität als die Verwendung von Palladium(II)acetat. Wurde die Reaktion dagegen in THF als Lösemittel unter Einsatz von Tris(2-methoxyphenyl)phosphin als Ligand durchgeführt, konnten auch nach 72 h nur Oligomere isoliert werden (P092).

Abbildung 43 zeigt das Kernresonanzspektrum von PMCPDTBT (P058). Im aliphatischen Bereich sind die für die beiden Alkylketten typischen Signale im Bereich von 0,72 – 1,29 ppm zu erkennen. Das Signal für die Methylsubstituenten bei 2,54 ppm des MCPDT fällt mit dem breiten Singulett bei 2,32 ppm für die Protonen der beiden Methylen-Gruppen der Alkylkette zusammen, welche an die Methylenbrücke des MCPDT gebunden sind. Im aromatischen Bereich sind neben dem Hauptsignal für die beiden Protonen der BT-Einheit bei 7,75 ppm zwei weitere Singuletts geringerer Intensität bei 7,93 ppm und 8,61 ppm zu erkennen.

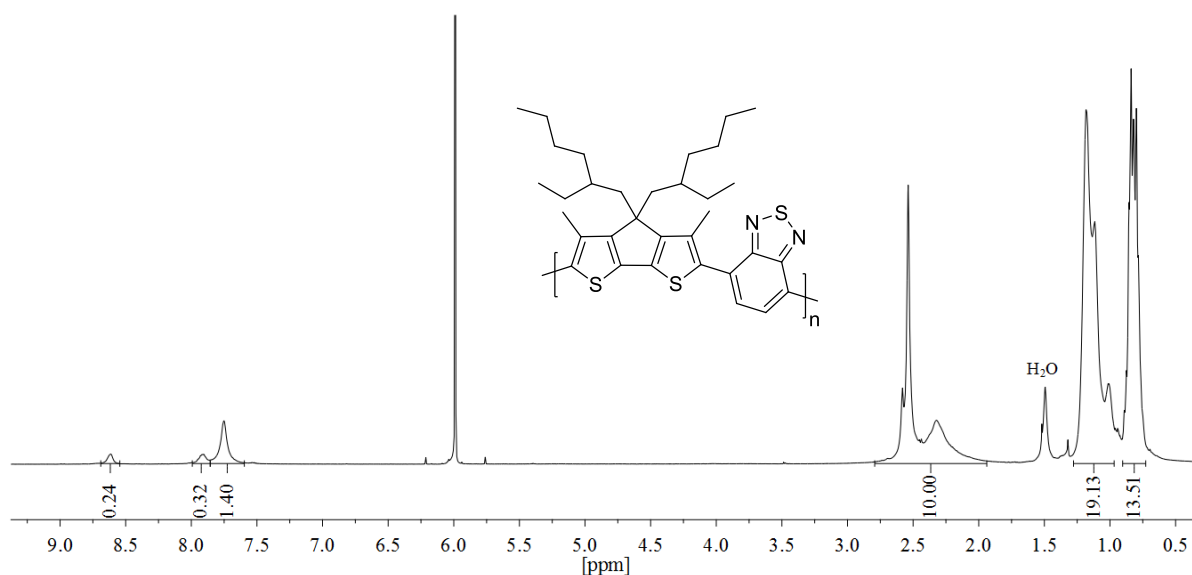


Abbildung 43 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PMCPDTBT (P058) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Da die Blockierung der *beta*-Position zum Schwefel im MCPDT eine Verzweigung sowie eine Fehlsubstitution in Bezug auf das CPDT-Monomer ausschließt, können als Ursache der zusätzlichen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch eine Fehlsubstitution am BT-Monomer bzw. eine Homokupplung in Betracht gezogen werden. Für die vollständige Klärung des Sachverhalts wurden zwei weitere Polymere synthetisiert. Um eine Fehlverknüpfung der BT-Einheit auszuschließen, wurde 4,7-Dibrom-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (MBT- Br_2) zum einen mit CPDT und zum anderen mit MCPDT copolymerisiert.

Die Synthese von 4,7-Dibrom-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (MBT- Br_2) erfolgt durch eine Ringschluss-Reaktion von 4,5-Dimethylbenzol-1,2-diamin mit *N*-Thionylanilin (PhNSO) in Gegenwart von Trimethylchlorsilan in Pyridin nach Ruiz Delgado *et al.* und anschließender Bromierung nach Pilgram *et al.* (Abbildung 44).^{60,45} ¹

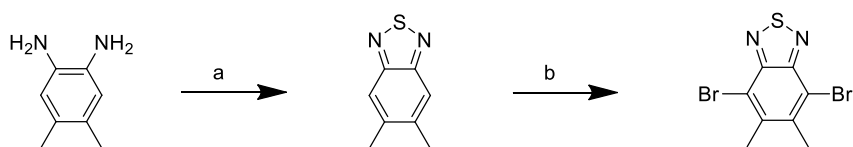


Abbildung 44 Synthese von 4,7-Dibrom-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol: a) PhNSO, TMSCl, Pyridin; b) Br_2 , HBr

Die Polykondensation von MBT- Br_2 mit CPDT erfolgte mit 4 mol % Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) in Gegenwart von 3 Äquiv. Kaliumacetat und 1 Äquiv. Kaliumcarbonat als Base in DMAc. Nach 24 h Reaktionszeit war der größte Teil des Polymers PCPDTMBT (P064) unlöslich. Die Heptan-Fraktion des Produktes zeigte eine Molmasse $M_n = 27.000\text{ g/mol}$ bei einer Polydispersität $PD = 2,33$, die in Toluol lösliche

¹ Das Monomer MBT- Br_2 wurde von M.Sc. Kim-Julia Kass synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

Fraktion ein $M_n = 49.900$ g/mol und ein $PD = 2,44$. Die Gesamtausbeute der beiden löslichen Fraktionen betrug lediglich 18 %, da der restliche Teil des Polymers selbst in siedendem TCB nicht mehr in Lösung zu bringen war (Tabelle 4).

Tabelle 4 Polykondensation von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen und 4,7-Dibrom-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol zu PCPDTMBT

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P064	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	-	DMAc	24	Heptan	27.000	2,33	16
					Toluol	49.900	2,44	2

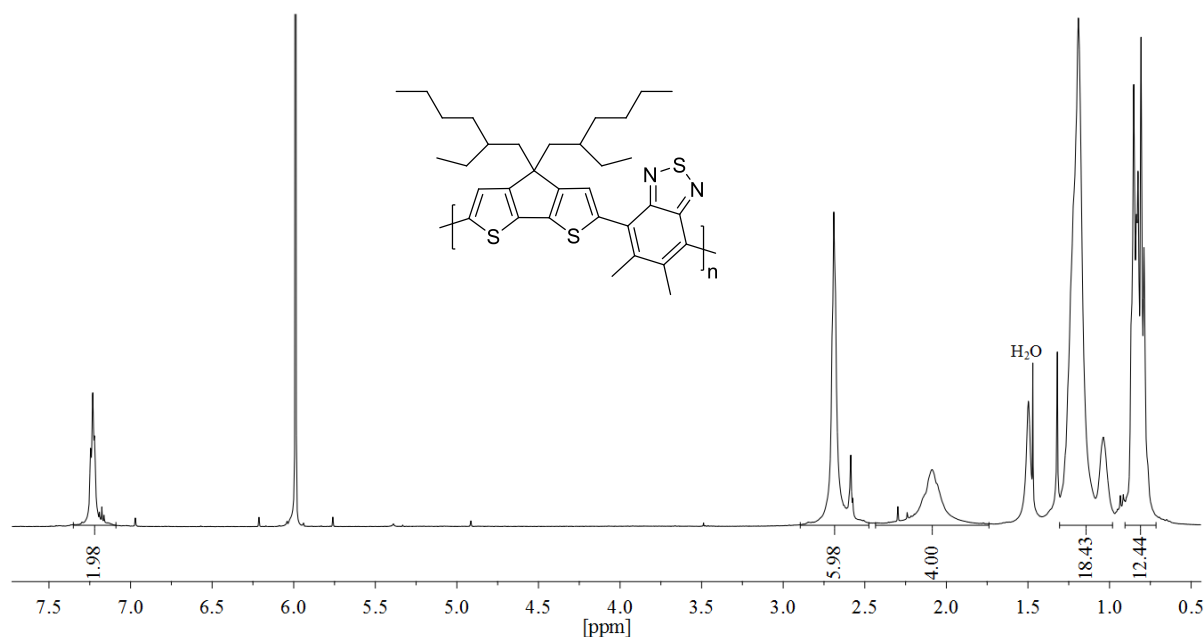


Abbildung 45 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PCPDTMBT (P064) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 80°C

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PCPDTMBT sind im Bereich von 0,63 ppm bis 2,35 ppm erneut die für die 2-Ethylhexyl-Ketten der CPDT-Einheit typischen Signale zu sehen (Abbildung 45). Das scharfe Singulett bei 2,69 ppm wird von den Methylgruppen des MBT hervorgerufen. Dieses Signal überlagert ein weiteres, kleineres Signal bei 2,59 ppm. Im aromatischen Bereich erkennt man bei 7,23 ppm ein Triplett mit einer Kopplung von $J = 4,7$ Hz für die beiden Protonen der CPDT-Einheit.

Die Polykondensation von MCPDT und MBT- Br_2 unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von PCPDTMBT, allerdings einer verkürzten Reaktionszeit auf 5 h, führte zu Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PMCPDTMBT) in einer Gesamtausbeute von 69 %. Dabei entfielen 49 % auf eine in Hexan lösliche Fraktion mit einer Molmasse $M_n = 10.200$ g/mol und einer Polydispersität $PD = 1,79$. Die Dichlormethan-Fraktion wurde in einer Ausbeute von 20 % isoliert und weist ein $M_n = 18.700$ g/mol und ein $PD = 2,16$ auf (P068).

Tabelle 5 Polykondensation von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen und 4,7-Dibrom-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol zu PMCPDTMBT

	Kat	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P068	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	5	Hex	10.200	1,79	49
					DCM	18.700	2,16	20

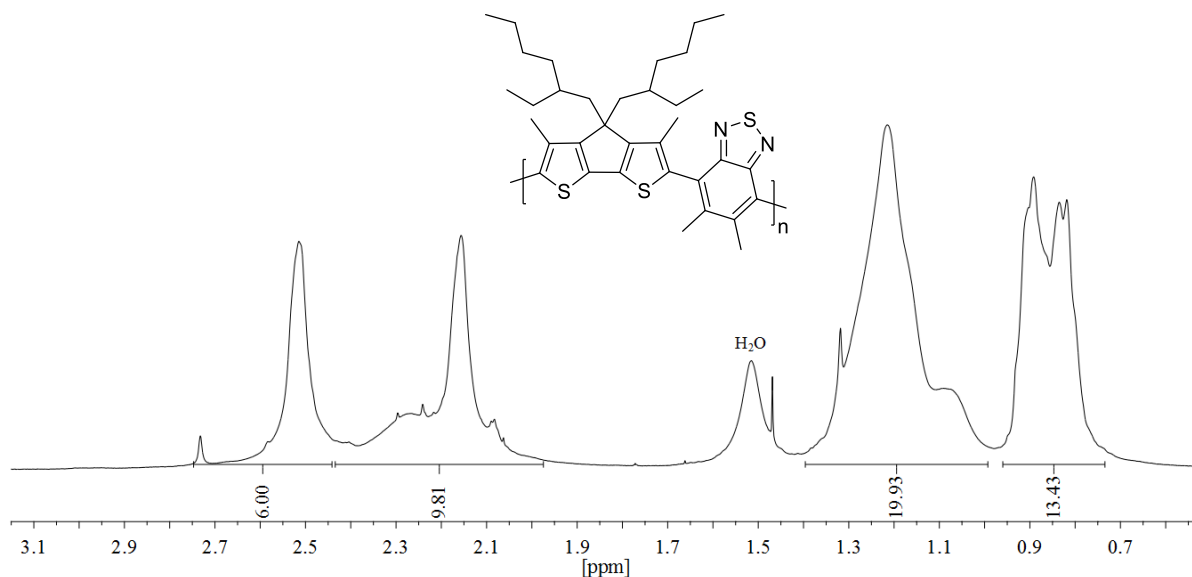


Abbildung 46 Aliphatischer Bereich des ¹H-NMR Spektrums von PMCPDTMBT (P068) in C₂D₂Cl₄ bei 80 °C.

Abbildung 46 zeigt den aliphatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums des vollständig methylierten PMCPDTMBT, im aromatischen Bereich sind keine Signale zu beobachten. Die beiden Signale bei 2,51 ppm und 2,16 ppm werden durch die beiden chemisch nicht äquivalenten Methylsubstituenten verursacht. Das Signal bei 2,16 ppm überlagert darüber hinaus noch das breite Singulett für die an der Methylenbrücke befindlichen Methylen-Gruppen der Alkylketten. Weiterhin kann man bei 2,73 ppm und 2,08 ppm zwei Singulett von geringerer Intensität erkennen. Diese Signale können aufgrund des vollständig substituierten Polymerrückgrats von PMCPDTMBT nicht durch eine Fehlsubstitution verursacht, sondern nur durch homogegekuppelte MCPDT-MCPDT bzw. MBT-MBT Dyaden oder Endgruppen verursacht werden. Das lässt die Schlußfolgerung zu, dass die dominierende Nebenreaktion bei der Direkt-Arylierung eine Homokupplung ist. Daraus lässt sich folgern, dass wohl auch bei der Synthese von PCPDTBT eine Homokupplung die wahrscheinlichste Nebenreaktion ist und die zusätzlichen NMR-Signale ebenfalls von BT-BT- bzw. CPDT-CPDT-Dyaden herrühren (Abbildung 47).

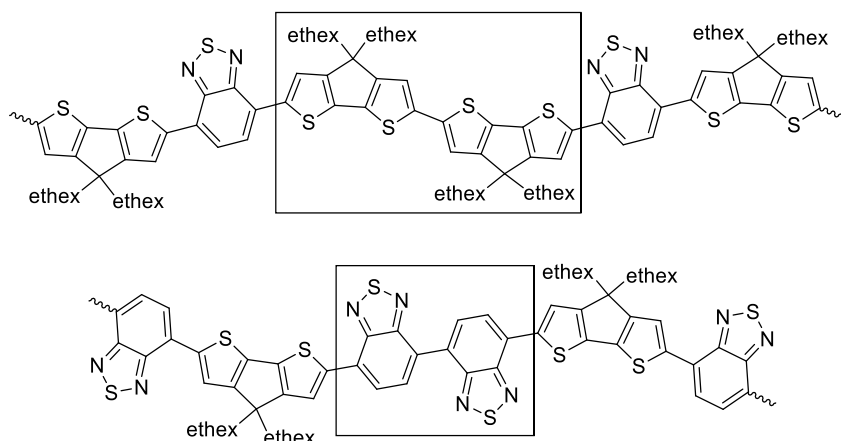


Abbildung 47 Chemische Struktur von homgekuppelten CPDT-CPDT bzw. BT-BT Dyaden in PCPDTBT (ethex = 2-Ethylhexyl)

Um zu untersuchen, ob eins der beiden Monomere bevorzugt der Homokupplung unterliegt, wurde das Homopolymer Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen] (PCPDT) ausgehend von 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen mittels Kupplung nach Yamamoto hergestellt (Abbildung 48). Das Polymer wurde in einer Gesamtausbeute von 67 % nach Soxhlet-Extraktion erhalten. Hierbei entfielen 32 % auf die Hexan-Fraktion mit einer Molmasse $M_n = 7.000$ g/mol und 35 % auf eine Dichlormethan-Fraktion mit einem $M_n = 14.400$ g/mol. Die Polydispersität für die DCM-Fraktion beträgt $PD = 1,78$.

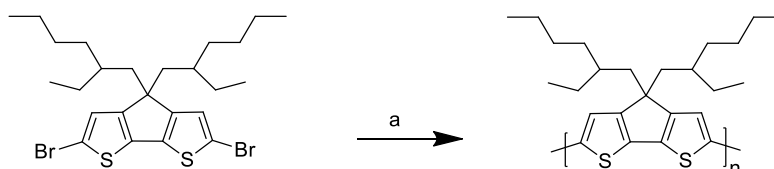


Abbildung 48 Synthese von PCPDT nach Yamamoto: a) NiCl_2 , PPh_3 , Zn , BiPy , DMAc

Abbildung 49 zeigt einen Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Homopolymers PCPDT mit PCPDTBT nach Stille, sowie den zwei PCPDTBT-Copolymeren K01-003-2 und P011. Die Signale a und b in PCPDTBT werden durch die reguläre CPDT-BT-Wiederholungseinheit verursacht. Hierbei ist Signal a den Protonen am CPDT, Signal b den Protonen der BT-Einheit zuzuordnen. Wie aus dem Spektrum von PCPDT ersichtlich, ist das Signal bei 7,02 ppm das der CPDT-CPDT Wiederholungseinheiten. Eine kleine Menge homgekuppelter CPDT-Einheiten sind ebenfalls im PCPDTBT nach Stille enthalten (Signal c). Die Signale e und d mit einer chemischen Verschiebung von 7,14 ppm sowie 6,98 ppm sind den CPDT-Endgruppen am Ende der Polymerkette zuzuordnen. Somit sollten die Signale f und g bei 8,61 ppm und 8,23 ppm BT-BT-Wiederholungseinheiten zugeordnet werden.

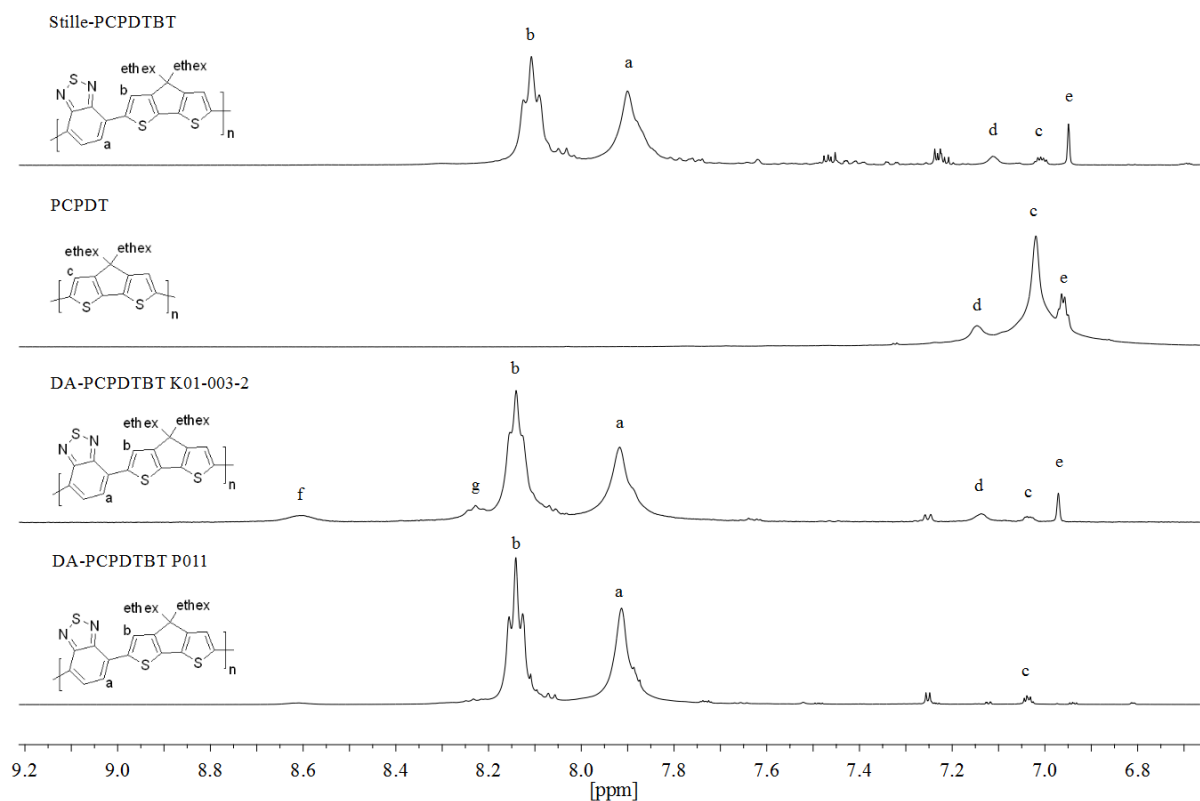


Abbildung 49 Vergleich der aromatischen Region der ^1H -NMR-Spektren von a) PCPDTBT nach Stille, b) PCPDT nach Yamamoto, c) PCPDTBT über DAP mit BT-BT-Homokupplung und d) PCPDTBT durch DAP ohne BT-BT-Homokupplung

Somit bleibt festzuhalten, dass die Homokupplung die dominante Nebenreaktion bei der Direkt-Arylierungs-Polykondensation zu PCPDTBT darstellt.⁵⁶ Die Homokupplung des BT-Monomers kann durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen aber erfolgreich unterdrückt werden (vergl. auch die ^1H -NMR-Spektren von P011 und P048 in Abbildung 31). Der Vergleich der Spektren zeigt, dass wahrscheinlich bei allen Polymeren Anteile an homokuppelten CPDT-Einheiten vorliegen, ebenfalls bei dem Produkt nach Stille. Allerdings ist der Anteil homokuppelter Einheiten mit ca. 1 % gering.

Das Auftreten derartiger Homokupplungen wurde auch von der Gruppe um Sommer *et al.* beobachtet,³⁵ und zwar für die Direkt-Arylierungs-Polykondensation von 4,7-Bis(4-hexyl-2-thienyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (TBTT-hex) und 2,7-Dibrom-9-(1-octylnonyl)-9*H*-carbazol (Cbz-Br₂). Dabei konnte die Homokupplung von TBTT-hex als dominante Nebenreaktion ebenfalls durch Einsatz eines Phosphin-Liganden effektiv unterdrückt werden. Ferner konnte die Homokupplung des zweiten Monomers Cbz-Br₂ durch eine niedrigere Reaktionstemperatur reduziert werden.

2.2.2 Optische Eigenschaften von homokupplungsfreiem PCPDTBT sowie den substituierten PCPDTBT-Derivaten

Abbildung 50 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der PCPDTBT-Ansätze P011 und P048 (Direkt-Arylierung), bei denen es zu keinerlei Homokupplung des Akzeptorbausteins BT gekommen ist. Das Maximum der Absorption liegt bei beiden Polymeren bei 717 nm und ist nun lediglich 2 nm hypsochrom gegenüber dem Stille-Produkt und 5 nm bathochrom gegenüber PCPDTBT mit BT-BT-Homokupplungs-Anteilen (Ansatz K01-003-2) verschoben. Das Emissionsmaximum bei einer Anregungswellenlänge von 620 nm liegt für P011 bei 781 nm, was exakt der Wellenlänge entspricht, die auch für PCPDTBT mit homokuppelten Untereinheiten detektiert wird. Das Emissionsmaximum für das Stille-Produkt liegt dagegen bei 790 nm (vergl. Abbildung 27)

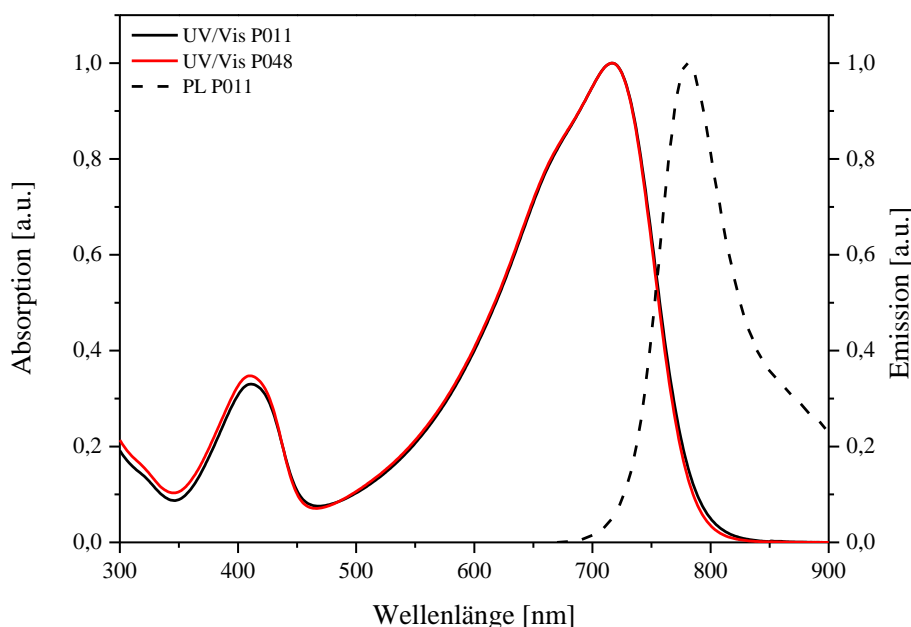


Abbildung 50 Normierte UV/Vis- und PL-Spektren von PCPDTBT ohne Homokupplung hergestellt durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation (P011 und P048)

Abbildung 51 zeigt einen Vergleich der Lösungs-UV/Vis-Spektren der Polymere PCPDTBT, PMCPDTBT, PCPDTMBT und PMCPDTMBT. Durch Einführung der Methylsubstituenten an die Donor- und Akzeptor-Moleküle kommt es aufgrund von sterischen Einflüssen zu einer „out-of-plane“-Verdrehung der aromatischen Bausteine der Polymerkette, was eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge hat. Liegt das Absorptionsmaximum von PCPDTBT noch bei 712 nm, so verschiebt es sich durch Einführung der Methylsubstituenten

am Donorbaustein CPDT hin zu 568 nm. Wird die Methylgruppe am BT-Molekül eingeführt, liegt die langwellige Absorptionsbande bei 486 nm. Für das vollständig Methyl-substituierte PMCPDTMBT finden sich Banden bei 356 nm und bei 457 nm.

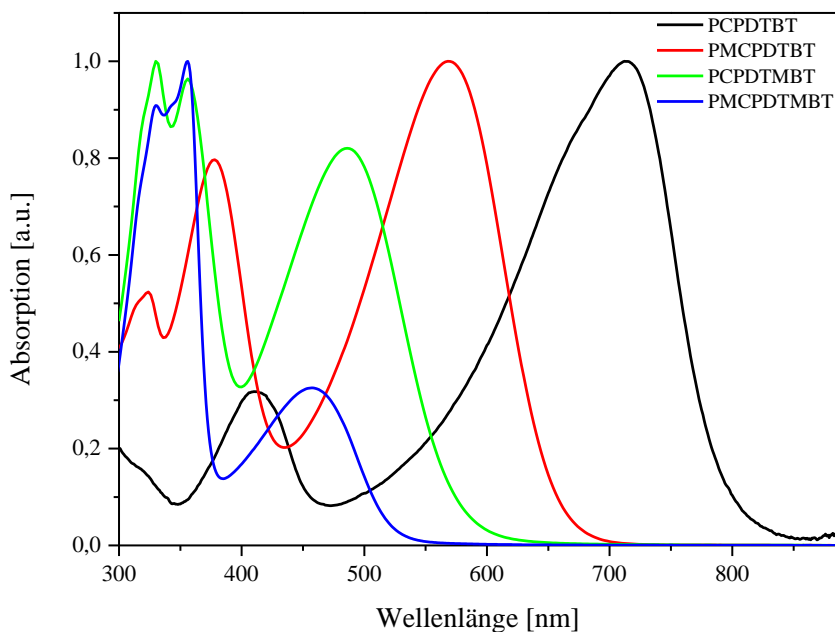


Abbildung 51 Normierte UV/Vis-Spektren der Polymere PCPDTBT (schwarz), PMCPDTBT (rot), PCPDTMBT (grün) und PMCPDTMBT (blau) in CHCl_3

Im Film zeigen die Methyl-substituierten Polymere (Abbildung 52) langwellige Absorptionsmaxima bei 483 nm (PCPDTMBT), 461 nm (PMCPDTMBT) bzw. 550 nm (PMCPDTBT). Die langwelligen Absorptionsmaxima sind leicht hypsochrom um 3 nm (PCPDTMBT) oder 13 nm (PMCPDTBT) bzw. leicht bathochrom um 4 nm (PMCPDTMBT) verschoben.

Ähnlich verhält es sich bei den Emissionsspektren in Lösung. PCPDTBT zeigt ein Emissionsmaximum bei 780 nm, während es sich für PMCPDTBT zu 716 nm verschiebt. Das Maximum für PCPDTMBT liegt bei 699 nm (Abbildung 53). Hierbei ist ein weiterer zweiter Peak bei 663 nm ersichtlich. Die größte Verschiebung zeigt PMCPDTMBT mit dem vollständig methylierten Polymerrückgrat (614 nm).

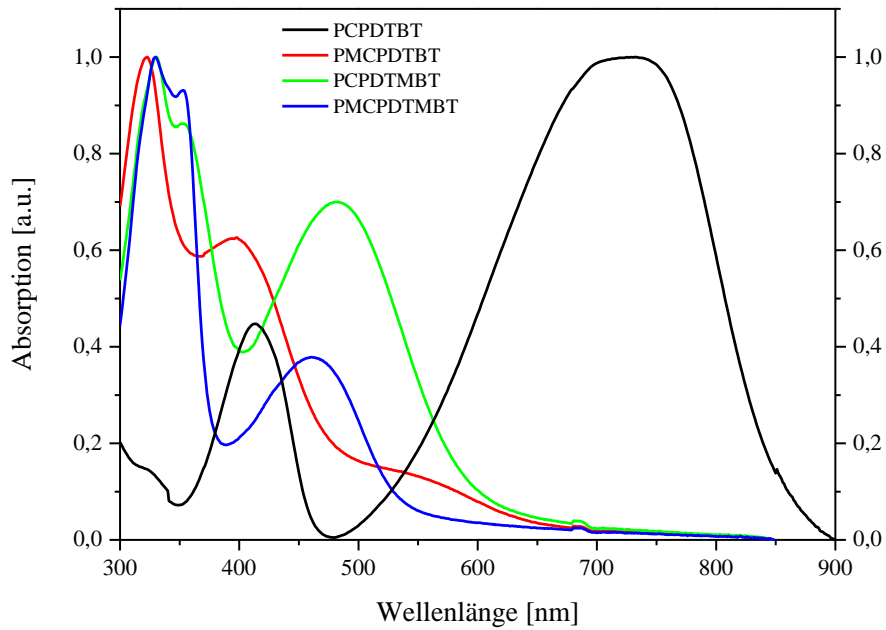


Abbildung 52 Normierte UV/Vis-Spektren der Polymere PCPDTBT (schwarz), PMCPDTBT (rot), PCPDTMBT (grün) und PMCPDTMBT (blau) im Film

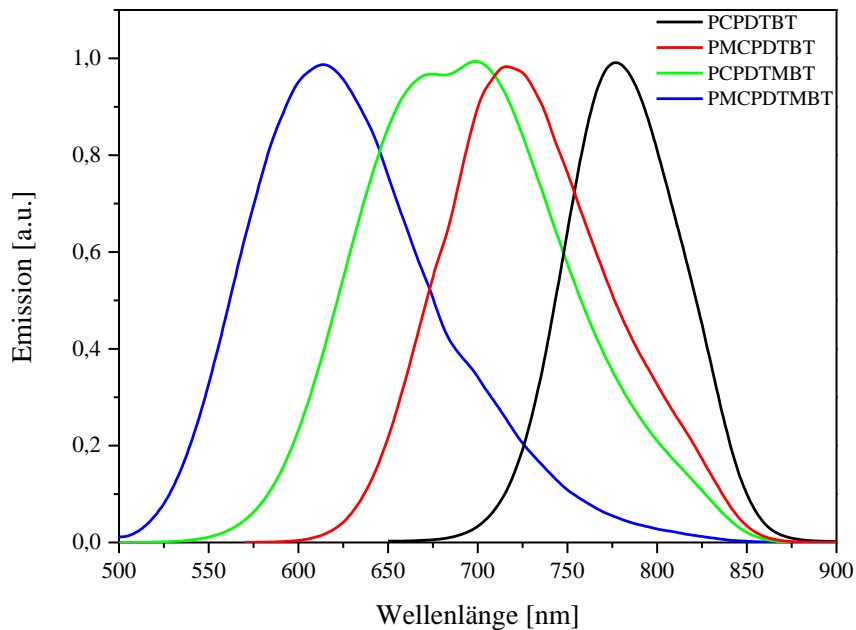


Abbildung 53 Normierte Emissionsspektren der Polymere PCPDTBT (schwarz), PMCPDTBT (rot), PCPDTMBT (grün) und PMCPDTMBT (blau) in CHCl_3

2.2.3 Zusammenfassung

In den Abschnitten 2.1 und 2.2 wurde erstmals das alternierende Copolymer PCPDTBT durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation hergestellt. Dabei wurden die höchsten Molmassen unter Verwendung von $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ als Katalysator in DMAc als Lösemittel in Gegenwart von Kaliumacetat und Kaliumcarbonat erhalten. Jedoch zeigte sich, dass es unter diesen Reaktionsbedingungen zu Strukturdefekten, verursacht durch Homokupplungen des Akzeptor-Monomers BT-Br_2 , kommt. Die Bildung der Strukturdefekte konnte bei Anwendung von zwei anderen Katalysator-Systemen weitestgehend unterdrückt werden: die Kupplung von CPDT mit BT-Br_2 i) unter Verwendung von $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ als Katalysator in Gegenwart von Tris(2-methoxyphenylphosphin) als Ligand unter basischen Bedingungen in THF, und ii) unter Verwendung des H.-B.-Kat.s in DMAc, ebenfalls unter basischen Reaktionsbedingungen.

Weiterhin wurden erstmals die Methyl-substituierten PCPDTBT-Derivate PMCPDTBT, PCPDTMBT sowie PMCPDTMBT synthetisiert und charakterisiert.

2.3 Synthese von Copolymeren mit Cyclopentadithiophen-Donor-Einheiten unter Variation des Akzeptor-Bausteins

Um ein größeres Verständnis über die Direkt-Arylierung zu bekommen und die Erkenntnisse auszuweiten, wurden strukturverwandte Akzeptormonomere synthetisiert und mittels Direkt-Arylierung mit den bereits in Abschnitt 2.1 beschriebenen Methoden polykondensiert. Damit sollte u.a. untersucht werden, ob bei einer Variation des Akzeptor-Bausteins die Reaktionsbedingungen beibehalten oder erneut angepasst werden müssen.

2.3.1 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol]

Die Einführung zusätzlicher Thiophen-Einheiten in die Polymerhauptkette, sog. Spacer, führt zu einer Erweiterung des delokalisierten π -Elektronensystems und zu einem größeren Abstand zwischen Donor und Akzeptor. Dies resultiert in der Reduktion möglicher sterischer

Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor und erlaubt durch die größere Delokalisation einen effizienteren Ladungstransport.^{61–63} Die Darstellung von 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (TBTT-Br₂) erfolgte im ersten Schritt durch eine Kreuzkupplungsreaktion nach Stille (Abbildung 54). Dabei wurde 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (BT-Br₂) mit zwei Äquivalenten 2-(Tributylzinn)thiophen in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator gekuppelt.⁶⁴ Die *alpha*-Positionen des Schwefels der Thiophen-Ringe wurden im Anschluss mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in THF bromiert, um die für die DAP benötigten Brom-Funktionalitäten einzuführen.

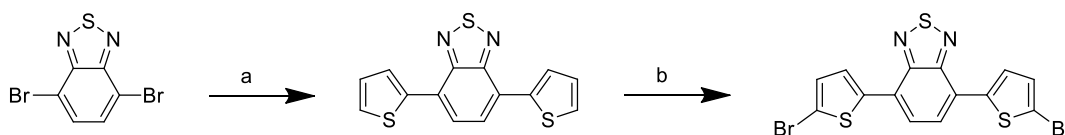


Abbildung 54 Darstellung von TBTT-Br₂: a) 2-(Tributylzinn)thiophen, PdCl₂(PPh₃)₂, THF; b) NBS, THF

Die Polykondensation von TBTT-Br₂ und CPDT wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Abbildung 55). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgelistet.

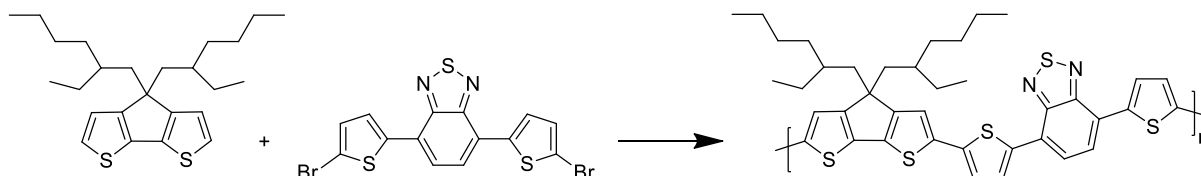


Abbildung 55 Polykondensation von CPDT und TBTT-Br₂ zu PCPDTTBTT

Tabelle 6 Polykondensation von 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen zu PCPDTTBTT

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P017	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	72	DCM	6.900	1,52	18
					CHCl ₃	16.800	2,40	5
P028	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24	DCM	5.300	1,66	14
P025	H.-B.-Kat.	-	DMAc	24	EA	1.300	1,15	37
P029	H.-B.-Kat.	-	DMAc	72	DCM	3.800	1,47	40
					CHCl ₃	8.000	1,74	23

Die Polykondensation von TBTT-Br₂ und CPDT mit 4 mol % Palladiumacetat in Gegenwart von 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat in DMAc führte nach 72 h Reaktionszeit zum Zielpolymer PCPDTTBTT, welches in zwei Fraktionen isoliert werden konnte (P017). Die Dichlormethan-Fraktion zeigt eine Molmasse M_n = 6.900 g/mol, während die Chloroform-Fraktion ein M_n = 16.800 g/mol aufwies. Auf Grund eines hohen Anteils an unlöslichem Produkt, lag die Gesamtausbeute bei nur 23 % löslichem Anteil. Da bereits in Abschnitt 2.1 erfolgreich gezeigt werden konnte, dass eine Reduktion der Reaktionszeit zu einem höheren Anteil an

löslichem Polymer führt, sollte eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 24 h in diesem Fall ebenfalls zu einem erhöhten löslichen Anteil führen. Von dem gewünschten Polymer PCPDTTBTT waren allerdings nur 14 % löslich (vergl. P028). Aufgrund dessen wurde Palladiumacetat durch den H.-B.-Kat. ersetzt. Wie bereits bei der Synthese von PCPDTBT gezeigt werden konnte, wurde durch die sterische Hinderung des Phosphinliganden am Palladium die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, und eine Homokupplung des Akzeptorbausteins unterdrückt. Dadurch sollte es möglich sein, die Menge an löslichem Produkt zu erhöhen. In Gegenwart von 4 mol % H.-B.-Kat. und 1,5 Äquiv. K_2CO_3 wurden nach 24 h Reaktionszeit nur Di- und Trimere erhalten, welche in Ethylacetat löslich waren (P025). Als Folge dessen wurde die Reaktion unter identischen Reaktionsbedingungen nochmals über 72 h geführt. Hierbei konnten eine Dichlormethan-Fraktion mit einer Molmasse von $M_n = 3.800$ g/mol sowie eine Chloroform-Fraktion mit einer Molmasse von $M_n = 8.000$ g/mol erhalten werden. Die Gesamtausbeute stieg auf 63 % (P029).

Ein Grund für die schlechten Ausbeuten und die moderaten Molmassen könnte die schlechte Löslichkeit des Monomers TBTT- Br_2 sein, die in dem Fehlen von solubilisierenden Substituenten begründet ist. Eine Einführung von Alkylketten an den Thiophenspacern des Monomers TBTT- Br_2 oder aber die Einführung von längeren, verzweigten Alkylketten am CPDT könnten hierbei zu einer Vergrößerung der Molmassen führen.

Abbildung 56 zeigt das 1H -NMR-Spektrum von PCPDTTBTT (P029). Im aliphatischen Bereich zwischen 0,66 ppm und 2,11 ppm erkennt man die Signale der Alkylketten der CPDT-Einheit. Im aromatischen Bereich sind vier breite Singulets bei 8,08, 7,85, 7,27 und 7,21 ppm zu sehen. Dabei sind den beiden Signalen 7,85 ppm und 7,21 ppm zwei weitere Signale von geringer Intensität vorgelagert. Der Ursprung dieser Signale konnte nicht eindeutig belegt werden. Allerdings zeigte der H.-B.-Kat. bei der Synthese von PCPDTBT unter identischen Reaktionsbedingungen keinerlei Homokupplung des Akzeptorbausteins. Daher wird vermutet, dass es sich bei den Signalen um Endgruppen-Signale handelt.

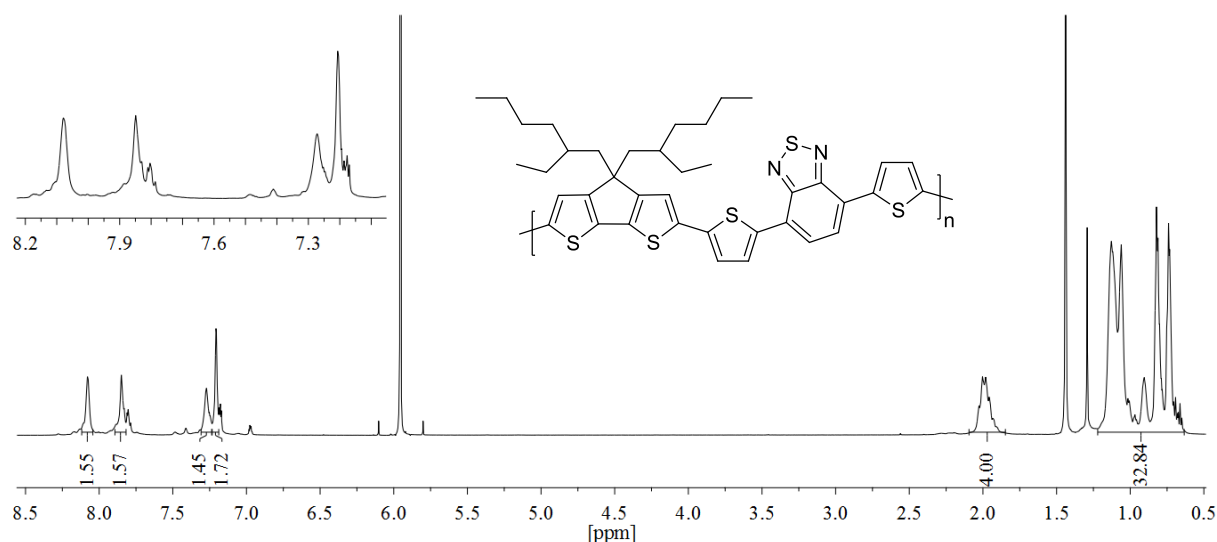


Abbildung 56 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PCPDTTBTT (P029) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen bei 80°C

Das Absorptionsmaximum von PCPDTTBTT in Chloroform liegt bei 621 nm mit einem weiteren lokalen Maximum bei 441 nm. Somit wird das Absorptionsmaximum in Bezug zu PCPDTBT durch die Einführung der Thiophen-Einheiten um 91 nm hypsochrom verschoben. Das Maximum der Fluoreszenz liegt für PCPDTTBTT mit einer Anregungswellenlänge von 580 nm bei 755 nm, was einer hypsochromen Verschiebung von 26 nm gegenüber PCPDTBT entspricht (Abbildung 57).

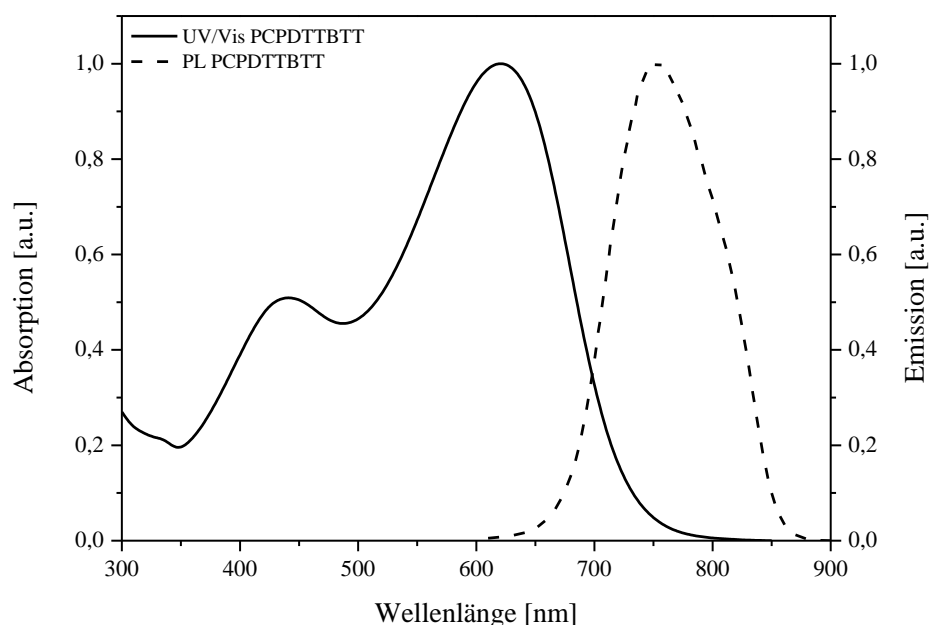


Abbildung 57 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von PCPDTTBTT in CHCl_3

2.3.2 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-*c*][1,2,5]thiadiazol]

Ein strukturverwandter Akzeptorbaustein von TBTT ist das Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]-benzo[1,2-*c*][1,2,5]thiadiazol (DTBT).^{65,66} In der Entwicklung neuer Donor-Akzeptor-basierter Copolymere für organische Solarzellen gewinnt die Herstellung von polycyclischen Heteroaromaten immer mehr Aufmerksamkeit.⁶⁷ Die direkte Verknüpfung von Donor- und Akzeptor-Bausteinen resultiert in einer Planarisierung und dadurch in einer effizienteren π -Elektronen-Delokalisation.⁶⁸ Aufgrund dessen zeigen derartige, annelierte D-A-Moleküle einen elektronischen Charakter, der dem von Leiterpolymeren ähnelt. Die Synthese von DTBT und seinem difunktionalisierten Derivat DTBT-Br₂ ist in Abbildung 58 dargestellt.^{65 II}

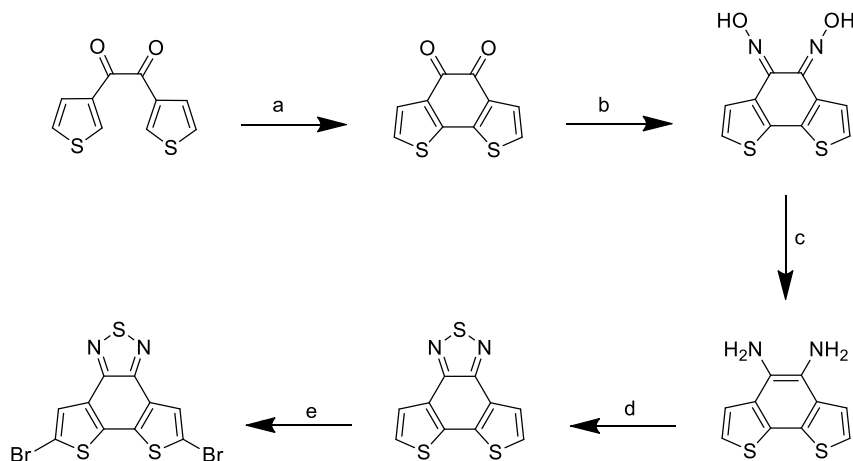
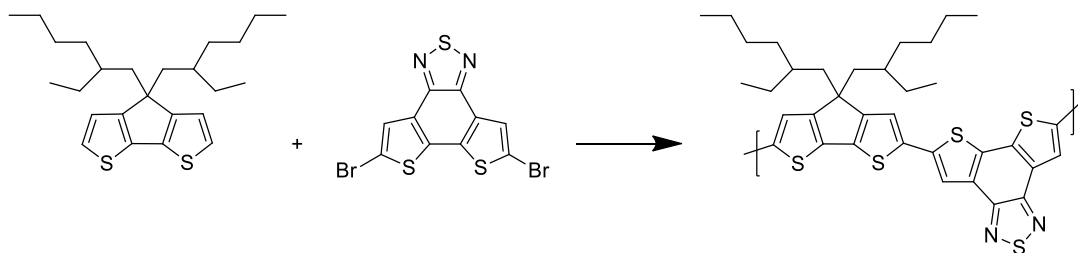


Abbildung 58 Synthese von DTBT-Br₂: a) FeCl₃, DCM; b) NH₂OH·HCl, EtOH; c) Pd/C, EtOH; d) PhNSO, TMSCl, Pyridin; e) Br₂, CHCl₃

Als Ausgangsverbindung diente 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion, eine Zwischenstufe aus der CPDT-Synthese. Im ersten Schritt erfolgte der intramolekulare Ringschluss unter Verwendung von FeCl₃ in Dichlormethan zu Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-dion. Dieses wurde dann mit Hydroxylamin Hydrochlorid in das entsprechende Dioxim überführt und mit Pd/C in Gegenwart von Hydrazin zum Diamin reduziert. Der Ringschluss zum Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-*c*][1,2,5]thiadiazol erfolgte mit *N*-Thionylanilin in Gegenwart von Chlortrimethylsilan in Pyridin. Die für die Polykondensation notwendigen Bromfunktionalitäten wurden durch Refluxieren mit elementarem Brom in Chloroform eingeführt.

^{II} Das Monomer DTBT-Br₂ wurde freundlicherweise von M.Sc. Kim-Julia Kass zur Verfügung gestellt.

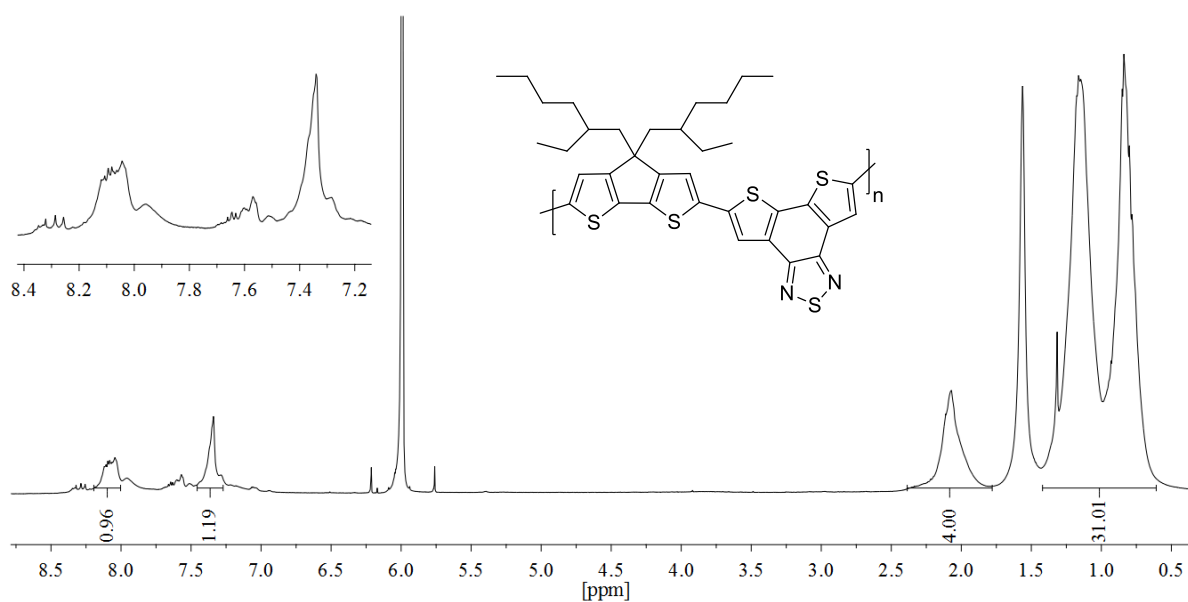

 Abbildung 59 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT und DTBT-Br₂ zu PCPDTDTBT

Die Polykondensation von CPDT und DTBT-Br₂ erfolgte mit 4 mol % PdCl₂(MeCN)₂, 3 Äquiv. Kaliumcarbonat und 1 Äquiv. Kaliumacetat in DMAc als Lösemittel. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei 110 °C konnten nach Aufarbeitung und anschließender Soxhlet-Extraktion zwei Fraktionen isoliert werden. Die in Dichlormethan lösliche Fraktion (34 % der Gesamtausbeute) zeigte eine Molmasse M_n = 4.200 g/mol, die höhermolekulare Chloroform-Fraktion ein M_n = 6.400 g/mol (13 %). Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Polymers wurde auf eine Verlängerung der Reaktionszeit verzichtet, um die Bildung von unlöslichem Polymer zu vermeiden.

 Tabelle 7 Polykondensation von 5,8-Dibromdithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-c][1,2,5]thiadiazol und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen zu PCPDTDTBT

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P061	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	4	DCM	4.200	1,59	34
					CHCl ₃	6.400	1,75	13

In Abbildung 60 ist das Protonen-Kernresonanzspektrum von PCPDTDTBT abgebildet. Im aliphatischen Bereich sind die bereits bekannten Signale der Alkylkette zu sehen.


 Abbildung 60 ¹H-NMR-Spektrum von PCPDTDTBT (P061) in C₂D₂Cl₄ bei 80 °C

Im aromatischen Bereich erkennt man ein breites Singulett bei 7,34 ppm sowie ein breites Multipllett von 8,00 – 8,20 ppm. Ferner sind zwei weitere, kleinere Multipletts von 7,53 – 7,70 ppm als auch von 8,23 – 8,37 ppm sowie ein vorgelagertes Singulett bei 7,95 ppm zu sehen. Da das Polymer unter Phosphin-freien Reaktionsbedingungen in DMAc synthetisiert wurde, besteht die Möglichkeit, dass auch Signale von homogekuppelten DTBT-Einheiten hervorgerufen werden.

Abbildung 60 zeigt einen Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von PCPDTDtBT und PCPDtBT in Lösung (Chloroform). Das Absorptionsmaximum von PCPDTDtBT liegt bei 563 nm, was einer hypsochromen Verschiebung von 58 nm gegenüber PCPDtBT entspricht. Im Fluoreszenzspektrum fällt der Shift sogar noch größer aus. Während PCPDtBT ein Emissionsmaximum bei 755 nm hat, ist das Maximum von PCPDTDtBT bei 653 nm zu beobachten, was einer Verschiebung von 102 nm entspricht. Grund für diese Verschiebung ist die Fusionierung der elektronenschiebenden Thiophene mit dem Akzeptormolekül BT, was zu einer Reduktion der elektronenziehenden Eigenschaften des Bausteins führt.⁶⁶

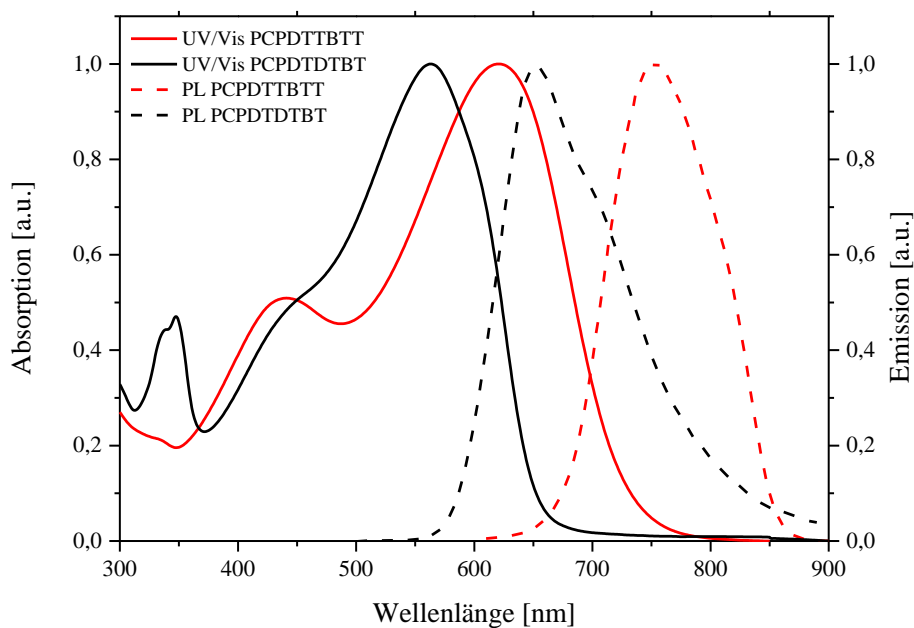


Abbildung 61 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von PCPDTDtBT und PCPDtBT in Chloroform

2.3.3 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol]

Neben Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol stellt Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (BSe) einen sehr interessanten Baustein für Donor-Akzeptor-Copolymere dar. Aufgrund des größeren Radius des Selen im Gegensatz zu Schwefel und einer geringeren Elektronegativität führt der Ersatz des Schwefels durch Selen zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptions- und Emissionsspektrums entsprechender Copolymere. Dies resultiert in einer Verringerung der Bandlücke im Vergleich zu dem Schwefel-Analogon. In organischen Solarzellen mit PCBM als Akzeptor wurden höhere Effizienzen beobachtet.^{69,70} Doch neben dem Einsatz in organischer Elektronik zeigten Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol/CPDT-Copolymere aufgrund des Absorptionsmaximums im nahen IR-Bereich weitere interessante Anwendungspotentiale in der Medizin. Forscher am „Wake Forest Baptist Medical Center“ (Winston-Salem, NC, USA) haben Nanopartikel auf Basis von PCPDTBSe entwickelt. Diese waren im wässrigen Medium stabil und zeigten keine signifikante Toxizität bis zu einer Konzentration von 1 mg/ml. Bei Exposition mit Licht von einer Wellenlänge von 808 nm entwickelten diese Nanopartikel Temperaturen von mehr als 50 °C. Dabei zeigten photothermische Ablationsstudien mit diesen Nanopartikeln an RKO- und HCT116-Darmkrebszellen, dass die Krebszellen bei einer Konzentration von 100 µg/ml eine Sterberate von 80 % aufweisen.⁷¹ Somit können die Tumorzellen durch „schonende“ Wärmebehandlung selektiv abgetötet werden, sobald sich die Nanopartikel an die Zellen binden.

Abbildung 62 zeigt die chemische Struktur von Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (BSe) und dessen Bromierung in Gegenwart von Silber(II)sulfat mit Brom in konz. Schwefelsäure.⁷⁰ Das Produkt 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (BSe-Br₂) wurde in einer Ausbeute von 47 % nach Umkristallisation aus Ethylacetat und Ethanol erhalten.

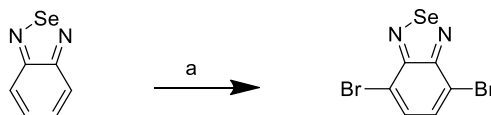


Abbildung 62 Bromierung von BSe: a) Ag₂SO₄, Br₂, H₂SO₄

Die Polykondensation mittels Direkt-Arylierung erfolgte analog zur Synthese von PCPDTBT ausgehend von BSe-Br₂ und CPDT (Abbildung 63). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

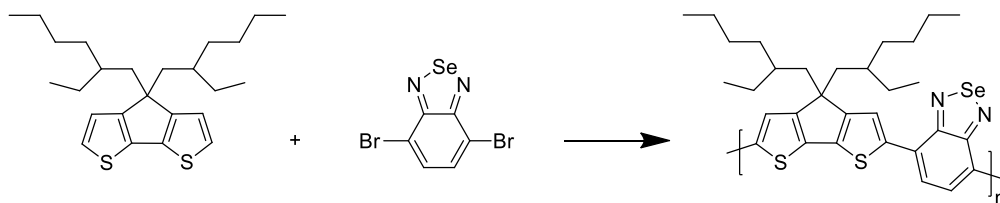

 Abbildung 63 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT und BSe-Br₂ zu PCPDTBSe

 Tabelle 8 Polykondensation von 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]selenadiazol und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen zu PCPDTBSe^a

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P007	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	72				-
P028 ^b	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	48	EA	1.200	1,67	77
P053 ^b	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	48	EA	2.600	1,42	4
					Hex	3.500	1,49	10
					DCM	6.300	2,30	57

^a Die Reaktionen wurden unter Verwendung von 4 mol % Katalysator und 1,5 Äquiv. K₂CO₃ in 10 ml Lösemittel durchgeführt. ^b Dem Reaktionsgemisch wurde Kaliumacetat hinzugegeben.

Bei der Polykondensation von BSe-Br₂ mit CPDT unter Verwendung von 4 mol % Palladiumacetat als Katalysator in Gegenwart von 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat konnte auch nach einer Reaktionszeit von 72 h kein Polymer isoliert werden (P007). Die Erhöhung der Menge an Kaliumcarbonat auf 2,5 Äquiv. und die Zugabe von 0,3 Äquiv. Kaliumacetat ergab nach 48 h Reaktionszeit nur Oligomere mit einer Molmasse M_n = 1.200 g/mol. Der Wechsel zu Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) und eine Erhöhung des Kaliumacetat-Gehalts auf 1 Äquiv. führte schließlich zur Bildung von höhermolekularem Produkt. Die Hexan-Fraktion wurde in einer Ausbeute von 10 % erhalten und weist ein M_n = 3.500 g/mol auf, die Dichlormethan-Fraktion ein M_n = 6.300 g/mol (57 %). Die Molmassen hingegen sind bei der DCM-Fraktion breiter verteilt (PD = 2,30) als bei der Hexan-Fraktion (PD = 1,49).

Im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums erkennt man die zwei erwarteten Signale bei 7,83 und 8,05 ppm für die CPDT-BSe-Wiederholungseinheiten (Abbildung 64). Darüber hinaus sind zwei schwächere Signale bei 8,13 und 8,24 ppm zu sehen, die von homgekuppelten BSe-BSe-Dyaden stammen können, wenn auch durch das Selen, im Vergleich zu BT, zu höherem Feld verschoben. Während der Anteil an homgekuppelten BT-Einheiten in PCPDTBT bei ca. 10 % liegt, ist der Anteil in PCPDTBSe mit ca. 20 % deutlich höher, was auf eine höhere Affinität des BSe-Br₂-Bausteins zur Homokupplung hindeutet. Die Signale im Bereich zwischen 6,99 und 7,26 ppm deuten auf Endgruppensignale hin, wenn man die Größe des Polymers von ca. 11 Wiederholungseinheiten zugrunde legt.

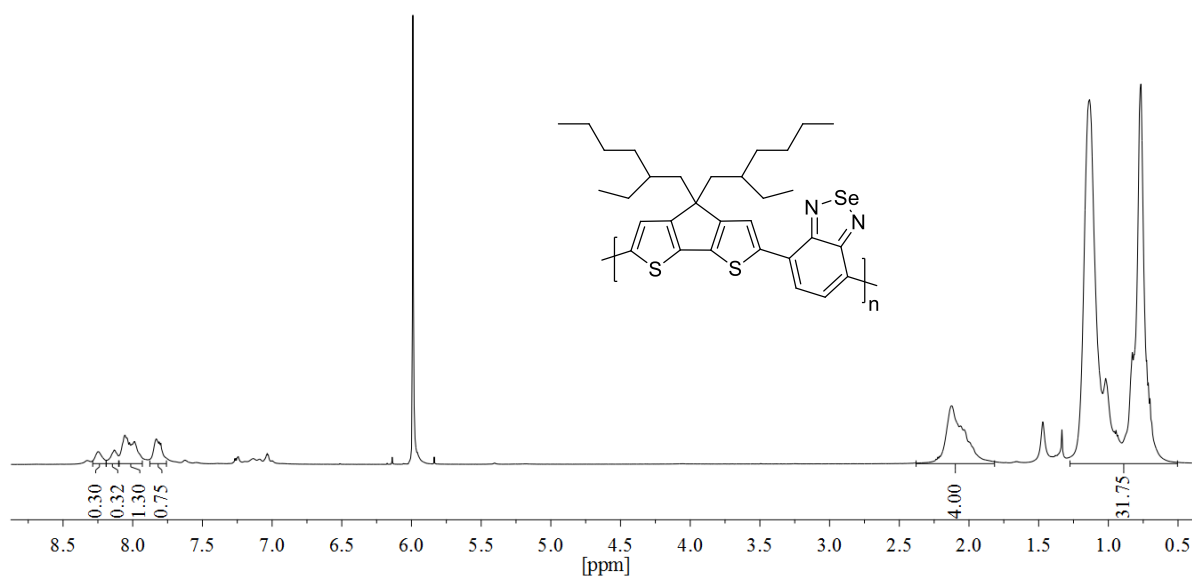


Abbildung 64 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PCPDTBSe (P053) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Darüber hinaus zeigt das Polymer ein Absorptionsmaximum bei 696 nm in Lösung (Chloroform) sowie bei 713 nm im Film und damit einen hypsochromen Shift gegenüber PCPDTBT (Abbildung 65). In seiner Dissertation beschreibt Seyfullah Yilmaz das Absorptionsmaximum von PCPDTBSe (mittels Stille-Kreuzkupplungsreaktion hergestellt) bei 766 nm in Chloroform und bei 789 nm im Film.⁷² In THF zeigt PCPDTBSe ein Absorptionsmaximum bei 730 nm und die aus der Lösung prozessierten Filme bei 783 nm.⁷³

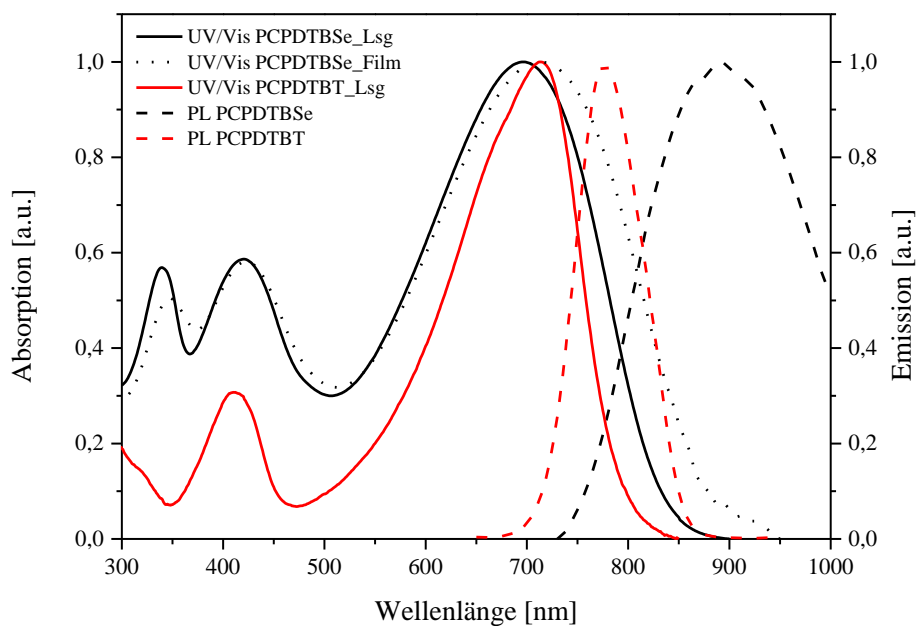


Abbildung 65 Vergleich der normierten Absorptions- und Emissionsspektren von PCPDTBSe und PCPDTBT

Als Ursachen der erheblichen Differenzen kommen sowohl unterschiedliche Molmassen als auch das Auftreten von Homokupplungen in Frage.

Das Emissionsmaximum befindet sich in Lösung bei 891 nm und zeigt somit eine Rotverschiebung gegenüber PCPDTBT von 110 nm.

Da BSe im Vergleich zu BT wahrscheinlich einen höheren Anteil an homogekuppelten Einheiten aufweist, bedarf es einer Optimierung der Reaktionsparameter. Hierbei könnte erneut die Zugabe von Phosphin-Liganden zu einem streng alternierenden Copolymerückgrat führen.

2.3.4 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-2,3-dimethylchinoxalin]

Ein weiteres Akzeptor-Monomer, welches dem Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol strukturell ähnlich ist und aus BT aufgebaut werden kann, stellt 2,3-Dimethylchinoxalin (Q) dar. Chinoxaline besitzen eine hohe Elektronen-Affinität und zeichnen sich durch ihre hohe thermische Stabilität aus.⁷⁴

Die Synthese von 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin (Q-Br₂) erfolgte ausgehend von 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (Abbildung 66).⁷⁵ Die Reduktion des Thiadiazols mit Natriumborhydrid in einem Lösemittelgemisch aus Ethanol und THF (5:2) ergab als Produkt 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin. Die anschließende Kondensationsreaktion mit Butan-2,3-dion in Ethanol resultierte in der Zielverbindung 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin (Q-Br₂).^{III}

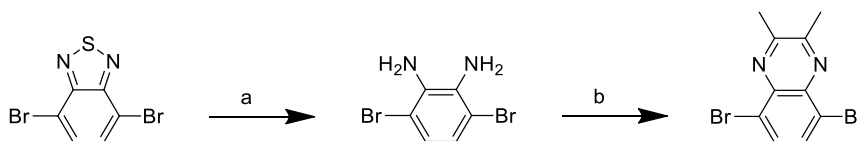
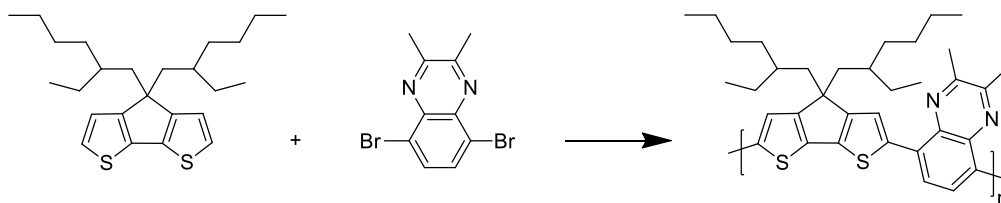


Abbildung 66 Synthese von Q-Br₂: a) NaBH₄, EtOH/THF; b) Butan-2,3-dion, EtOH

Die Polykondensationsreaktion von CPDT und Q-Br₂ mit 4 mol % Palladiumacetat und 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat in DMAc unter Phosphin-freien Bedingungen lieferte nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 110 °C Oligomere mit Molmassen $M_n = 2.200$ g/mol in 16 % Ausbeute, welche in Ethylacetat löslich waren (P020, Tabelle 9). Diese Molmassen entsprechen vier Wiederholungseinheiten von PCPDTQ.

^{III} Das Monomer Q-Br₂ wurde freundlicherweise von M.Sc. Eduard Preis zur Verfügung gestellt.

Abbildung 67 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT und Q-Br₂ zu PCPDTQ

Durch die Zugabe von 0,5 Äquiv. KOAc konnte die Ausbeute verdoppelt werden. Die Molmassen sind vergleichbar mit denen von P020. Aufgrund der geringen Ausbeuten und niedrigen Molmassen, wurde Palladiumacetat durch den H.-B.-Kat. ersetzt (vergl. Abschnitt 2.1) Die Reaktionszeit wurde aufgrund des Phosphin-Liganden und der daraus resultierenden sterischen Hinderung auf 72 h erhöht. Die Reaktion mit 4 mol % H.-B.-Kat, 2,5 Äquiv. Kaliumcarbonat und 1 Äquiv. Kaliumacetat resultierte wiederum in einer in Ethylacetat löslichen Fraktion in 16 % Ausbeute. Der Wechsel zum Katalysator Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) mit einer Erhöhung der Katalysatormenge auf 6 mol % und 8 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin als Ligand in THF führte ebenfalls nur zu niedermolekularen Produkten (49 % Ausbeute).

Tabelle 9 Polykondensation von 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen zu PCPDTQ

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P020	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24	EA	2.200	1,79	16
P034	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24	EA	2.200	1,73	32
P081	H.B.-Kat.	-	DMAc	72	EA	2.700	1,60	16
P088	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	24	EA	2.900	1,76	49

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

Trotz der ähnlichen chemischen Struktur von 2,3-Dimethylchinoxalin und Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol konnte unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei der PCPDTBT-Synthese kein hochmolekulares Polymer synthetisiert werden. Bei der Synthese der methylierten PCPDTBT-Analoga PMCPDTBT, PCPCTMBT als auch PMCPDTMBT konnte gezeigt werden, dass trotz Einführung von Methylsubstituenten in *alpha*-Position zu den an der Kupplungsreaktion beteiligten Positionen hochmolekulares Polymer isoliert werden konnte. Daraus lässt sich folgern, dass sterische Einflüsse eher eine untergeordnete Rolle bei der Direkt-Arylierung spielen. Die geringere Reaktivität von Chinoxalin gegenüber Benzothiadiazol ist daher wahrscheinlich in einer Änderung des elektronischen Charakters zu begründen, hier eine Reduktion des Akzeptorcharakters.

2.3.5 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-2,3,5,6-tetrafluorbenzol]

Lu *et al.* beschrieben die Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren mit 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol in DMAc mit 5 mol % Palladiumacetat in Gegenwart von 10 % Di(*tert*-butyl)methylphosphintetrafluorborat und 2 Äquivalenten Kaliumcarbonat.²⁵ Das hergestellte Poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3,5,6-tetrafluor-1,4-benzol)] wies Molmassen $M_n = 31.500$ g/mol (81 % Ausbeute) auf. 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (FB) zeigt aufgrund der relativ hohen C-H-Acidität hohe DAP-Reaktivitäten.⁷⁶⁻⁷⁸ FB-basierte, alternierende Copolymere stellen interessante Materialien für OLEDs dar.⁷⁹

Im ersten Ansatz wurde in Analogie zu den bisherigen Polykondensationen nicht funktionalisiertes CPDT mit 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (FB-Br₂) unter Verwendung von 5 mol % Palladiumacetat, 0,3 Äquiv. Kaliumacetat und 2 Äquiv. Kaliumcarbonat für 24 h bei 110 °C in DMAc polykondensiert (Abbildung 68).

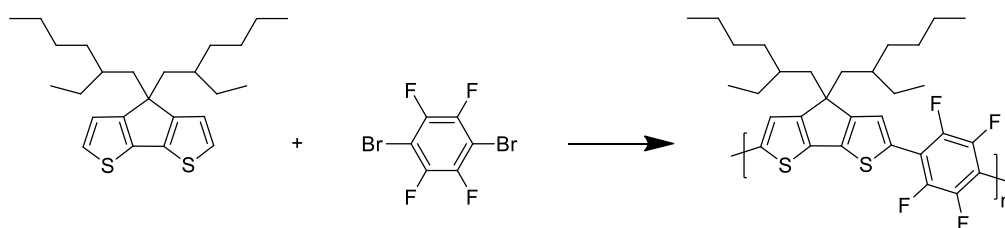


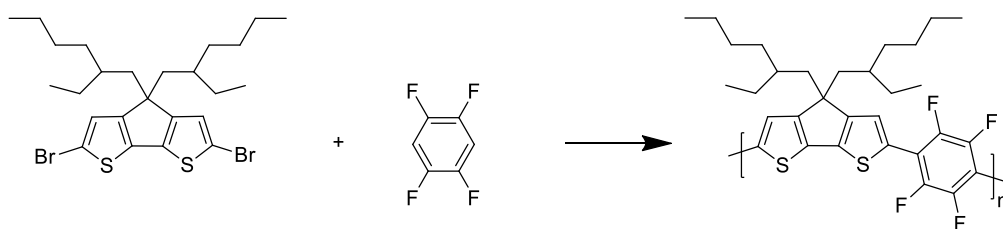
Abbildung 68 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT mit FB-Br₂

Nach Soxhlet-Extraktion konnten zwei hochmolekulare Fraktionen isoliert werden. Die DCM-Fraktion weist eine Molmasse $M_n = 10.800$ g/mol mit einer Polydispersität von $PD = 2,91$ auf, die Chloroform-Fraktion hat ein $M_n = 25.200$ g/mol bei einem $PD = 3,97$ (P031). In Abwesenheit von zusätzlichem Kaliumacetat muss die Reaktionszeit auf 72 h erhöht werden. Die GPC-Messung liefert sehr ähnliche Ergebnisse für die jeweiligen Fraktionen der beiden Ansätze (P035).

Tabelle 10 Polykondensation von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen und 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol zu PCPDTFB

	Kat	Additiv	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P031	Pd(OAc) ₂	KOAc	DMAc	24	DCM	10.800	2,91	22
					CHCl ₃	25.200	3,97	57
P035	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	72	DCM	9.600	2,00	20
					CHCl ₃	25.500	2,13	55

Aufgrund der aciden Protonen am Tetrafluorbenzol wurde versucht, das Substitutionsmuster in Analogie zu Lu *et al.* umzukehren (Abbildung 69).

Abbildung 69 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT-Br₂ mit FB

Die Polykondensation von CPDT-Br₂ und FB mit 4 mol % Palladiumacetat in Gegenwart von 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat führte zu keiner Polymerbildung (P018). Bei Erhöhung der Menge an Carbonat auf 2 Äquiv. und zusätzlichen 0,5 Äquiv. Kaliumacetat konnte jedoch hochmolekulares Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-2,3,5,6-tetrafluorbenzol] (PCPDTFB) isoliert werden. Hierbei entfielen 40 % auf eine in Hexan lösliche Fraktion mit einer Molmasse $M_n = 14.800$ g/mol und 16 % auf eine in Dichlormethan lösliche Fraktion mit $M_n = 17.800$ g/mol (P037). Der Vergleich von P018 und P037 zeigt, dass hier die Zugabe von Kaliumacetat erforderlich ist, um hochmolekulares Polymer zu erhalten.

Tabelle 11 Polykondensation von 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol zu PCPDTFB

	Kat	Additiv	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P018	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24				-
P037	Pd(OAc) ₂	KOAc	DMAc	24	Hex	14.800	3,39	40
					DCM	17.800	4,19	16

Für beide Substitutionsmuster der Monomere bei der DAP zu PCPDTFB liefert die NMR-Analyse nahezu identische Ergebnisse, weswegen hier exemplarisch nur eine Charge diskutiert wird.

Im ¹H-NMR-Spektrum von PCPDTFB (P031) erkennt man im aliphatischen Bereich die typischen Signale der 2-Ethylhexyl-Ketten des CPDT-Bausteins (Abbildung 70). Im aromatischen Bereich ist ein breites Singulett bei 7,62 ppm für die beiden CPDT-Protonen zu sehen. Das Dublett bei 7,29 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 4,9$ Hz kann dem Proton der endständigen FB-Einheit am Ende der Polymerkette zugeordnet werden, das durch die Kopplung des Wasserstoffatoms mit Fluor entsteht. Das Singulett bei 7,13 ppm entsteht durch endständige CPDT-Einheiten, während das Singulett bei 7,04 ppm mit hoher Wahrscheinlichkeit CPDT-CPDT-Dyaden zuzuordnen ist.

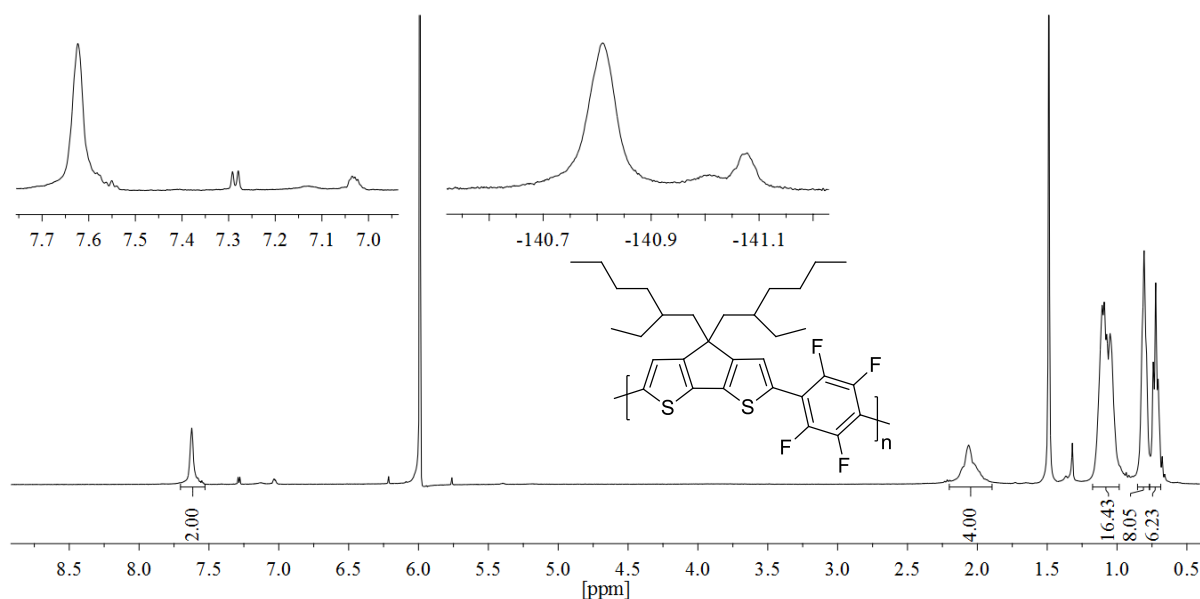


Abbildung 70 ^1H -NMR-Spektrum von PCPDTFB (P031) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Im ^{19}F -Spektrum findet sich ein Signal bei $-140,81\text{ ppm}$ für die vier chemisch äquivalenten Fluorsubstituenten der CPDT-FB-Wiederholungseinheit. Darüber hinaus sind zwei weitere, schwächere Signale bei $-141,01\text{ ppm}$ sowie bei $-141,08\text{ ppm}$ zu sehen. Aufgrund der Intensitäten der beiden Signale im Verhältnis zur Kettenlänge des Polymers ($M_n = 25.200\text{ g/mol}$, was etwa 45 Wiederholungseinheiten entspricht), wird das Signal bei $-141,01\text{ ppm}$ endständigen FB-Einheiten zugeordnet, während das Signal bei $-141,08\text{ ppm}$ durch homogegekuppelte FB-FB-Einheiten hervorgerufen sein sollte.

Das Absorptionsmaximum des durch DAP synthetisierten PCPDTFB liegt in Chloroform bei 518 nm (Abbildung 71). Im Film befindet sich das Absorptionsmaximum bei 516 nm mit einer Schulter bei 538 nm . In seiner Dissertation beschreibt Seyfullah Yilmaz das Absorptionsmaximum von PCPDTFB (nach Stille dargestellt) bei 502 nm in Chloroform und bei 514 nm im Film.⁷² Damit zeigt das mittels DAP hergestellte Polymer eine Rotverschiebung von 16 nm in Lösung und um lediglich 2 nm im Film. Im Emissionsspektrum liegt das Maximum in Chloroform bei 600 nm mit einer Schulter bei 554 nm , während es im Film bei 627 nm liegt.

Der Vergleich der beiden PCPDTFBs (durch DAP bzw. nach Stille hergestellt) zeigt, dass ein geringer Anteil an homogegekuppelten FB-FB-Dyaden nur einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Polymers hat.

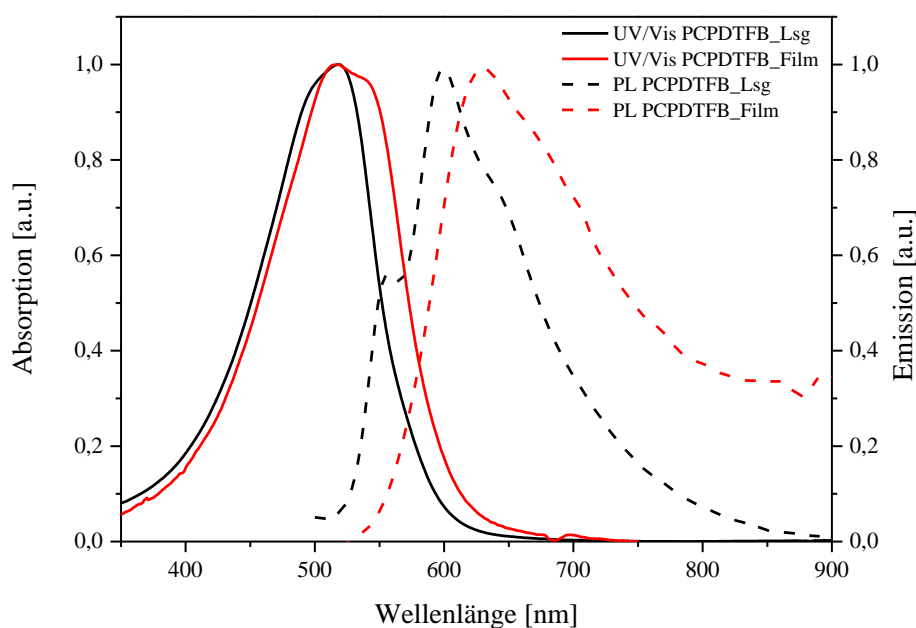


Abbildung 71 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von PCPDTFB in CHCl_3 und im Film

2.4 Synthese von alternierenden Benzothiadiazol-Copolymeren unter Variation des Donor-Bausteins

Neben der zuvor beschriebenen Variation des Akzeptor-Bausteins besteht auch die Möglichkeit, den Donor-Baustein zu verändern. Dazu wurden zwei CPDT-verwandte, strukturähnliche Monomere synthetisiert, welche dann mit BT-Br_2 polykondensiert wurden.

2.4.1 Synthese von Poly[4,4-dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol]

Ein dem CPDT ähnliches Monomer stellt Dithienosilol (DTS) dar. Das Kohlenstoff-Atom und das Silizium-Atom haben eine ähnliche Elektronegativität und elektronische Konfiguration (s^2p^2), was in ähnlichen HOMO-LUMO-Energieniveaus (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital) resultiert. Jedoch ist aufgrund des größeren Siliziumatoms, der Si-C-Abstand in DTS größer als der C-C-Abstand in CPDT. Dies kann einen Einfluss auf die Festkörper-Morphologie entsprechender Polymere und Copolymere haben.⁸⁰ Das alternierende Polymer aus DTS und BT (PDTSBT) besitzt eine Bandlücke von 1,45 eV, ähnlich der von PCPDTBT. Jedoch zeigt PDTSBT eine dreimal so hohe

Ladungsträgermobilität von $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V s})$ in Feldeffekt-Transistoren.^{81,82} Darüber hinaus konnten Solarzellen mit Effizienzen (PCE = power conversion efficiency) von 5,1 % hergestellt werden. Durch den Einbau von Thiophenspacern in PDTSBT wurde, wie auch bei PCPDTTBTT, ein hypsochromer Effekt in der Absorption beobachtet.⁸³ Ein alternierendes Copolymer aus DTS und Naphtho[2,3-*c*]thiophen-4,9-dion zeigt eine kleine Bandlücke sowie ein tief liegendes HOMO von -5,42 eV und erreichte Effizienzen von bis zu 5,21 % in organischen Solarzellen mit PC₇₁BM als Akzeptor.⁸⁴

Die Synthese von 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen erfolgte ausgehend von 3,3'-Dibrom-2,2'-bithiophen. Durch Reaktion mit 2 Äquivalenten Butyllithium wurde das Edukt in das entsprechende Lithiumsalz überführt und mit Dichlordihexylsilan zum Endprodukt cyclisiert (Abbildung 72).

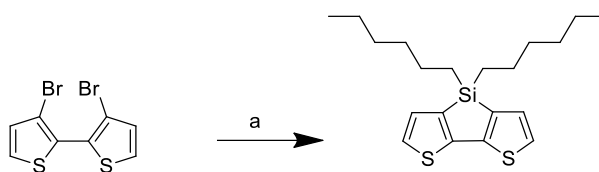


Abbildung 72 Synthese von DTS: a) *n*-BuLi, (C₆H₁₃)₂SiCl₂, THF

Da bereits in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde, dass unfunktionalisiertes BT zu wenig reaktiv für eine DAP-Kupplungsreaktion mit CPDT-Br₂ ist, wurde auch bei der Monomerkombination DTS/BT auf das bewährte System aus unfunktionalisiertem Donor und dibromiertem Akzeptor zurückgegriffen, folglich DTS und BT-Br₂ (Abbildung 73).

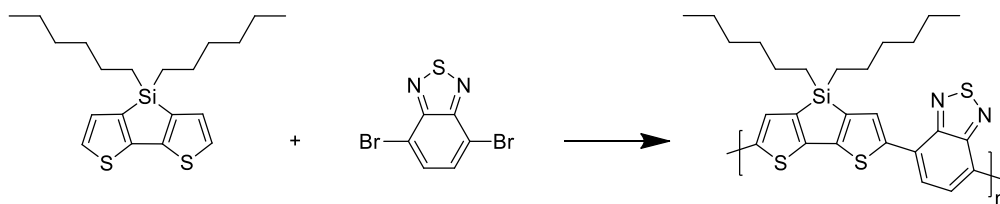


Abbildung 73 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von DTS und BT-Br₂ zu PDTSBT

Die Polykondensation von DTS und BT-Br₂ in DMAc mit 4 mol % Palladiumacetat und 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat unter Phosphin-freien Bedingungen führte zu keiner Produktbildung; erst durch eine Erhöhung von K₂CO₃ auf 3. Äquiv. sowie Zugabe von 1 Äquiv. Kaliumacetat kam es zur Polymerbildung. Nach 72 h Reaktionszeit konnten eine in Ethylacetat lösliche Fraktion mit M_n = 2.000 g/mol, sowie eine in Chloroform lösliche Fraktion mit M_n = 5.500 g/mol in einer Gesamtausbeute von 42 % isoliert werden (SKP051). Der aktivere Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II)-Katalysator ergab mit 1 Äquiv. Acetat nach

24 h ein gummiartiges, rotes Produkt, welches selbst in siedendem Trichlorbenzol nicht mehr in Lösung zu bringen war.

Tabelle 12 Polykondensation von 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen und 4,7-Dibrombenzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol zu PDTSBT^a

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P047 ^b	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24				-
P051	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	72	EA	2.000	1,40	14
					CHCl ₃	5.500	2,31	28
P056	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	24				^c
P057	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	4	DCM	16.500	1,39	60
P060	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	8	Hex	2.900	1,76	4
					DCM	7.500	2,37	39

^a Die Reaktionen wurden mit 4 mol % Katalysator in Gegenwart von 3 Äquiv. K₂CO₃ durchgeführt. ^b Es wurden 1,5 Äquiv. K₂CO₃ eingesetzt. ^c Bildung von unlöslichem Polymer

Als Folge dessen wurde die Reaktionszeit auf 4 h verkürzt. Dies führte zu PDTSBT mit M_n = 16.500 g/mol in 60 %iger Ausbeute (SKP057). Die Erhöhung der Reaktionszeit auf 8 h zur Vergrößerung der Molmassen resultierte erneut in mehrheitlich unlöslichem Polymer. Nach intensiver Soxhlet-Extraktion konnten 43 % des gebildeten Produktes mit Hexan und Dichlormethan in Lösung gebracht werden.

Vergleicht man die Reaktivität von CPDT und DTS, so scheint CPDT dahingehend reaktiver zu sein, dass die Abstraktion des α -ständigen Protons bereits in Gegenwart von Kaliumcarbonat stattfindet, während bei DTS die Gegenwart von Kaliumacetat erforderlich ist (vergl. Resultate aus Tabelle 1).

Abbildung 74 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von PDTSBT (P057). Im aliphatischen Bereich sind zwischen 0,20 ppm und 1,80 ppm drei breite Signale für die beiden Hexylketten des DTS zu sehen.

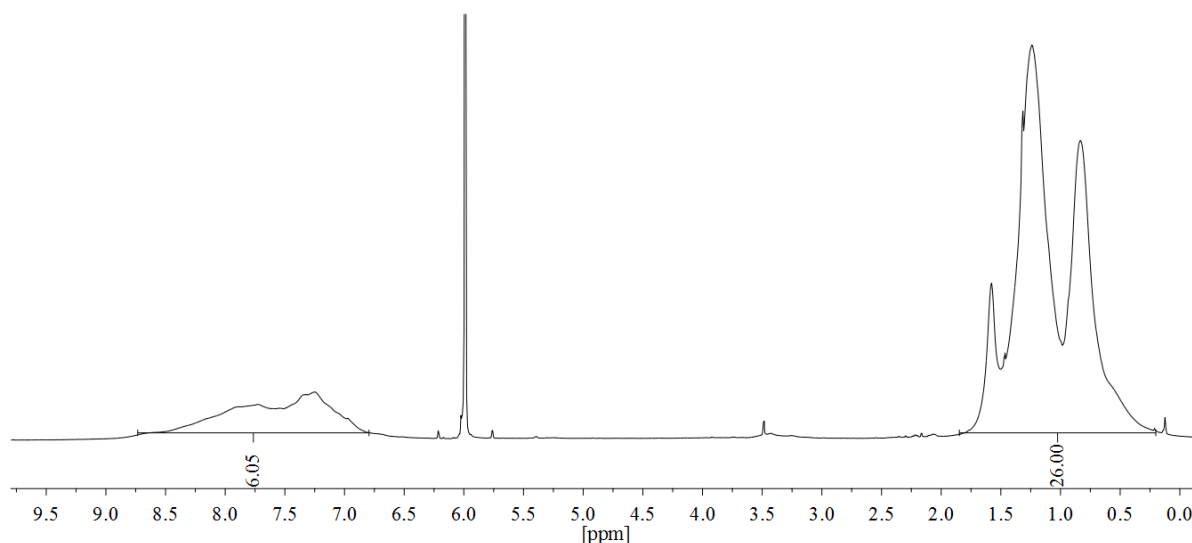


Abbildung 74 ¹H-NMR-Spektrum von PDTSBT durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation in C₂D₂Cl₄ bei 80 °C

Im aromatischen Bereich finden sich zwei sehr breite, überlagerte Signale für die aromatischen Protonen der beiden Monomere. Das Verhältnis der Integrale der aliphatischen Signale zu den aromatischen Signalen beträgt 26:6 (theoretisch 26:4), d.h. es sind verhältnismäßig zu viel aromatische Protonen zu sehen. Dies lässt auf einen erhöhten Anteil an BT-BT-Homokupplungen schließen.

Das erhaltene Produkt zeigt in Lösung (Chloroform) eine langwellige Absorptionsbande mit einem Maximum bei 507 nm (Abbildung 75). Im Film wird die Bande zu 524 nm verschoben. Für die Emission ergibt sich bei einer Anregungswellenlänge von 430 nm ein Maximum bei 671 nm in Lösung, während es im Film zu 587 nm hypsochrom verschoben ist. Hou *et al.* geben für PDTSBT mit 2-Ethylhexyl-Seitenketten ein Absorptionsmaximum bei ca. 670 nm in Chloroform an.⁸¹ Die enorme Diskrepanz der optischen Eigenschaften von DAP- und Stille-Produkt lassen auf starke Abweichungen von der alternierenden Donor-Akzeptor-Struktur im DAP-Produkt schließen.

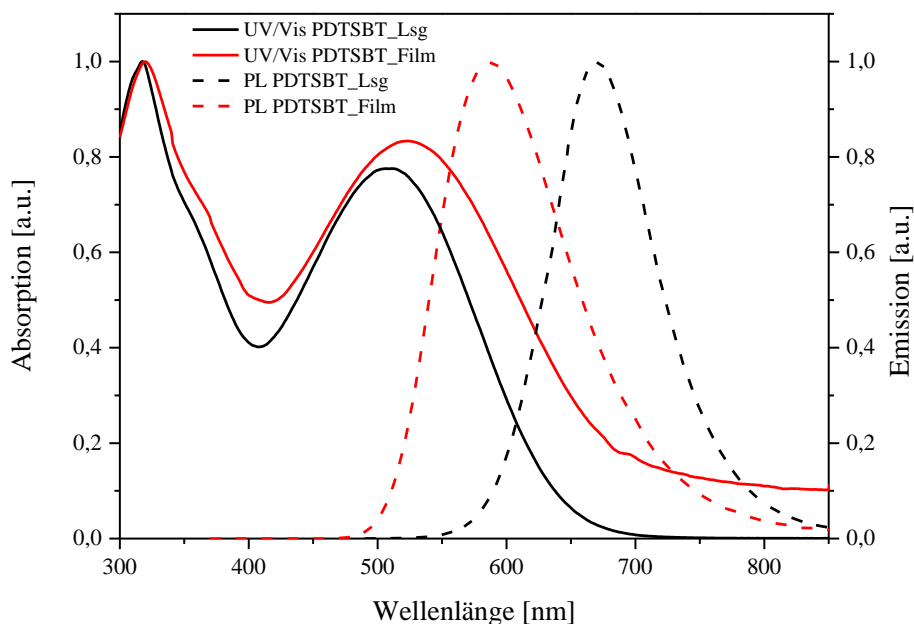


Abbildung 75 Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von PDTSBT in Chloroform und im Film

Eine genauere Untersuchung des synthetisierten Produktes steht noch aus. Es bedarf einer Optimierung der Reaktionsparameter, z.B. durch Zugabe von Phosphin-Liganden wie von Iizuka *et al.* beschrieben.²⁷

2.4.2 Synthese von Poly[7,7-didodecylcyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]-bis(thiazol)-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol]

Kudla *et al.* beschrieben die erstmalige Synthese von Cyclopentadithiazol-basierten Copolymeren.⁸⁵ Wie in der Literatur gezeigt wurde, bewirkt PCPDTBT als Donor-komponente in BHJ-Solarzellen mit PCBM als Akzeptorkomponente eine geringe Leerlaufspannung von $V_{oc} = 0,6 - 0,7$ eV.⁸⁶ Wie erwartet, führt das Ersetzen eines sp^2 -hybridisierten Thiophen-Kohlenstoffs in β -Position zum Schwefel durch Stickstoff zu einem Herabsetzen des HOMOs des Donor-Bausteins.⁸⁷ Dadurch sollte die Leerlaufspannung erhöht werden, was in einer Erhöhung der Effizienz resultieren könnte. Die Synthese von CPDTz erfolgte nach der von Kudla *et al.* beschriebenen Route (Abbildung 76).⁸⁵

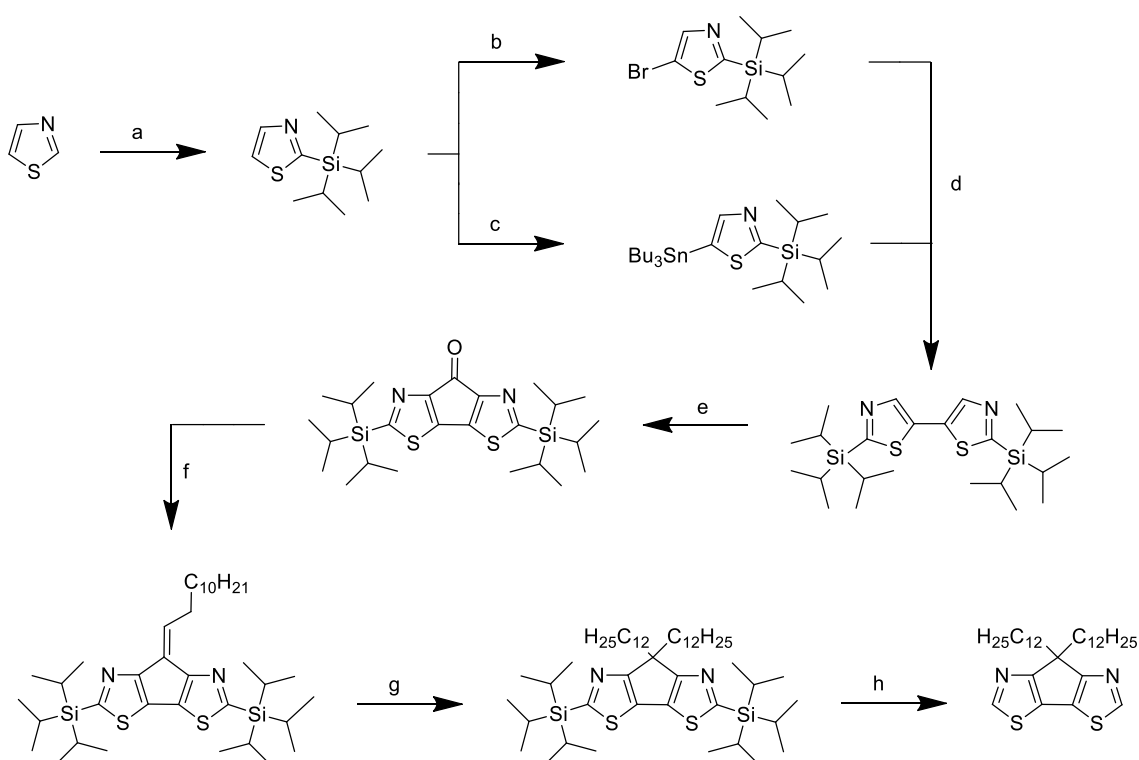


Abbildung 76 Synthese von CPDTz: a) *n*-BuLi, TIPSCl, THF; b) *n*-BuLi, Br₂, THF; c) *n*-BuLi, Bu₃SnCl, THF; d) PdCl₂(PPh₃)₂, Toluol; e) *n*-BuLi, Piperidin-1-carbonsäureethylester, THF; f) PPh₃C₁₂H₂₅Br, *n*-BuLi, THF; g) LiAlH₄, C₁₂H₂₅Br, THF; h) TBAF, THF

Im ersten Reaktionsschritt musste zunächst die reaktivere 2-Position des Thiazols durch die Einführung einer Triisopropyl-Schutzgruppe geschützt werden, um die im nächsten Reaktionsschritt folgende Funktionalisierung in 5-Position durchführen zu können. Dies erfolgte durch Umsetzen von Thiazol mit *n*-Butyllithium und anschließender Zugabe von Triisopropylsilylchlorid. Das daraus entstandene 2-(Triisopropylsilyl)thiazol wurde durch erneute Lithiierung mit *n*-Butyllithium und Zugabe von elementarem Brom in 5-Brom-2-

(Triisopropylsilyl)thiazol überführt.⁸⁸ Gleichzeitig wurde 2-(Triisopropylsilyl)thiazol durch Metallierung mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin und anschließender Zugabe von Tributylzinnchlorid zu 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol umgesetzt.⁸⁹ Die Palladium-katalysierte Kupplung von 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol und 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol als auch die Ringschlussreaktion mit Piperidin-1-carbonsäureethylester zu 2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol wurden in Analogie zu Ie *et al.* durchgeführt und ergaben 2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol)-7-on.⁸⁷ Die darauf folgende Wittig-Reaktion nach Kudla *et al.*, bei der zunächst Dodecyltriphenylphosphoniumbromid durch Reaktion mit Butyllithium in das labile Ylid überführt wurde, ergab als Produkt 7-Dodecyliden-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol). Die Einführung der zweiten Alkylkette erfolgte mit 1-Bromdodecan in Gegenwart von Lithiumaluminiumhydrid. Durch Abspaltung der Schutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF wurde die Zielverbindung 7,7-Didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol) (CPDTz) erhalten.

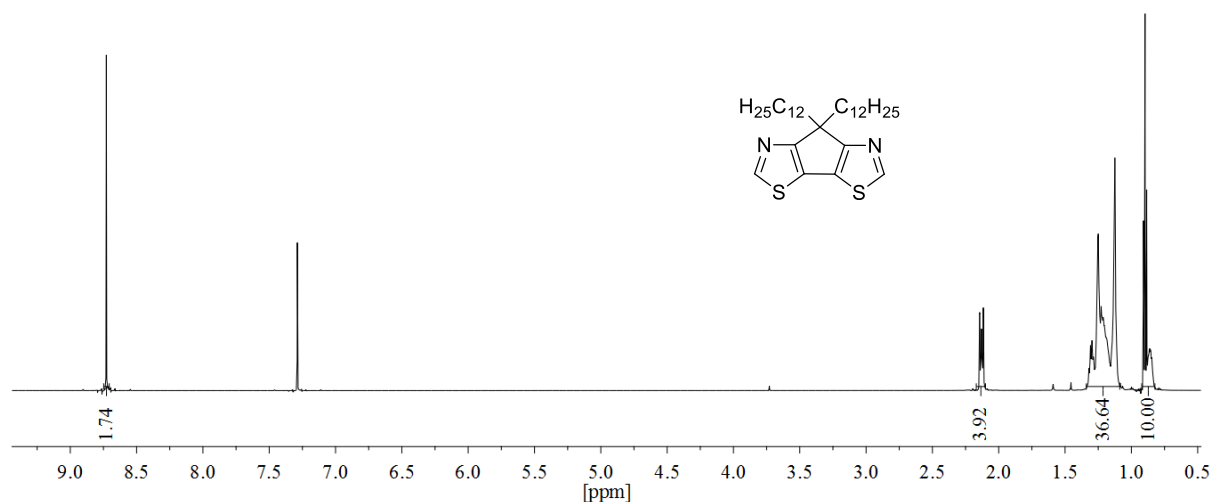


Abbildung 77 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von CPDTz in CHCl₃

Abbildung 77 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von CPDTz in Chloroform. Aufgrund des elektronenziehenden Charakters des Stickstoffatoms im Thiazol sind die beiden aromatischen Protonen tieffeldverschoben als Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 8,73 ppm zu beobachten. Die beiden Dodecylketten erzeugen zwei Multipletts zwischen 2,12 und 2,14 ppm sowie zwischen 1,33 und 1,09 ppm. Weiterhin ist ein Triplett bei 0,90 ppm für die beiden endständigen Methylgruppen mit einer Kopplungskonstante von $J = 7,1$ Hz zu sehen, welches teilweise von einem weiteren Multiplett überlagert wird, das sich von 0,89 bis 0,83 ppm erstreckt.

Das Substitutionsmuster für die Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDTz entspricht wiederum dem aus der PCPDTBT-Synthese (Abbildung 78).

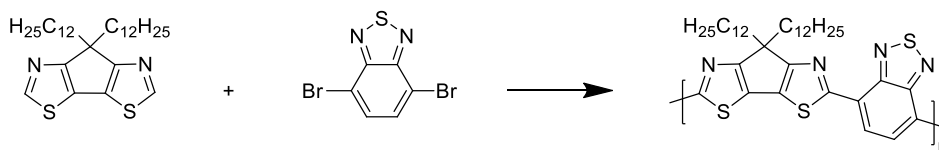


Abbildung 78 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDTz und BT-Br₂ zu PCPDTzBT

Die Polykondensation von CPDTz wurde zunächst unter den optimierten DAP-Reaktionsbedingungen der PCPDTBT-Synthese mit 4 mol % PdCl₂(MeCN)₂, 8 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1 Äquiv. Kaliumacetat und 3 Äquiv. Kaliumcarbonat in THF bei 110 °C durchgeführt. Nach 24 h Reaktionszeit konnte kein Polymer isoliert werden. Aufgrund der misslungenen Polykondensation wurde THF durch das reaktivere Dimethylacetamid ersetzt und zusätzlich auf den Phosphinliganden verzichtet. Doch auch in Gegenwart von 4 mol % Katalysator, 1 Äquiv. Kaliumacetat und 2,5 Äquiv. Kaliumcarbonat wurde kein Polymer erhalten (P076). Ebenso erfolglos verblieb der Versuch, die Reaktionszeit auf 48 h zu verlängern (P083).

Tabelle 13 Reaktionsbedingungen für die Polykondensationsversuche von 7,7-Didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) mit 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P074	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	24				-
P076	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	16				-
P083	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	48				-

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

CPDTz als Monomer zeigt im Vergleich zu CPDT unter den genannten Reaktionsbedingungen keinerlei Polymerbildung. Die Einführung des Stickstoffatoms in die Positionen 3 und 4 in CPDTz scheint einen immensen Einfluss auf die Reaktivität des Monomers zu haben.

2.5 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-*alt*-5,6-difluorbenzo[c][1,2,5]thiadiazol]

Aktuell sind auch alternierende Copolymere von großem Interesse, bei denen Protonen am Aromaten des Akzeptor-Bausteins durch Fluorsubstituenten ersetzt werden. Fluor ist die kleinste elektronenziehende Gruppe mit einem Van-der-Waals Radius von 1,35 Å und einer Pauling Elektronegativität von 4,0. Fluorierte organische Moleküle zeigen eine hohe

thermische und oxidative Stabilität, eine erhöhte Hydrophobie sowie einen erhöhten Widerstand gegen Zersetzung.⁸⁰ Zhang *et al.* konnten zeigen, dass durch die Einführung eines Fluoratoms an Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol das alternierende Copolymer Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-(5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol)] (PCPDTFBT) eine zweimal so hohe Ladungsträgermobilität aufweist, als das nicht fluorierte Analogon PCPDTBT.⁹⁰ Des Weiteren konnten die Effizienzen der hergestellten OSCs von 2,75 % unter Verwendung von PCPDTBT auf 5,51 % für PCPDTFBT ohne den Zusatz von hochsiedenden Additiven wie 1,8-Diiodoctan (DIO) oder Octan-1,8-dithiol (ODT) gesteigert werden. Albrecht *et al.* konnten die Effizienzen in BHJ-Solarzellen mit PC₇₀BM auf 6,16 % steigern.⁹¹ Durch Zugabe von 1 mol % DIO mit PC₇₁BM wurden Werte von 6,70 % erzielt.⁹²

Die zusätzliche Einführung von Thiophenspacern mit Hexylketten an die mono- und difluorierten BT-Einheiten ergab Monomere, die dann mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung mit CPDT als Comonomer zu D-A-Copolymeren polykondensiert wurden, die OSC-Effizienzen von 5,85 % nach Optimierung der Bauelemente zeigten.⁹³

Auch bei der Synthese von alternierenden Copolymeren aus Indacenodithiophen und Benzothiadiazol, sowie deren mono- und difluorierten BT-Analoga, konnte gezeigt werden, dass die Einführung der Fluorsubstituenten zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung führte, was in einer Erhöhung der PCE resultierte.⁹⁴ Für diese Paarung der Monomere konnten jedoch nur geringfügige Änderungen der PCE zwischen 5,02 % (BT) und 5,40 % (FBT) beobachtet werden, wobei das Copolymer mit der difluorierten BT-Einheit Effizienzen von 5,10 % zeigte. Bei der Polykondensation von mit Thiophenspacern versehenen, nicht-fluorierten und difluorierten Benzothiadiazol-Einheiten mit Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (BDT) als Comonomer zeigten Li *et al.*, dass die resultierenden D-A-Copolymere ein nahezu gleichbleibendes Absorptionsverhalten zeigen, das Copolymer mit den difluorierten BT-Einheiten jedoch eine mit 3,40 % fast doppelt so hohe OSC-Effizienz besitzt wie das Copolymer auf BT-Basis.⁹⁵

Da alle hier diskutierten fluorierten Copolymere über die Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion nach Stille synthetisiert wurden, stellt die Synthese des difluorierten PCPDTBT-Analogons mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar. Hierzu musste zunächst das Monomer 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol (DFBT-Br₂) ausgehend von 1,2-Difluorbenzol nach Zhang *et al.* aufgebaut werden.⁹⁴ Die Synthese von DFBT-Br₂ ist in Abbildung 79 dargestellt.

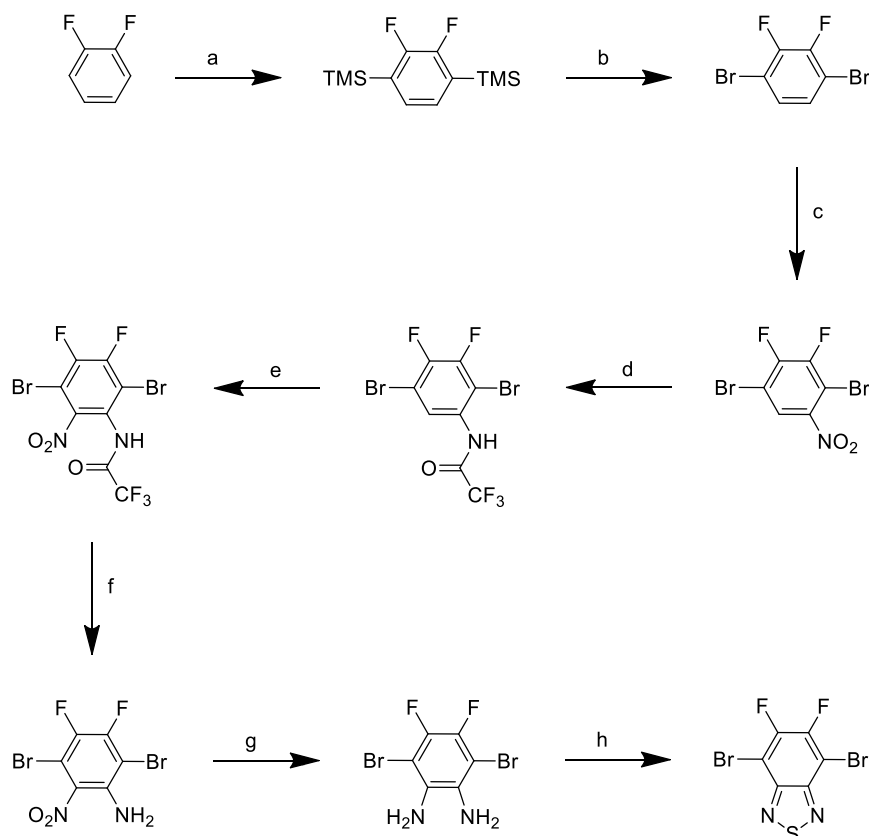


Abbildung 79 Synthese von DFBT-Br₂: a) LDA, TMSCl, THF; b) Br₂; c) HNO₃, H₂SO₄; d) 1. SnCl₂, EtOH/HCl; 2. TFAA, CHCl₃; e) HNO₃, H₂SO₄; f) H₂SO₄, H₂O; g) SnCl₂, EtOH/HCl; h) SOCl₂, Pyridin

Zunächst wurde 1,2-Difluorbenzol in *ortho*-Position zu den beiden Fluor-Atomen mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in das entsprechende Lithiumsalz und dann *in situ* durch Zugabe von Trimethylsilylchlorid quantitativ in 2,3-Difluor-1,4-bis(trimethylsilyl)benzol überführt. Die Überführung der TMS-Gruppen in eine Brom-Funktionalität erfolgte durch Rühren in elementarem Brom bei 60 °C. In diesem Reaktionsschritt variieren die Ausbeuten zwischen 65 % und 86 %. Die anschließende Nitrierung erfolgte in einer Mischung aus konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (1:2). Das Produkt 1,4-Dibrom-2,3-difluor-5-nitrobenzol wurde durch Reaktion mit Zinn(II)chlorid in einem Ethanol/HCl-Gemisch reduziert und das freie Amin durch Reaktion mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) geschützt. Durch die Reduktion der Nitrogruppe zum Amin wird diese von einer desaktivierenden in eine aktivierende Gruppe überführt, was die Einführung der zweiten Nitrogruppe erleichtert. Die zweite Nitrierung von *N*-(2,5-Dibrom)-3,4-difluorphenyl)-2,2,2-trifluoroacetamid erfolgte erneut in Nitriersäure und ergab *N*-(2,5-Dibrom)-3,4-difluor-6-nitrophenyl)-2,2,2-trifluoroacetamid in 65 %iger Ausbeute, nach säulenchromatographischer Reinigung. Die darauf folgende Abspaltung der Schutzgruppe mit 10 %iger Schwefelsäure unter Rückfluss-Erhitzen führte nahezu quantitativ zu 2,5-Dibrom-3,4-difluor-6-nitroanilin. Die Reduktion zum Diamin erfolgte in 55 %iger Ausbeute. Die anschließende

Ringschlussreaktion zum Thiadiazol mit Thionylchlorid in Pyridin resultierte im gewünschten Produkt 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (DFBT-Br₂). Abbildung 80 zeigt das ¹³C-NMR- sowie das ¹⁹F-NMR-Spektrum in CDCl₃ nach Umkristallisation aus Methanol und anschließender Sublimation am Hochvakuum.

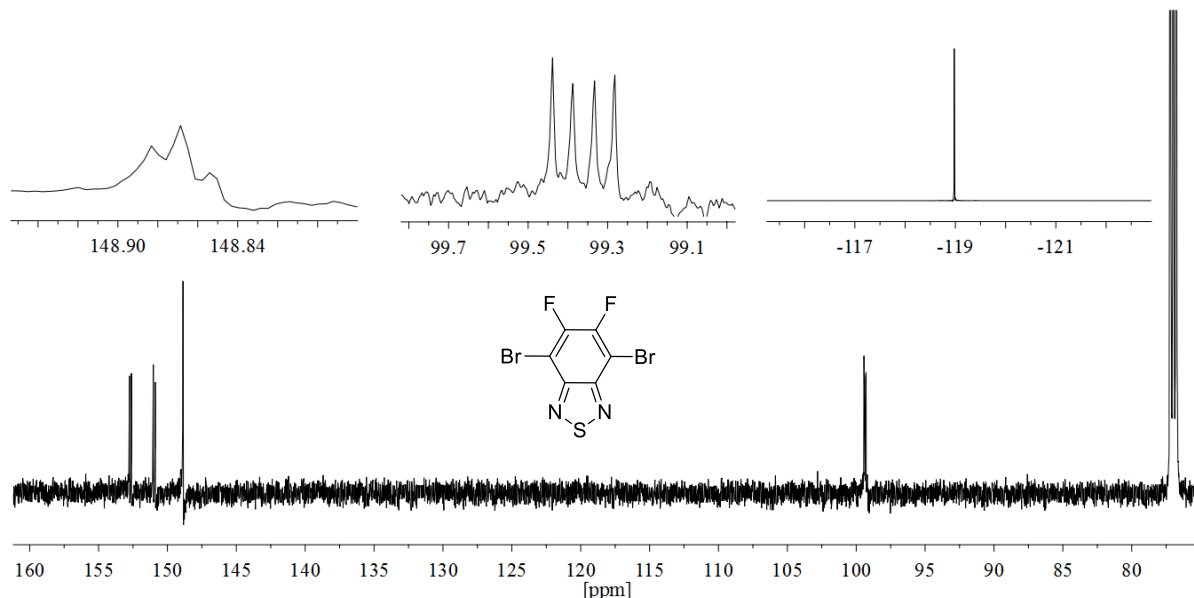


Abbildung 80 ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektrum (oben rechts) von DFBT-Br₂ in CDCl₃

Die Fluor- und Bromsubstituenten führen zu einer starken Aufspaltung der drei chemisch unterschiedlichen ¹³C-Signale. So ist bei 99,36 ppm ein Dublett vom Dublett mit Kopplungskonstanten von $J = 15,9$ und $J = 7,7$ Hz, sowie ein Triplet bei 148,8 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 2,2$ Hz zu erkennen. Das dritte aromatische Signal bildet ebenfalls ein Dublett vom Dublett mit einer sehr großen Aufspaltung mit $J = 261,9$ und $J = 21,4$ Hz. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigen die beiden chemisch äquivalenten Fluoratome eine chemische Verschiebung von -118,98 ppm. Im GC-MS-Spektrum wird ein Molekülpeak mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 329,8$ detektiert.

Die Polykondensation von CPDT mit DFBT-Br₂ zu PCPDTDFBT wurde unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Abbildung 81, Tabelle 14).⁵⁶

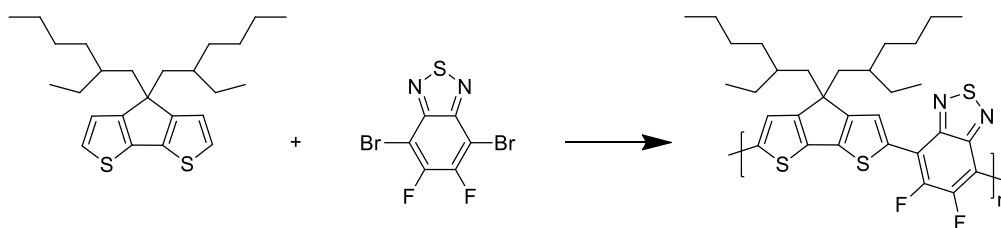


Abbildung 81 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT mit DFBT-Br₂ zu PCPDTDFBT

Tabelle 14 Polykondensation von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen und 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol zu PCPDTDFBT

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P014	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	72	EA	1.400	1,36	39
P016	H.-B.-Kat.	-	DMAc	72				-
P027	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24	EA	1.800	1,44	35
P030	H.-B.-Kat.	-	DMAc	72				-
P036	Pd(OAc) ₂	L2	DMAc	72				-
P044	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	120				-
P062	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	5	EA	1.400	1,29	26
P065	PdCl ₂ (MeCN) ₂	-	DMAc	24	EA	2.700	1,55	42

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

Die Polykondensation von CPDT und DFBT-Br₂ wurde zunächst mit 4 mol % Palladiumacetat in Gegenwart von 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat durchgeführt. Nach 72 h Reaktionszeit konnte allerdings nur eine in Ethylacetat lösliche Fraktion mit einer Molmasse M_n = 1.400 g/mol erhalten werden (P014). Die Zugabe von 0,3 Äquiv. Kaliumacetat und die Erhöhung der Katalysatormenge auf 5 mol % führten nach 24 h Reaktionszeit zu ähnlichen Ergebnissen (P027). Um zu untersuchen, ob die Präsenz eines Phosphin-Liganden nötig ist, wurde Palladiumacetat durch den H.-B.-Kat. ersetzt. Die Reaktion mit 4 mol % Katalysator in Gegenwart von 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat führte nach 72 h zu keinem Polykondensationsprodukt (P016). Auch die Erhöhung auf 2 Äquiv. Kaliumcarbonat und zusätzliche 0,5 Äquiv. Kaliumacetat ergaben kein Produkt (P030). Da der Tris(2-methylphosphin)-Ligand des H.-B.-Katalysators die Reaktion anscheinend komplett unterdrückt hat, wurde versucht, die reaktive Spezies aus Palladiumacetat und Tris(2-methoxyphenyl)phosphin in DMAc zu generieren. Auch hier zeigte sich, dass kein Polymer erhalten werden kann. Aufgrund der sehr geringen Reaktivität von 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol gegenüber 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol wurde für den nächsten Versuch die Katalysatormenge auf 10 mol % erhöht. Ferner wurde Kaliumacetat durch die oftmals in der Literatur eingesetzte Pivalinsäure als Additiv ersetzt.^{96–98,32} Die Reaktion wurde mit 10 mol % Palladiumacetat, 2 Äquiv. Kaliumcarbonat und 1 Äquiv. Pivalinsäure über einen Zeitraum von 5 Tagen geführt. Doch auch unter diesen Bedingungen konnte kein Produkt isoliert werden (P044). Die Verwendung des reaktiveren Katalysators Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) in Gegenwart von 3 Äquiv. Kaliumcarbonat und 1 Äquiv. Kaliumacetat ergab nach 24 h wiederum eine in Ethylacetat lösliche Fraktion mit Molmassen von M_n = 2.700 g/mol (P065).

Wie die Ergebnisse der Polykondensationsversuche in Tabelle 14 zeigen, hat die Einführung der Fluorsubstituenten an den Akzeptorbaustein BT-Br₂ einen immensen Einfluss auf die

Reaktivität. Während bei der Polykondensation von CPDT und BT-Br₂ Molmassen bis $M_n = 148.600$ g/mol erhalten wurden, ergab die Polykondensation von DFBT-Br₂ und CPDT unter identischen Reaktionsbedingungen nur Oligomere.

Daher wurde versucht, das Substitutionsmuster für diese Monomer-Paarung umzukehren. Obwohl die Polykondensation von BT mit CPDT-Br₂ nicht erfolgreich war, lag die Vermutung nahe, dass im Falle von 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (DFBT) eine Polykondensation mit CPDT-Br₂ aufgrund des stark elektronenziehenden Charakters der Fluorsubstituenten und der daraus resultierenden Änderung der Elektronendichte am Aromaten möglich wäre. Diese Annahme wurde durch die erfolgreiche Polykondensation von 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol und 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren zu Poly[5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-*alt*-9,9-dioctylfluoren] durch Zhang *et al.* bekräftigt.⁹⁹

Die Synthese von DFBT erfolgte ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4,5-Difluor-2-nitroanilin (Abbildung 82).

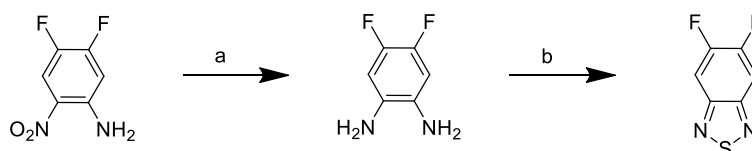
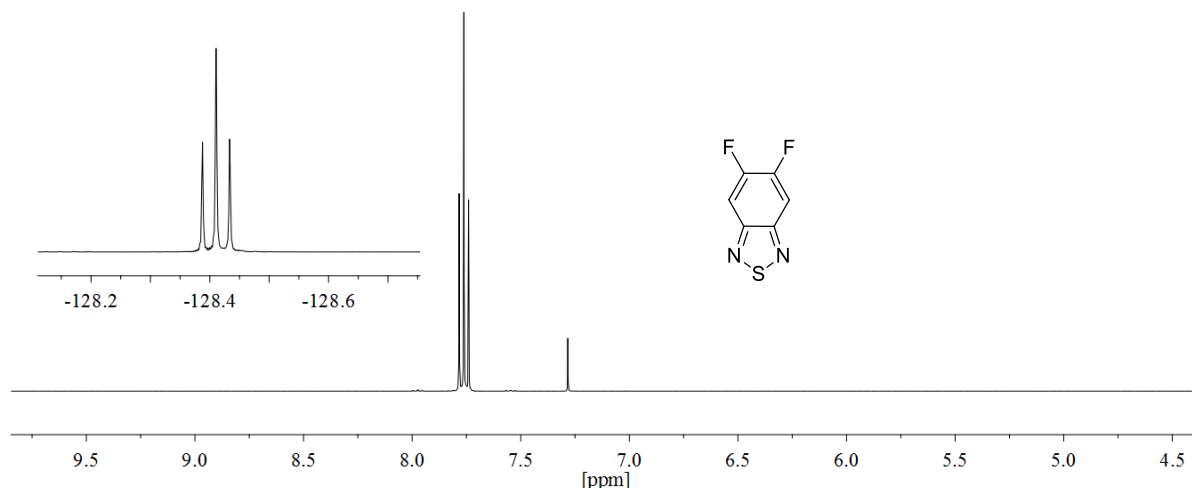


Abbildung 82 Synthese von DFBT: a) SnCl₂, EtOH/HCl; b) SOCl₂, Pyridin

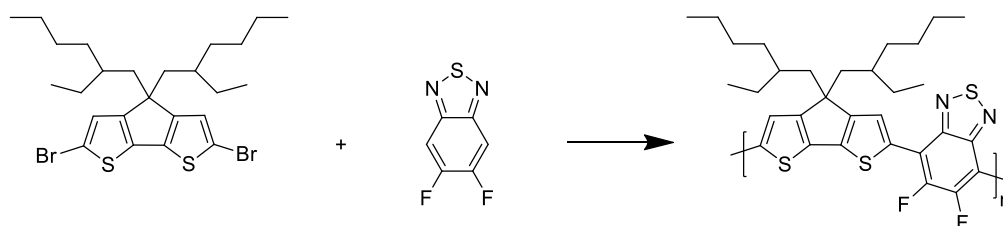
Die Reduktion der Nitrogruppe zum Amin erfolgte durch Reaktion mit Zinn(II)chlorid in einer Mischung aus Ethanol und konz. Salzsäure in quantitativer Ausbeute, in Anlehnung an Zhang *et al.*⁹⁴ Der Ringschluss wurde mit Thionylchlorid in Pyridin durchgeführt, wobei das Produkt in Ausbeuten zwischen 39 und 45 % erhalten wurde.

Die erfolgreiche Synthese von DFBT wurde durch Kernresonanzspektroskopie nachgewiesen (Abbildung 83). Im ¹H-NMR-Spektrum bilden die beiden chemisch äquivalenten Protonen durch Kopplung mit Fluor ein Triplet bei 7,76 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 8,7$ Hz. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum (Ausschnitt oben links in Abbildung 83) zeigt ebenfalls ein Triplet für die beiden Fluoratome bei -128,41 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 8,7$ Hz. Ferner wurde die Bildung des Produktes durch einen Molekülpeak bei $m/z = 172,0$ mittels GC-MS nachgewiesen.^{IV}

^{IV} Die Bromfunktionalität kann an das Monomer DFBT analog der Bromierung von BT nach Pilgram *et al.* eingeführt werden und führt zu dem Monomer DFBT-Br₂ in 65 %iger Ausbeute. Daher wurde bei der erneuten Synthese von DFBT-Br₂ auf diese Syntheseroute zurückgegriffen.

Abbildung 83 ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum von DFBT in CDCl_3

Die Polykondensation von CPDT- Br_2 und DFBT wurde erneut unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen getestet (Abbildung 84, Tabelle 15).

Abbildung 84 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT- Br_2 mit DFBTTabelle 15 Polykondensation von 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen mit 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P039	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	-	DMAc	72				-
P042	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	-	DMAc	120				-
P043	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	-	DMAc	72				-
P063	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	L3	Toluol	24	EA	1.400	1,29	27
P067	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	-	DMAc	24				-
P075	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	L2	Toluol	24				-

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, L3 = Di(*tert*-butyl)methylphosphintetrafluorborat

Die Polykondensation von CPDT- Br_2 mit DFBT wurde zunächst mit Palladiumacetat als Katalysator unter Phosphin-freien Bedingungen in Gegenwart von 1,5 Äquiv. K_2CO_3 und 1 Äquiv. Kaliumacetat durchgeführt (vergl. P045). Hierbei wurde die Katalysatormenge auf 10 mol % erhöht, um zu gewährleisten, dass nicht die eingesetzte Katalysatormenge der limitierende Faktor ist, welcher die Reaktion verhindert. Jedoch wurde nach 72 h Reaktionszeit kein Polymer erhalten. Auch eine Erhöhung der Acetatkonzentration auf 2 Äquiv. mit gleichzeitiger Verlängerung der Reaktionszeit auf fünf Tage führte zu keinem Kettenwachstum (P042). Das Ersetzen von Kaliumacetat durch 1 Äquiv. Pivalinsäure führte

ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt. In Anlehnung an die Synthese von Poly[5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-*alt*-9,9-dioctylfluoren] nach Zhang *et al.* wurde das für dieses Polymer effektivste System ausgewählt.⁹⁹ Die Kondensationsreaktion wurde mit 5 mol % Palladiumacetat, 2,5 Äquiv. Kaliumcarbonat und 0,3 Äquiv. Pivalinsäure als zusätzliche Base in Gegenwart von 10 mol % Di(*tert*-butyl)methylphosphintetrafluorborat durchgeführt (P063). Dieses Reaktionssystem führte bei Poly[5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-*alt*-9,9-dioctylfluoren] nach 24 h Reaktionszeit zu einer Molmasse $M_n = 41.000$ g/mol. Für die hier verwendete Monomer-Paarung aus CPDT-Br₂ und DFBT ergaben sich aber lediglich Trimere bzw. Tetramere (Molmasse $M_n = 1.400$ g/mol) in einer Ausbeute von 27 %. Dieser Vergleich zeigt noch einmal deutlich den Unterschied in den Reaktivitäten von Fluoren und CPDT.

Ein weiterer Versuch bestand darin, unter gleich bleibenden Reaktionsbedingungen Palladium(II)acetat durch Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) in Abwesenheit vom Liganden zu ersetzen. Dieser Katalysator hatte sich bereits bei der Synthese von PCPDTBT als reaktiver herausgestellt. Um eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, wurde auf den Phosphin-Liganden verzichtet. Allerdings konnte nach 24 h kein Produkt isoliert werden (P067). Aufgrund dessen wurde diesem Katalysatorsystem ein weiterer Ligand, der sich bereits in Abschnitt 2.1 als effektiv erwiesen hatte (Tabelle 2), Tris(2-methoxyphenyl)phosphin hinzugegeben. Die Reaktion wurde wiederum mit 5 mol % Katalysator, 10 mol % Ligand, 0,3 Äquiv. Kaliumacetat und 2,5 Äquiv. Kaliumcarbonat durchgeführt. Doch auch unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Polymer erhalten werden.

Die Einführung des Fluorsubstituenten an den Akzeptorbaustein BT hat die Reaktivität in der Direkt-Arylierungs-Polykondensation somit drastisch herabgesetzt. Während bei der Synthese von PCPDTBT nach 24 h Reaktionszeit Molmassen von bis zu 62.200 g/mol erzielt werden konnten (K01-009), so konnten für das difluorierte Analogon nur in Einzelfällen Oligomere beobachtet werden. Die höchsten Molmassen betragen hier lediglich $M_n = 2.700$ g/mol.

Um den Einfluss des Fluorsubstituenten am BT weiter zu untersuchen, wurde die Modellverbindung 4,7-Dibrom-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (FBT-Br₂) synthetisiert. Die Synthese fand wiederum in Anlehnung an Zhang *et al.* statt (Abbildung 85).⁹⁴

Hierfür wurde zunächst kommerziell erhältliches 1,4-Dibrom-2-fluorbenzol in einer Mischung aus Trifluoressigsäure (TFA) und TFAA (1:2) mit Ammoniumnitrat zu 1,4-Dibrom-2-fluor-5-nitrobenzol nitriert. Die Nitrogruppe wurde sodann mit Zinn(II)chlorid in einer Mischung aus Ethanol und konz. HCl zum Amin reduziert und dieses als Trifluoressigsäureamid geschützt.

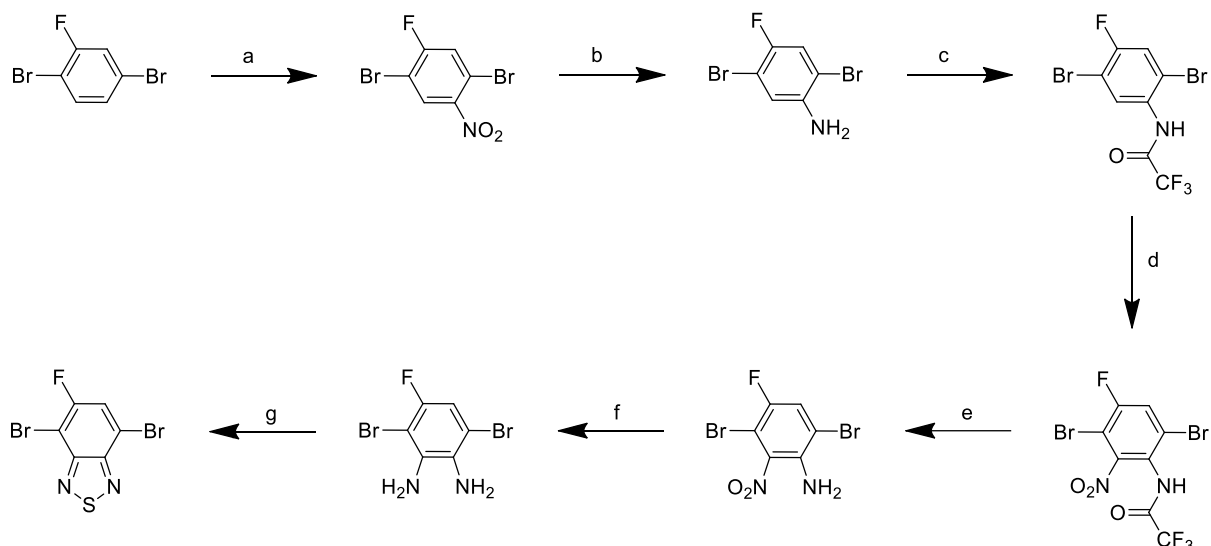


Abbildung 85 Synthese von FBT-Br₂: a) NH₄NO₃, TFA/TFAA; b) SnCl₂, EtOH/HCl; c) TFAA, CHCl₃; d) H₂SO₄, HNO₃; e) H₂SO₄, H₂O; f) SnCl₂, EtOH/HCl; g) SOCl₂, Pyridin

Die folgende Nitrierung in einer Mischung aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure ergab *N*-(3,6-Dibrom-4-fluor-2-nitrophenyl)-2,2,2-trifluoracetamid. Nach Abspaltung der Schutzgruppe in schwefelsaurem, wässrigem Medium, wurde die Nitrogruppe wiederum mit Zinn(II)chlorid in saurem Medium zum Diamin reduziert. Die Cyclisierung zur Zielverbindung 4,7-Dibrom-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol erfolgte mit Thionylchlorid in Pyridin.

Abbildung 86 zeigt die Kernresonanz-Spektren von FBT-Br₂. Im ¹H-NMR-Spektrum (oben links) ist ein Dublett bei 7,81 ppm mit einer Kopplungskonstante $J = 8,3$ Hz für das am Aromaten befindliche Proton zu erkennen. Auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist ein Dublett bei -102,70 ppm durch Kopplung von Wasserstoff und Fluor zu sehen.

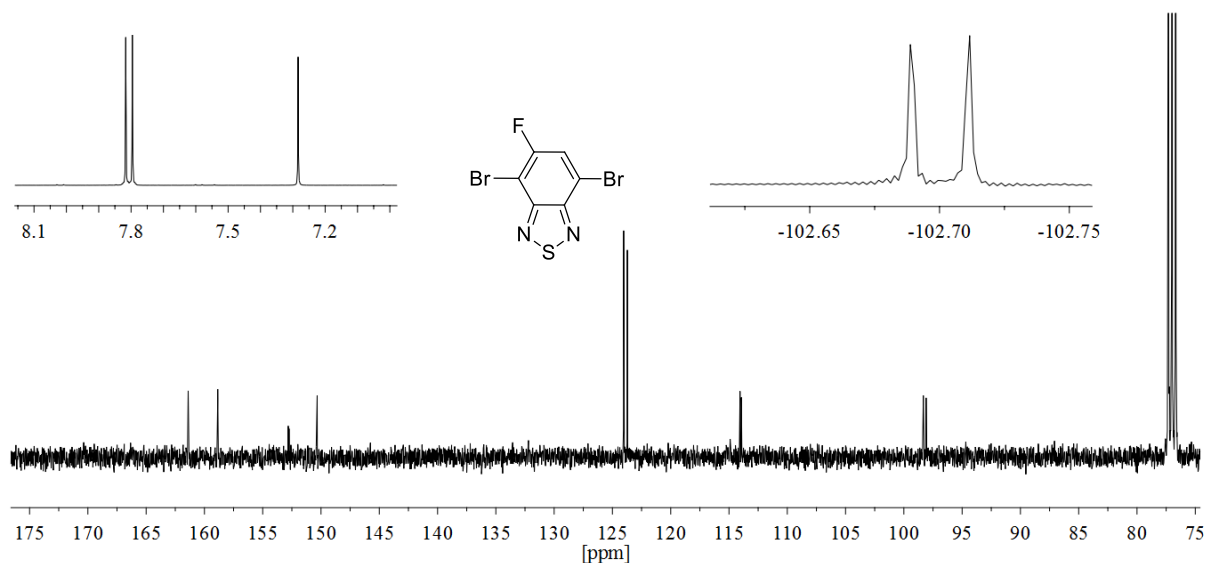


Abbildung 86 ¹³C-, ¹H- und ¹⁹F-NMR-Kernresonanzspektren von FBT-Br₂ in CHCl₃

Im ^{13}C -NMR-Spektrum kommt es ebenfalls zu einer Aufspaltung der Signale durch ^{13}C - und ^{19}F -Kopplungen. Bei 160,1 ppm ist ein Dublett mit einer Kopplungskonstante $J = 255,5$ Hz für das Kohlenstoffatom zu erkennen, an welchem das Fluoratom gebunden ist. Die dazu α -ständigen Kohlenstoffatome bilden ebenfalls Dubletts mit Kopplungskonstanten von $J = 32,0$ Hz bei 123,9 ppm sowie $J = 24,4$ Hz bei 98,2 ppm. Zwei weitere Dubletts sind bei 113,9 ppm sowie 152,7 ppm erkennbar. Bei 150,3 ppm findet sich ein Singulett. Das Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 311,8$.

Die Kondensationsreaktion von CPDT mit FBT- Br_2 wurde mit 5 mol% Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 5 mol% Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1 Äquiv. Kaliumacetat und 2,5 Äquiv. Kaliumcarbonat über einen Zeitraum von 72 h in THF geführt (Abbildung 87). Unter diesen Reaktionsbedingungen ist die Synthese von PCPDTBT, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ohne Homokupplung möglich.

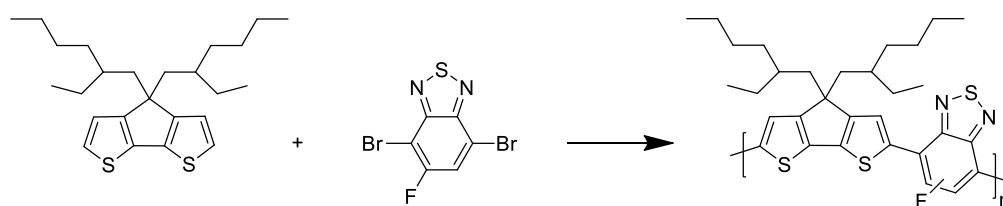


Abbildung 87 Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT und FBT- Br_2

Allerdings kam es auch mit FBT- Br_2 nicht zur Bildung des gewünschten Polymers. Das Produkt zeigte gute Löslichkeit in gängigen org. Lösemitteln. Deswegen wurde es säulenchromatographisch gereinigt und analysiert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit Hexan unter Zusatz von Triethylamin mit einem Fluss von 85 ml/min. Hierbei wurden drei Fraktionen isoliert. Bei Fraktion 1 handelt es sich um CPDT, was mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Bei Fraktion 2 handelt es sich laut NMR um das einfach gekuppelte 7-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-yl)-4-brom-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (Abbildung 88).

Anhand der NMR-Spektren wird geschlußfolgert, dass die Reaktion an der nicht-fluorierten, reaktiveren Seite, also in Position 7 des BT-Derivats stattfindet. Diese Vermutung wird durch das Protonenspektrum anhand des Aufspaltungsmusters bestätigt. Im aromatischen Bereich finden sich vier Signale. Die Signale a und b bei 7,01 ppm und 7,27 ppm sind die vom CPDT bekannten tieffeldverschobenen Signale mit dem bekannten Aufspaltungsmuster. Signal c bei 8,01 ppm bildet ein Triplett mit einer Kopplungskonstante $J = 8,6$ Hz. Dieses Signal kann dem Proton am CPDT in Nachbarschaft zum FBT zugewiesen werden. Das Signal bei 7,67 ppm bildet ein Dublett von Triplett mit Kopplungskonstanten von $J = 10,3$ und

$J = 2,5$ Hz für das Proton, welches sich am BT in Nachbarschaft zum Fluor befindet (Signal d). Die Bildung des Produktes wird mittels APCI-MS durch einen Molekülpeak mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 635,1$ bestätigt.

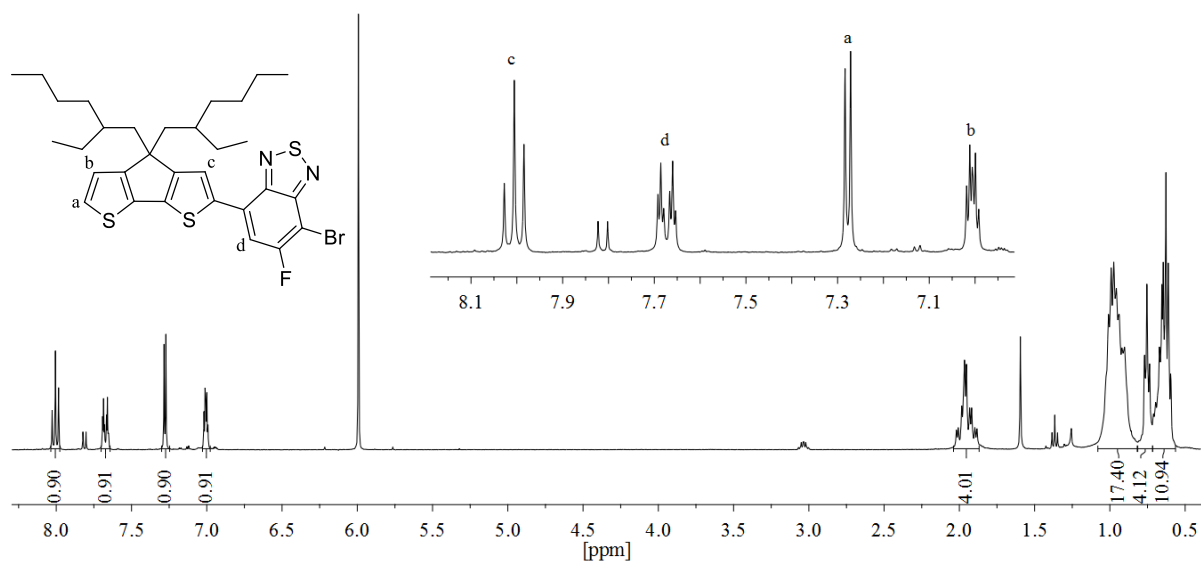


Abbildung 88 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-yl)-4-brom-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Fraktion 3 bildet eine Mischung aus nicht umgesetzten FBT- Br_2 und Spuren von FBT-CPDT-FBT (Abbildung 89). Das Dublett bei 7,81 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 8,3$ Hz stammt von FBT- Br_2 (Signal c). Die beiden kleineren Signale, das Triplet bei 8,06 ppm und das Dublett von Triplet bei 7,72 ppm, werden von FBT-CPDT-FBT verursacht.

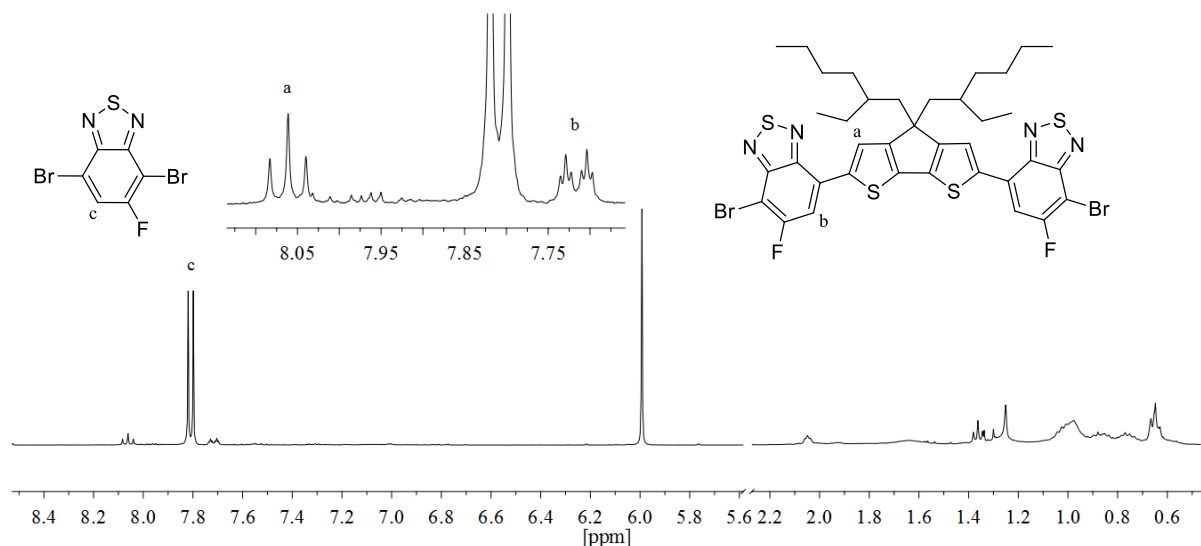


Abbildung 89 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Fraktion 3 in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: Das Dublett bei 7,81 ppm rührt vom Proton des nicht umgesetzten FBT- Br_2 (Signal c). Das Triplet bei 8,06 ppm (Signal a) und das Dublett von Triplet bei 7,72 ppm (Signal b) stammen von dem FBT-CPDT-FBT Diaddukt

Sowohl das Fehlen von weiteren Signalen im aromatischen Bereich, als auch die APCI-MS Messung, bei der ein Peak mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 865,0$ detektiert wurde, sind ein Beweis für die Bildung des Diaddukts.

Die hier beobachtete Selektivität der Kupplung des monofluorierten BTs wird u.a. durch Ergebnisse der Gruppe um Liu *et al.* und Sharif *et al.* bestätigt.^{100,101} Zwar wurde die Kupplung von 4,7-Dibrom-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol mit 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen zu 7,7'-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(4-brom-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol)

Mikrowellen-assistiert nach Stille geführt, doch zeigten sich auch hier Selektivitäten bezüglich des zum Fluoratom *meta*-ständigen Broms. Darüber hinaus waren auch bei Palladium-katalysierter Reaktionsführung nach Stille lange Reaktionszeiten von 72 h notwendig.

Da die Polykondensationsreaktion von CPDT mit DFBT-Br₂ in unseren Versuchen nicht möglich war, wurden zusätzliche Thiophenspacer am DFBT-Baustein eingeführt. Die Synthese wurde in Analogie zu Padhy *et al.* durchgeführt (Abbildung 90).¹⁰² Hierzu wurde DFBT-Br₂ mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-methylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan in Gegenwart von 3 mol % Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in einer Suzuki-Reaktion gekuppelt. Nach Aufarbeitung und mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt 5,6-Difluor-4,7-bis(4-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (TDFBTT) in einer Ausbeute von 45 % isoliert werden.

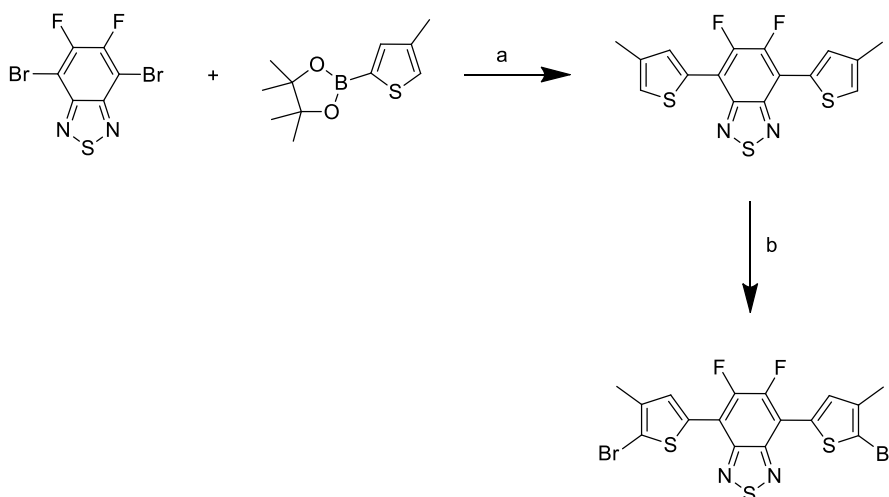


Abbildung 90 Synthese von TDFBTT-Br₂: a) Pd(PPh₃)₄, Toluol; b) NBS, THF/DMF

Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein Singulett bei 2,41 ppm für die beiden Methylgruppen, sowie zwei weitere Singuletts bei 7,23 ppm und 8,21 ppm für die vier Protonen der zwei Thiophensubstituenten zu sehen (Abbildung 91). Im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist ein Signal

bei -128,31 ppm zu sehen. Bestätigt wird die Bildung ebenfalls durch einen Peak mit einem Masse/Ladungsverhältnis im GC-MS-Spektrum bei $m/z = 364,0$.

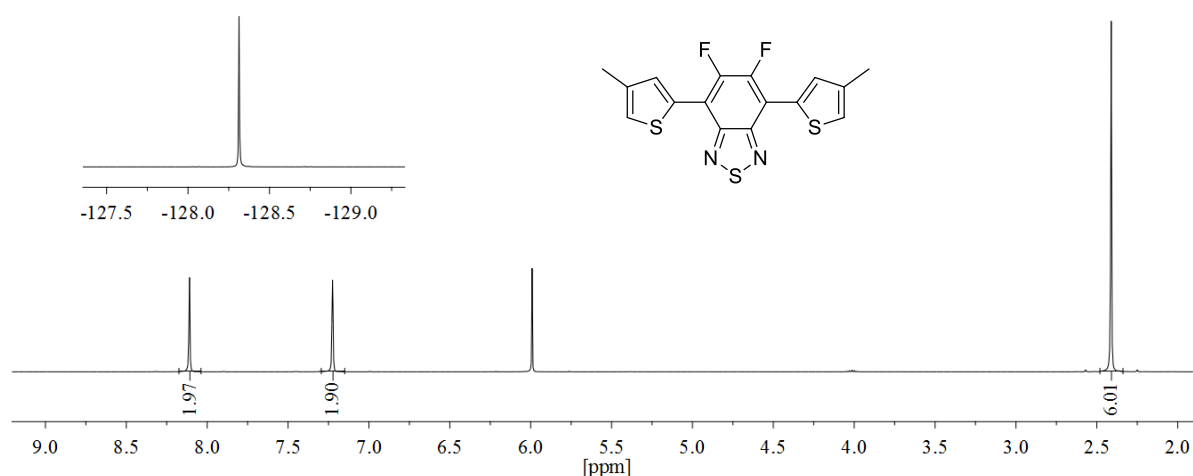


Abbildung 91 ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum von TDFBTT in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Die Funktionalisierung mit Brom erfolgte aufgrund der besseren Löslichkeit in einem Gemisch aus THF/DMF (1:1) durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid. Das Produkt 4,7-Bis(5-brom-4-methylthiophen-2-yl)-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (TDFBTT-Br₂) wurde nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Chloroform in einer Ausbeute von 77 % erhalten.

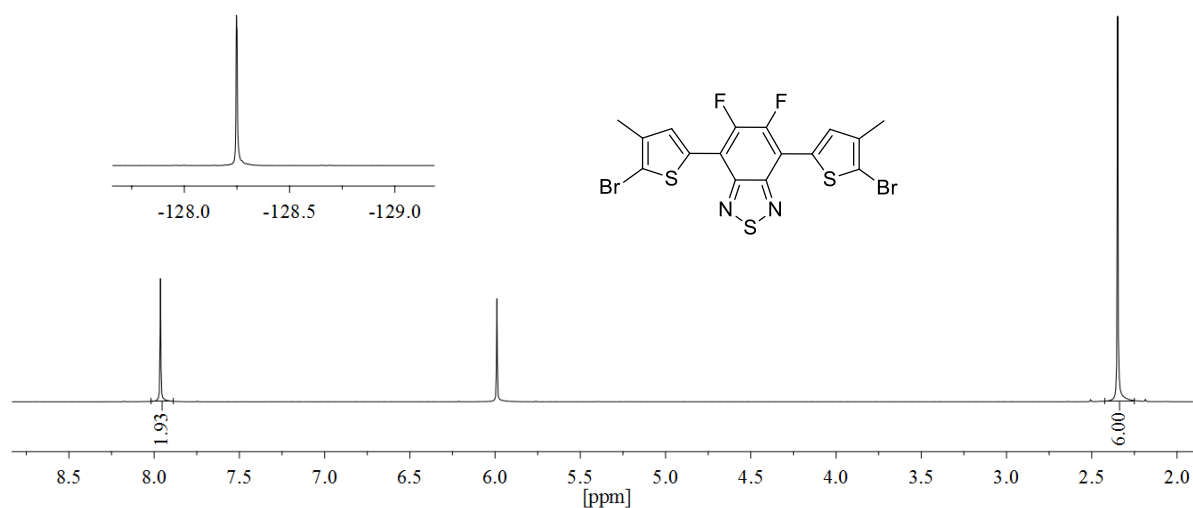


Abbildung 92 ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum von TDFBTT-Br₂ in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man im aromatischen Bereich ein Singulett bei 7,97 ppm für die beiden Protonen in Position 3 der beiden Thiophenringe und ein Singulett im aliphatischen Bereich bei 2,35 ppm für die ebenfalls am Thiophenring befindlichen Methylsubstituenten (Abbildung 92). Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von -128,27 ppm zu sehen.

Die Polykondensation von TDFBTT-Br₂ mit CPDT zu PCPDTTDFBTT wurde zunächst mit 4 mol % Palladium(II)acetat in Gegenwart von 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat bei 110 °C in DMAc durchgeführt (Abbildung 93). Nach 24 h Reaktionszeit wurde nach Aufarbeitung und anschließender Soxhlet-Extraktion eine Ethylacetat-Fraktion mit einer Molmasse $M_n = 1.700$ g/mol in 34 % Ausbeute isoliert (P023, Tabelle 16).

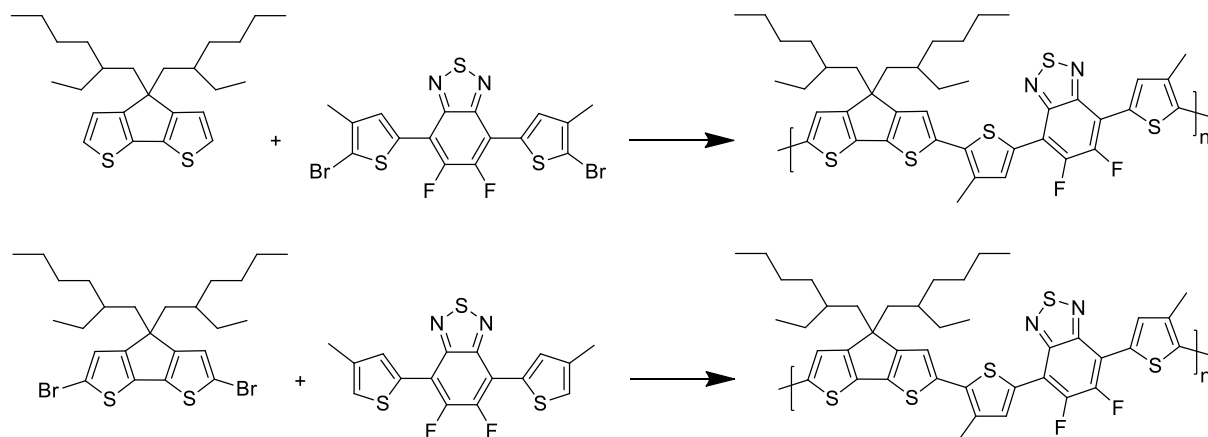


Abbildung 93 Synthese von PCPDTTDFBTT durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation unter Variation des Substitutionsmusters

Ein weiterer Versuch zur Bildung des Polymers bestand darin, das Substitutionsmuster umzukehren (Abbildung 93). Die Polykondensation von TDFBTT mit CPDT-Br₂ in Gegenwart von 5 mol % Palladiumacetat, 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat und 0,5 Äquiv. Kaliumacetat ergab wiederum eine Ethylacetat-Fraktion mit $M_n = 1.500$ g/mol in 43 % Ausbeute und eine in Dichlormethan lösliche Fraktion mit $M_n = 2.900$ g/mol, jedoch nur in 3 % Ausbeute (P038, Tabelle 16).

Der Vergleich zwischen TDFBTT und dem nicht-fluorierten Analogon TBTT zeigt, dass das Monomer TDFBTT unter identischen Reaktionsbedingungen eine geringere Reaktivität besitzt. Sogar unter Zugabe von Kaliumacetat als Additiv, welches bei TBTT (Abschnitt 2.3.1) nicht erforderlich war, kommt es nur zur Bildung von Oligomeren.

Tabelle 16 Versuch der Polykondensation von CPDT mit TDFBTT-Br₂ bzw. TDFBTT mit CPDT-Br₂ zu PCPDTTDFBTT

	Katalysator	Additiv	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P023	Pd(OAc) ₂	-	DMAc	24	EA	1.700	1,24	34
P038	Pd(OAc) ₂	KOAc	DMAc	72	EA	1.500	1,33	43
					DCM	2.900	1,90	3

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen konnten mit dem Monomer TDFBTT mit je einem Methylsubstituenten am Thiophenspacer nur Oligomere isoliert werden. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auch der schlechten Löslichkeit des Monomers TDFBTT

geschuldet. Durch Einführung von längeren, eventuell auch verzweigten Alkylketten an die Thiophen-Spacer könnte die Löslichkeit des Monomers erhöht werden.

3 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation

Wie bereits in Abschnitt 1.3 beschrieben sind sowohl Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Kondensationsreaktionen⁴⁷ als auch -Polykondensationsreaktionen bekannt. So konnten Kuwabara *et al.* erfolgreich das Polymer Poly[(3,4-ethyldioxythiophen-2,5-diyl)-*alt*-(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] ausgehend von 3,4-Ethyldioxythiophen und 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren synthetisieren.¹⁰³ Weiterhin wurde die Polykondensation von 4,4-Dinonyl-2,2-bithiazole mit 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren beschrieben.³² Auch die Synthese von PCPDTBT in Abschnitt 2.1 konnte erfolgreich durchgeführt werden. Es wurde gezeigt, dass innerhalb kürzester Reaktionszeiten PCPDTBT mit Molmassen von $M_n = 9.100$ g/mol erhalten werden kann (P024, Tabelle 1).

Obwohl die Synthese von PCPDTBT und seiner Analoga unter konventionellen Reaktionsbedingungen gut möglich ist, waren andere Polykondensationen, u.a. von Q-Br₂ oder DFBT-Br₂ mit CPDT (Abschnitt 2.3.4 und Abschnitt 2.5) bzw. von CPDTz mit BT-Br₂ (Abschnitt 2.4.2) nicht möglich. Als Folge dessen wurde nun versucht, diese Polykondensationsreaktionen Mikrowellen-assistiert durchzuführen.

3.1 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol]

Wie bereits in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde, kann es unter bestimmten Reaktionsführungen zur Homokupplung der Monomere kommen. Um dies zu unterbinden, wurde die Polykondensation von DFBT-Br₂ mit CPDT zunächst mit 4 mol % H.-B.-Kat. in Gegenwart von 0,5 Äquiv. Kaliumacetat und 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat durchgeführt. Für eine gute Löslichkeit des Polymers, wurde Toluol als Lösemittel verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bei 140 °C wurde die Reaktion beendet und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Allerdings konnte kein Polymer isoliert werden (P086, Tabelle 17).

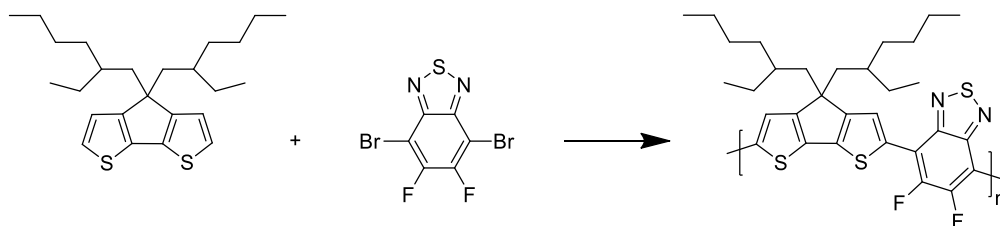


Abbildung 94 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT und DFBT-Br₂

Der Wechsel zu dem reaktiveren Katalysatorsystem aus Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) und Tris(2-methoxyphenyl)phosphin (jeweils 5 mol %) in Toluol führte auch bei Erhöhung der Reaktionszeit auf 10 h und der Acetat-Menge auf 0,75 Äquiv. zu keinerlei Kettenwachstum (P085). Die Verwendung von Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) und Tris(2-methoxyphenyl)phosphin hatte bei der Synthese von PCPDTBT in THF zu einer Molmasse $M_n = 16.000$ g/mol für die Chloroform-Fraktion geführt (P048, Abschnitt 2.1). Zwar waren die Molmassen kleiner als die für in DMAc synthetisiertes PCPDTBT, allerdings zeigte sich bei diesem System keine Homokupplung. Aufgrund dessen wurde die Polykondensation unter identischen Reaktionsbedingungen mit 8 mol % Katalysator, 12 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1,5 Äquiv. K₂CO₃ und 2,0 Äquiv. Kaliumacetat in THF durchgeführt (P087).

Tabelle 17 Mikrowellen-assistierte Polykondensation von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b;5,4-b']dithiophen und 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[c][1,2,5]thiadiazol zu PCPDTDFBT

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P086	H.B.-Kat		Toluol	8				-
P085	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	Toluol	10				-
P087	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	16	EA	1.900	1,32	17
					HEX	4.800	1,29	12
					DCM	8.000	1,41	12
					CHCl ₃	15.200	1,49	18

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

Nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Soxhlet-Extraktion konnten vier Fraktionen in einer Gesamtausbeute von 59 % erhalten werden. Hierbei bildete die Hälfte des Polymers die beiden höhermolekularen Fraktionen. Die in DCM lösliche Fraktion zeigt eine Molmasse $M_n = 8.000$ g/mol mit einer Polydispersität von PD = 1,41. Die Chloroform-Fraktion hat mit einer Gesamtausbeute von 18 % eine Molmasse $M_n = 15.200$ g/mol und eine Polydispersität PD = 1,49.

Im Kernresonanzspektrum erkennt man im aliphatischen Bereich das typische Aufspaltungsmuster der 2-Ethylhexyl-Ketten (Abbildung 95). Das Proton in 3-Position der CPDT-Einheit zeigt durch den elektronenziehenden Fluorsubstituenten am Akzeptor eine Tieffeldverschiebung zu 8,30 ppm und bildet durch Kopplung mit Fluor ein Triplett mit einer

Kopplungskonstante von $J = 6,6$ Hz. Das Triplett bei 7,16 ppm und das Singulett bei 6,97 ppm stellen Endgruppensignale von CPDT dar. Das Multiplett bei 7,04 ppm deutet auf eine CPDT-CPDT-Homokupplung hin. Allerdings sind im Bereich von 6,90 – 7,75 ppm weitere Signale zu erkennen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können.

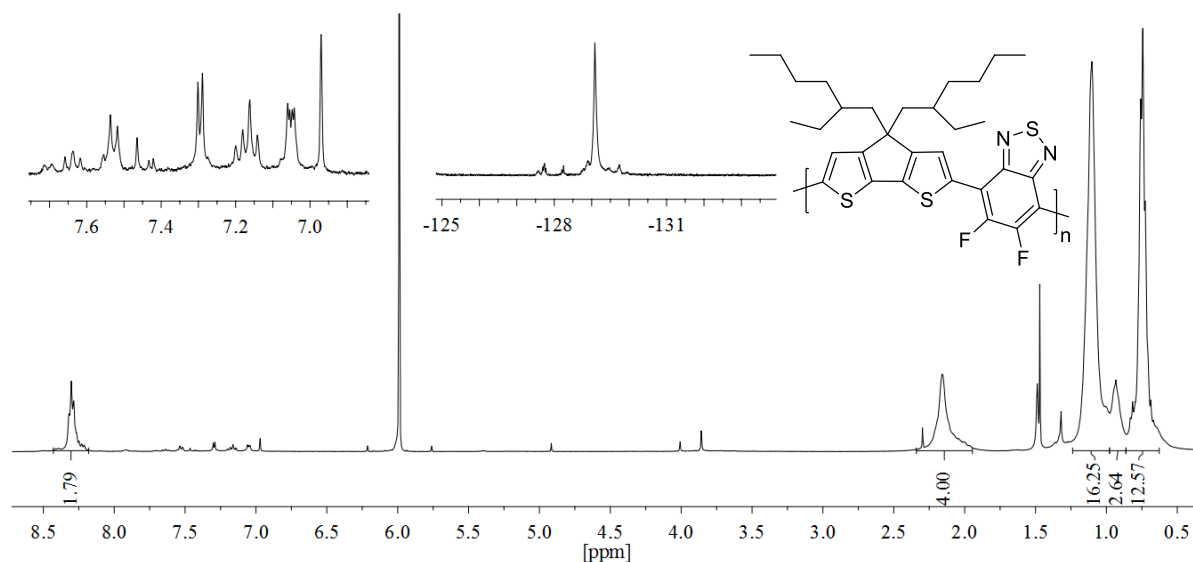


Abbildung 95 ^1H - und ^{19}F -NMR von PCPDTDFBT in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 80°C

Im ^{19}F -NMR findet sich ein breites Singulett bei -129,09 ppm. Das Vorhandensein von zusätzlichen Signalen im ^1H -NMR- bzw. ^{19}F -NMR-Spektrum deutet auf Strukturdefekte hin.

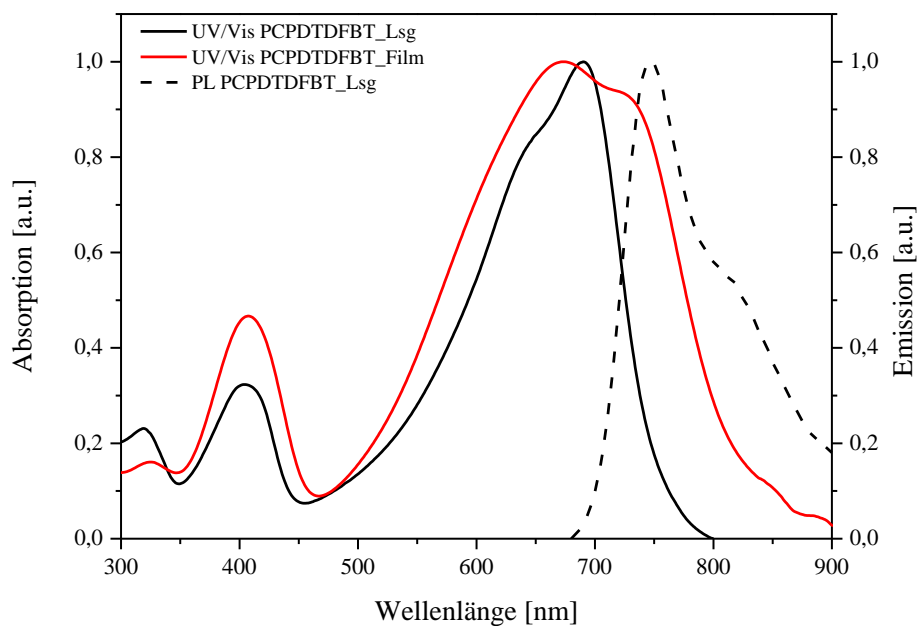


Abbildung 96 Normierte UV/Vis- und PL-Spektren von PCPDTDFBT

Abbildung 96 zeigt die optischen Eigenschaften von PCPDTDFBT. In Lösung liegt das Absorptionsmaximum bei 690 nm und zeigt eine Schulter bei 646 nm. Somit zeigt das

difluorierte Polymer eine hypochrome Verschiebung von 29 nm gegenüber PCPDTBT (Abbildung 27). Im Film findet sich das Absorptionsmaximum bei 674 nm mit einer Schulter bei 717 nm. Das Emissionsmaximum in Lösung wird bei 748 nm gefunden. Im Film konnte keine Emission beobachtet werden.

Li *et al.* geben für das alternierende Copolymer PCPDTDFBT (Mischung aus Chlorbenzol/Dichlorbenzol) ein Absorptionsmaximum bei 712 nm in Lösung sowie bei 761 nm im Film an.¹⁰⁴

Somit konnte die Polykondensation von CPDT und DFBT-Br₂ unter Mikrowellen-Bedingungen erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings zeigt sich unter Mikrowellen-Bedingungen das Auftreten von Strukturdefekten. Der Homokupplungs-Anteil bei der Synthese von PCPDTDFBT liegt laut ¹⁹F-NMR-Integralverhältnis bei ca. 2 %.

3.2 Synthese von Poly[4,4-dihexyl-4H-silol[3,2-b:4,5-b']-alt-5,6-difluorbenzo[c][1,2,5]thiadiazol]

Um die Reaktivität des im vorangegangenen Abschnitt verwendeten Systems genauer zu überprüfen, wurde DFBT-Br₂ mit DTS unter denselben Reaktionsbedingungen gekuppelt (Abbildung 97). Die beiden Monomere wurden in Gegenwart von 8 mol % Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 12 mol% Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1,5 Äquiv. K₂CO₃ und 2,0 Äquiv. Kaliumacetat in THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit bei 100 °C wurde ein hochmolekulares, fast unlösliches Polymer erhalten. Lediglich 6 % konnten per Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan in Lösung gebracht werden (P102).

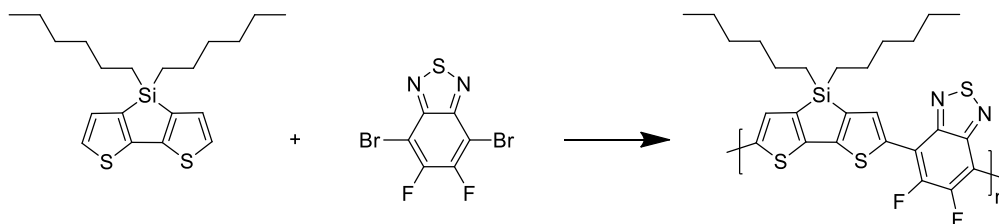


Abbildung 97 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation von DTS mit DFBT-Br₂ zu P102

Tabelle 18 Polykondensation von 4,4-Dihexyl-4H-silol[3,2-b:4,5-b']dithiophen und 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[c]-[1,2,5]thiadiazol zu P102

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P101	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	16	DCM	13.700	2,67	6

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

Abbildung 98 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes. Im aliphatischen Bereich sind, wie bereits bei dem nicht-fluorierten Analogon, drei breite aliphatische Signale im Bereich von

0,56 – 1,79 ppm für die beiden Hexylketten von DTS zu sehen. Im aromatischen Bereich findet sich ein breites Signal bei 8,34 ppm, welches dem *beta*-ständigen Proton am DTS zugeordnet werden kann. Darüber hinaus erkennt man drei sich überlagernde Signale bei 7,51, 7,33 sowie 7,15 ppm. Diese Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden. Im ^{19}F -Spektrum ist ein sehr breites Signal bei -127,70 ppm zu sehen. Die NMR-Spektren deuten auf eine große Zahl an Strukturdefekten hin.

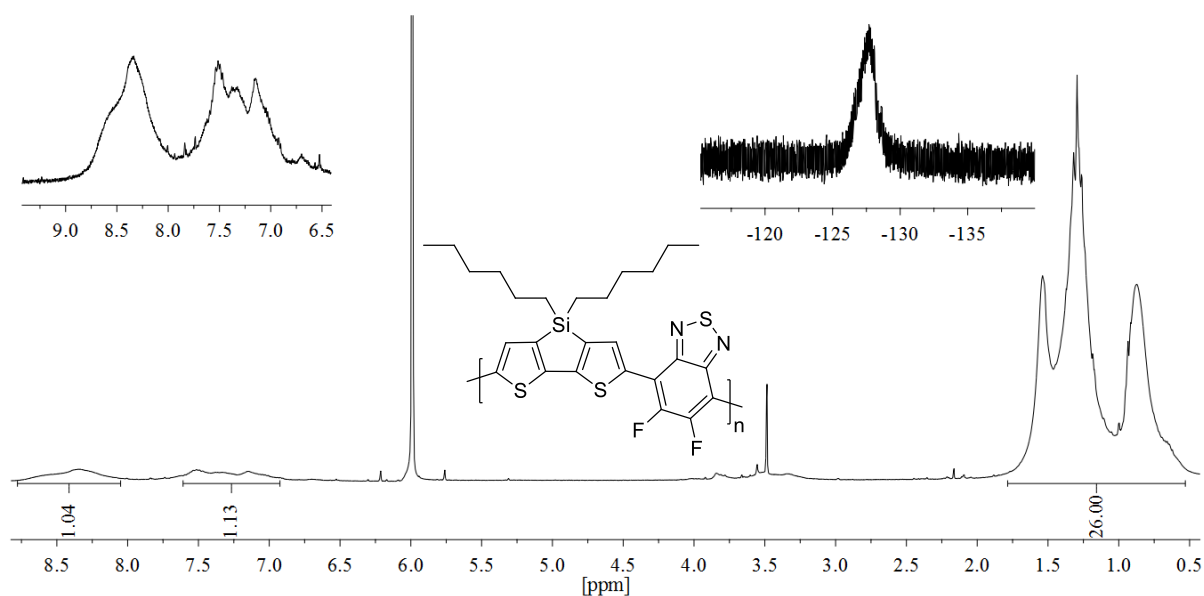


Abbildung 98 ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum von PDTSDFBT (Direkt-Arylierung) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 80°C

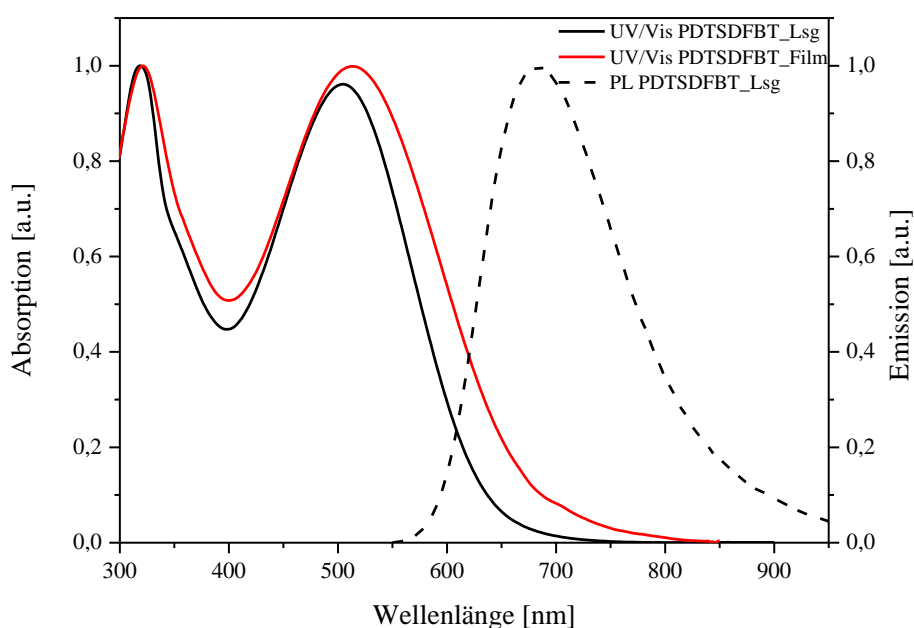


Abbildung 99 Normierte UV/Vis- und PL-Spektren von PDTSDFBT in Lösung und im Film

In Lösung liegen die Absorptionsmaxima bei 319 nm und 505 nm (vergl. 317 nm und 507 nm für das nicht-fluorierte PDTSBT in Abschnitt 2.4.1). Im Film liegen sie bei 321 nm und 513 nm. Das Emissionsmaximum in Lösung befindet sich bei einer Anregungswellenlänge von 430 nm bei 682 nm. Im Feststoff konnte keinerlei Fluoreszenz beobachtet werden.

Die ähnlichen optischen Eigenschaften von PDTSDFBT und PDTSBT lassen auf ein ähnliches, nicht-alternierendes Kondensationsverhalten der Monomere schließen.

3.3 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-2,3-dimethylchinoxalin]

In Abschnitt 2.3.4 wurde bereits versucht die Monomere CPDT und Q-Br₂ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu polykondensieren. Allerdings konnten nach Soxhlet-Extraktion nur Tetramere bzw. Pentamere isoliert werden.

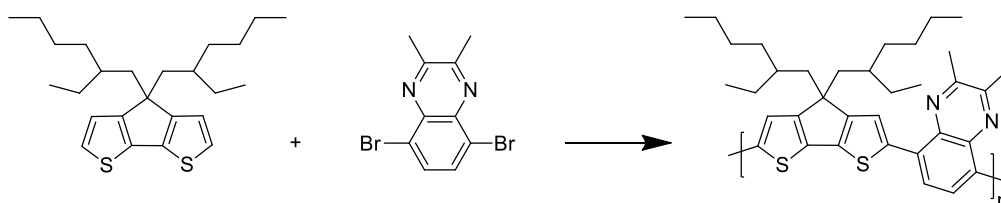


Abbildung 100 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT und Q-Br₂

Deswegen wurde versucht, diese Monomer-Paarung ebenfalls Mikrowellen-assistiert mit 8 mol % Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 12 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1,5 Äquiv. K₂CO₃ und 2,0 Äquiv. Kaliumacetat in THF zur Reaktion zu bringen. Nach 16 h Reaktionszeit bei 100 °C konnten drei Fraktionen an PCPDTQ in einer Gesamtausbeute von 64 % erhalten werden (Tabelle 19). Davon bildete wiederum eine in Ethylacetat lösliche Fraktion einen Gesamtanteil von 28 %. Die höhermolekulare Hexan-Fraktion konnte nur in 7 % Ausbeute isoliert werden und zeigt eine Molmasse M_n = 9.600 g/mol mit einer PD = 3,35. Die Dichlormethan-Fraktion (29 %) zeigte eine Molmasse M_n = 17.400 g/mol mit einem PD = 4,61 (P100).

Tabelle 19 Polykondensation von 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen zu PCPDTQ

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P100	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	16	EA	2.700	1,74	28
					Hex	9.600	3,35	7
					DCM	17.400	4,61	29

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

Das ¹H-NMR-Spektrum des Polymers PCPDTQ ist in Abbildung 101 dargestellt. Im aliphatischen Bereich zwischen 0,55 und 2,25 ppm ist das gewohnte Muster der 2-Ethylhexyl-

Ketten des CPDTs zu erkennen. Bei 2,94 ppm findet sich ein breites Singulett für die beiden Methylgruppen des Chinoxalins. Die Methylgruppen zeigen ein Verhältnis zu den Methylenständigen Alkylgruppen des CPDTs von 6,33:4,0. Daraus folgt, dass ca. 5 % mehr Chinoxalin-Monomere in der Polymer-Kette eingebaut sind als CPDT-Monomere. Betrachtet man den aromatischen Bereich, so sieht man neben den beiden Hauptsignalen bei 7,85 und 8,07 ppm für die „reguläre“ CPDT-Q-Wiederholungseinheit weitere schwache Signale zwischen 8,32 ppm und 8,56 ppm. In Analogie zu PCPDTBT liegt nahe, dass auch homogegekuppelte Q-Q-Dyaden in die Polymerkette eingebaut werden.

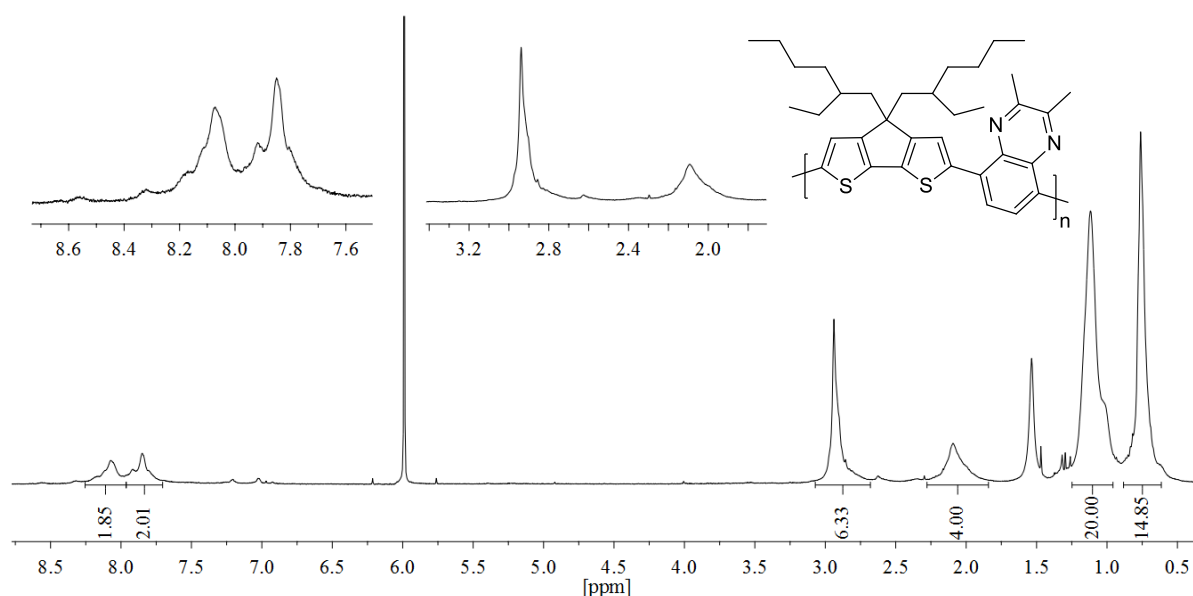


Abbildung 101 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PCPDTQ in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Das Absorptionsmaximum von PCPDTQ liegt in Chloroform bei 642 nm (Abbildung 102). Im Film kommt zu einer hypsochromen Verschiebung zu 614 nm. Das Emissionsmaximum liegt in Chloroform bei 726 nm mit einer Schulter bei 784 nm (Anregungswellenlänge 600 nm). Im Film konnte keine Emission beobachtet werden. Diese Ergebnisse korrelieren gut mit denen von Aygül *et al.*, die für PCPDTQ, allerdings mit zwei Octyl- anstatt Methyl-Substituenten am Chinoxalin, ein Absorptionsmaxima von 651 nm in Chloroform sowie 622 nm im Film angeben.¹⁰⁵

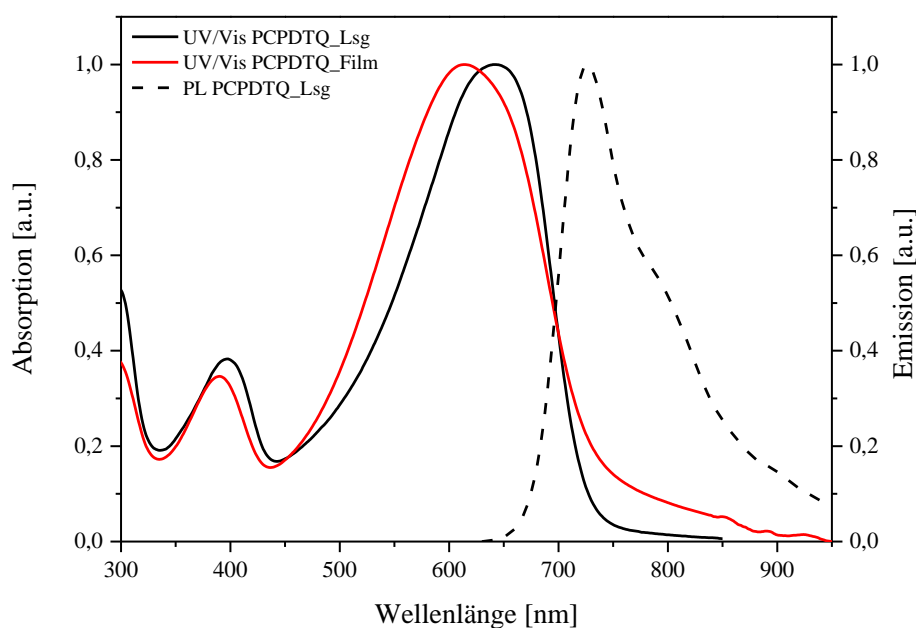
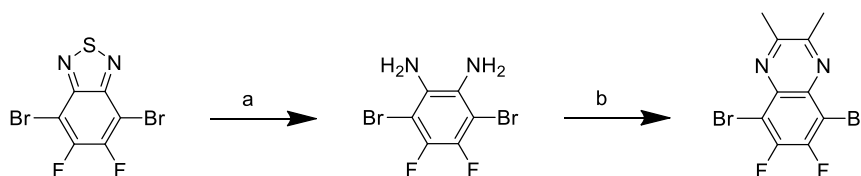


Abbildung 102 Normierte UV/Vis- und PL-Spektren von PCPDTQ in Lösung und im Film

3.4 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-6,7-difluor-2,3-dimethylchinoxalin]

Die erfolgreiche Polykondensation von CPDT mit DFBT-Br₂ sowie von CPDT mit Q-Br₂ führte zu der Frage, ob auch die Polykondensation des difluorierten Chinoxalins mit CPDT unter identischen Reaktionsbedingungen unter Mikrowellen-Bedingungen möglich ist. Die Synthese des difluorierten Monomers erfolgte analog zu Q-Br₂ (Abschnitt 2.5.4). Hierzu wurde zunächst DFBT-Br₂ mit Natriumborhydrid in einer Mischung aus Ethanol/THF zum entsprechenden Diamin reduziert, welches dann im Folgeschritt mit Butan-2,3-dion in Ethanol zur Zielverbindung 5,8-Dibrom-6,7-difluor-2,3-dimethylchinoxalin (DFQ-Br₂) cyclisiert wurde (Abbildung 103).^V

Abbildung 103 Synthese von DFQ-Br₂: a) NaBH₄, EtOH/THF; b) Butan-2,3-dion, EtOH

^V Das Monomer DFQ-Br₂ wurde von M.Sc. Eduard Preis synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

Die Polykondensation von CPDT mit DFQ-Br₂ resultierte unter den zuvor verwendeten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von 8 mol % Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 12 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1,5 Äquiv. K₂CO₃ und 2,0 Äquiv. Kaliumacetat in THF in zwei hochmolekularen Fraktionen von PCPDTDFQ (Tabelle 20).

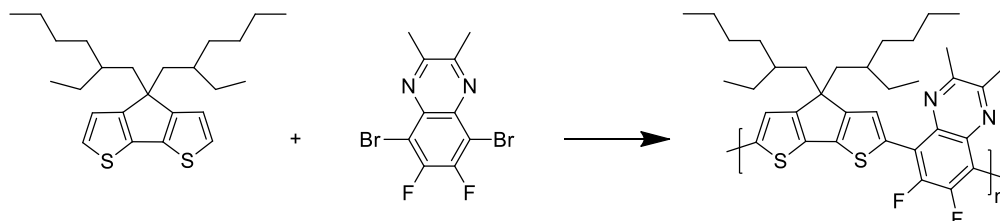


Abbildung 104 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT und DFQ-Br₂ zu PCPDTDFQ

Tabelle 20 Polykondensation von 5,8-Dibrom-6,7-difluor-2,3-dimethylchinoxalin und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b*']dithiophen zu PCPDTDFQ

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P099	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	16	DCM	11.900	1,88	43
					CHCl ₃	24.000	2,78	20

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

Die DCM-Fraktion bildete mit 43 % Ausbeute den größten Anteil mit einer Molmasse M_n = 11.900 g/mol. Die in Chloroform lösliche Fraktion zeigte ein M_n = 24.000 g/mol mit einer PD = 2,78 (20 % Ausbeute).

Im aliphatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums sind erneut die Signale der Alkylkette des CPDTs zu erkennen (Abbildung 105). Bei 2,95 ppm sieht man die beiden Methylsubstituenten des Akzeptors DFQ.

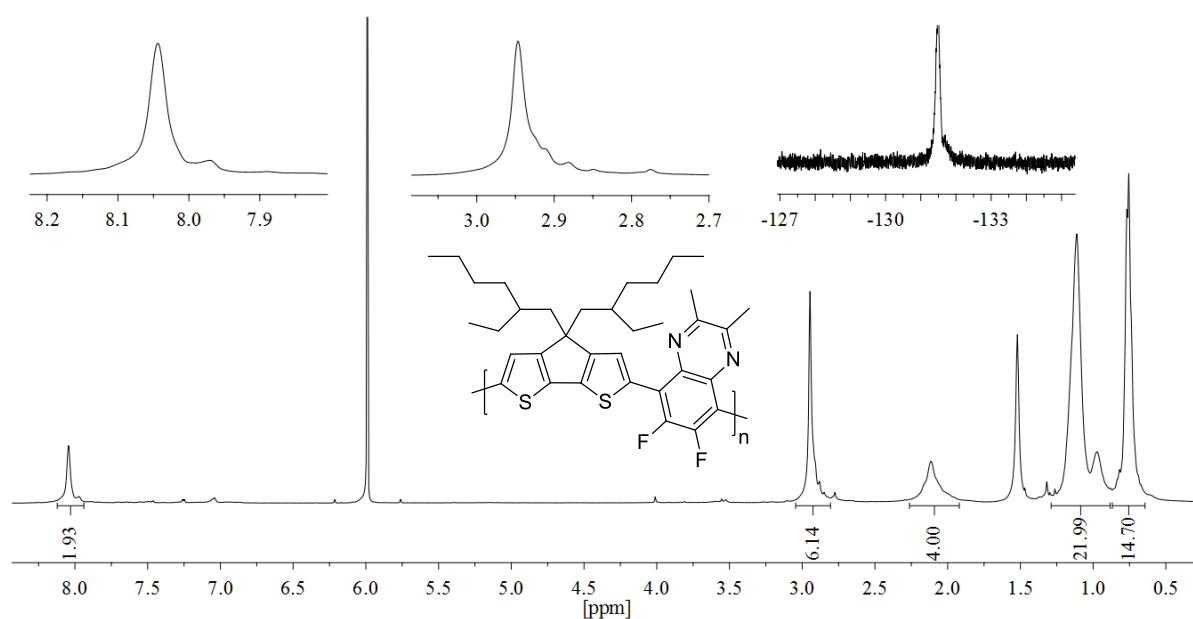


Abbildung 105 ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren von PCPDTDFQ in C₂D₂Cl₄ bei 80 °C

Im aromatischen Bereich findet sich nur noch ein Hauptsignal bei 8,04 ppm für die Wasserstoffatome am CPDT-Gerüst. Das Vorhandensein von DFQ-DFQ-Homokupplungs-Dyaden lässt sich nicht ausschließen, allerdings findet sich auch im ^{19}F -NMR-Spektrum kein eindeutiger Beweis dafür.

PCPDTDFQ zeigt in Chloroform ein Absorptionsmaximum bei 647 nm mit einer Schulter bei 614 nm (Abbildung 106). Dies entspricht einem bathochromen Shift gegenüber dem unfluorierten PCPDTQ von 5 nm (Abbildung 101). Im Film liegt das Maximum bei 625 nm. Hier beträgt die Verschiebung gegenüber PCPDTQ 11 nm. Das Emissionsmaximum findet sich bei einer Anregungswellenlänge von 600 nm bei 702 nm mit einer Schulter bei 780 nm in Chloroform. Im Film konnte keine Emission beobachtet werden.

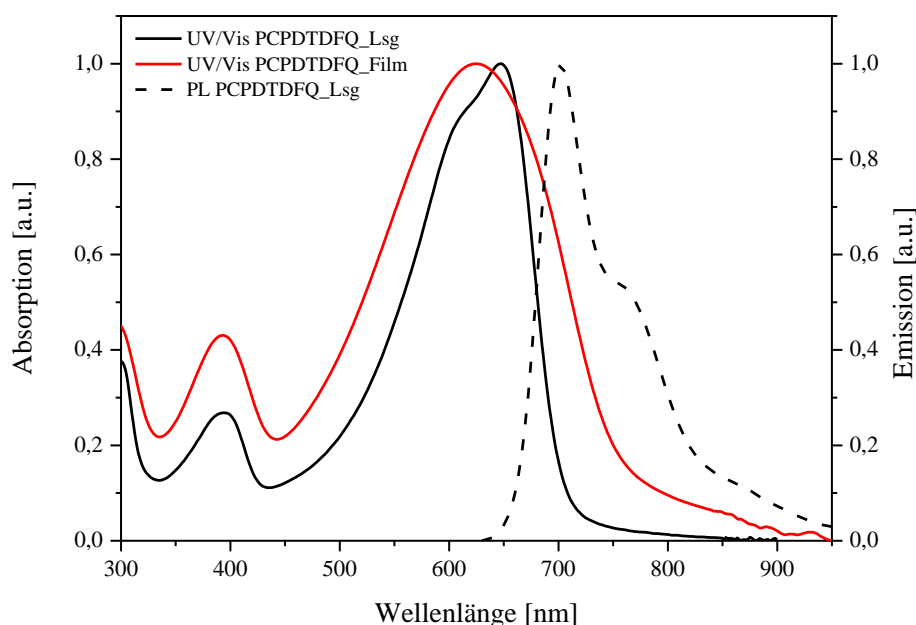


Abbildung 106 Normierte UV/Vis- und PL-Spektren von PCPDTDFQ in Lösung und im Film

Somit war es möglich, das difluorierte DFQ-Br₂ unter Direkt-Arylierungs-Bedingungen Mikrowellen-assistiert zu hochmolekularem Polymer zu kuppeln.

3.5 Synthese von Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol]

Als interessant gestaltete sich nun die Frage, ob auch die Polykondensation des difluorierten BSe-Monomers unter Mikrowellen-Reaktionsbedingungen möglich ist.

Bisher ist 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (DFBSe) eine in der Literatur wenig verwendete Verbindung. Shin *et al.* synthetisierten die Polymere Poly[4,8-Dioctyldodecyloxybenzo[1,2-*b*;3,4-*b*]dithiophen-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol] (PBDTBS_e) und Poly[4,8-Dioctyldodecyloxybenzo[1,2-*b*;3,4-*b*]dithiophen-*alt*-4,7-(5,6-difluor)benzo[*c*]-[1,2,5]selenadiazol] (PBDTDFBSe).¹⁰⁶ Obwohl beide Polymere ähnliche Absorptionsbanden haben, zeigt PBDTDFBSe eine breitere und stärkere Absorption im Wellenlängenbereich von 400 – 600 nm. PBDTDFBSe zeigt eine Rotverschiebung von 650 nm in Lösung zu 682 nm im Film, während PBDTBS_e eine Verschiebung des Maximums von 668 nm zu 681 nm aufweist. In BHJ-Solarzellen mit PC₇₁BM als Akzeptor zeigten die Polymere Effizienzen von 1,16 % für PBDTBS_e bzw. 1,90 % für PBDTDFBSe.

Chen *et al.* synthetisierten ein alternierendes Copolymer aus 5,6-Difluor-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol- und 4,4'-Bis(2-octyldodecyl)-2,2'-bithiophen-Einheiten.¹⁰⁷ Mit diesem Copolymer wurden Solarzell-Effizienzen von 6,06 % für invertierte BHJ-Solarzellen mit PC₇₁BM als Akzeptor, unter Verwendung von 3 % DIO als Additiv, erreicht. Die Synthese von 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (DFBSe-Br₂) erfolgte ausgehend von DFBT-Br₂ durch Reduktion mit Natriumborhydrid und anschließende Cyclisierung mit Selendioxid (Abbildung 107).¹⁰⁸

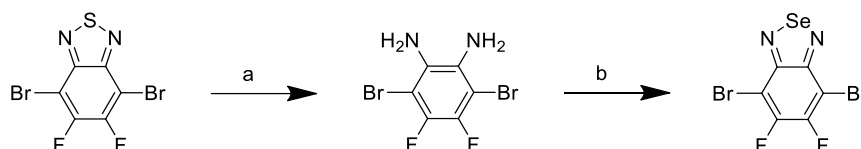


Abbildung 107 Synthese von DFBSe-Br₂: a) NaBH₄, EtOH/THF; b) SeO₂, DCM

Die Polykondensation von CPDT und DFBSe-Br₂ zu PCPDTDFBSe mit 8 mol % Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 12 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1,5 Äquiv. K₂CO₃ und 2,0 Äquiv. Kaliumacetat in THF ergab drei hochmolekulare Fraktionen an PCPDTDFBSe in 75 % Ausbeute (Tabelle 21). Die Dichlormethan-Fraktion zeigte eine Molmasse M_n = 12.200 g/mol, während die Chloroform-Fraktion ein M_n = 32.100 g/mol (PD = 4,51) aufwies. Die Hochtemperaturmessung der Toluol-Fraktion in Trichlorbenzol ergab ein M_n = 19.200 g/mol. Daraus lässt sich schließen, dass die hohen Molmassen der Chloroform-Fraktion nicht real sind, sondern durch Aggregation verfälscht sind.

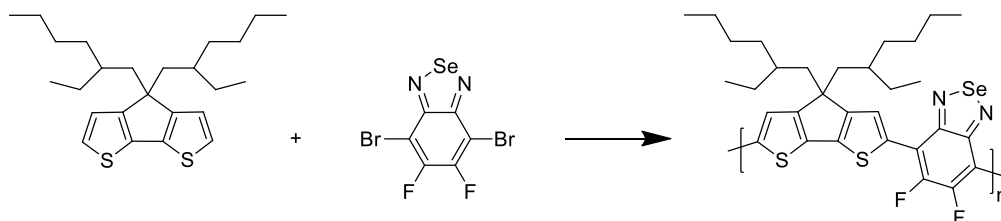


Abbildung 108 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDT und DFBS-Br₂ zu PCPDTDFBSe

Tabelle 21 Polykondensation von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b;5,4-b']dithiophen und 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[c][1,2,5]selenadiazol zu PCPDTDFBSe

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P106	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	16	DCM	12.200	2,78	11
					CHCl ₃	32.100*	4,51	43
					Toluol	19.200	4,54	21

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin * wahrscheinlich verfälschte Molmassen durch Aggregation

Abbildung 109 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von PCPDTDFBSe. Die aromatischen Protonen des CPDTs bilden durch Kopplung mit den Fluoratomen von DFBS ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von $J = 6,0$ Hz bei 8,19 ppm. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigen die Fluorsubstituenten des DFBS eine chemische Verschiebung von -128,70 ppm. Daneben sind zwei weitere schwache Signale bei -128,98 ppm sowie -129,28 ppm zu sehen. Diese Signale werden den Engruppen des Polymers zugeordnet.

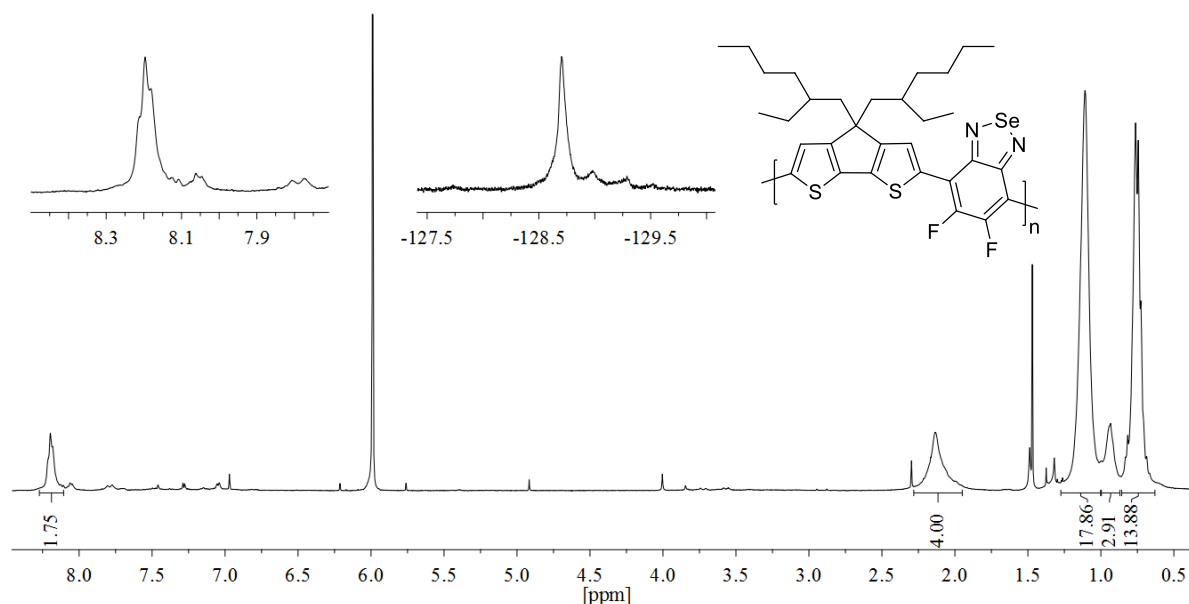


Abbildung 109 ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren von PCPDTDFBSe in C₂D₂Cl₄ bei 80 °C

PCPDTDFBSe zeigt in Chloroform ein Absorptionsmaximum bei 740 nm und ist damit um 50 nm bathochrom gegenüber PCPDTDFBT verschoben (Abbildung 110). Im Film weist PCPDTDFBSe eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 779 nm (Schulter bei 748 nm) auf (zum Vergleich PCPDTDFBT im Film: 674 nm mit einer Schulter bei 717 nm).

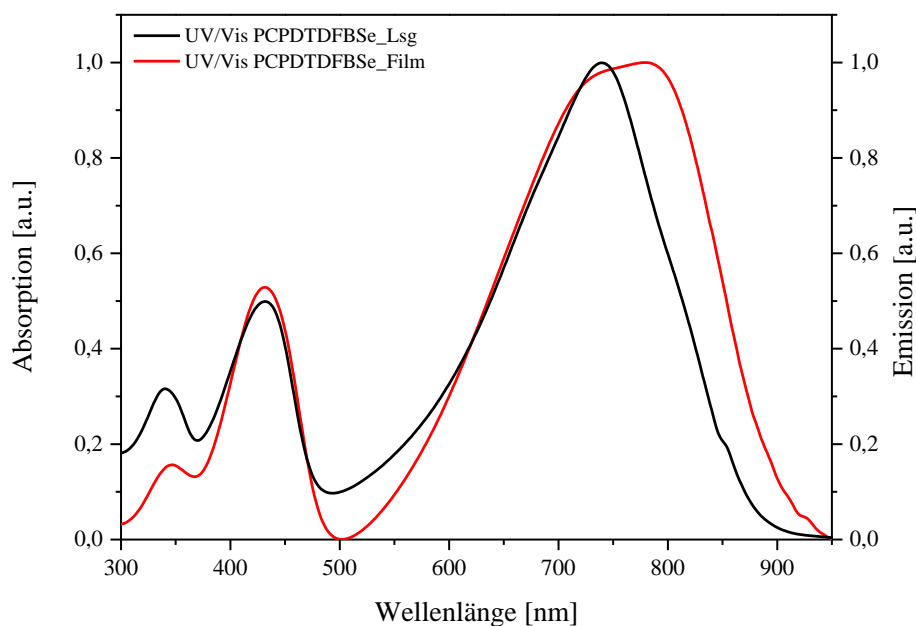


Abbildung 110 Normierte Absorptionsspektren von PCPDTDFBSe in Lösung und im Film

Somit zeigt PCPDTDFBSe unter allen synthetisierten, fluorierten Polymeren das am weitesten in den NIR-Bereich verschobene Absorptionsmaximum, was es mit einem daraus resultierenden tiefliegenden LUMO (Abschnitt 4.1.1) zu einem interessanten Polymer für die Verwendung in organischen Solarzellen macht.

3.6 Synthese von Poly[7,7-didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis-(thiazol)-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol]

In Abschnitt 2.4.2 wurden die Polykondensationsversuche der Monomere CPDTz und BT-Br₂ beschrieben. Jedoch konnte unter den getesteten Reaktionsbedingungen kein Polymer isoliert werden. Die erfolgreiche Polykondensation anderer Monomere unter Mikrowellen-Bedingungen führte zu dem Entschluss, auch dieses Monomerpaar Mikrowellen-unterstützt umzusetzen.

Die Polykondensation von CPDTz und BT-Br₂ wurde mit 6 mol % Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 9 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1,5 Äquiv. K₂CO₃ und 2,0 Äquiv. Kaliumacetat in THF bei einer Temperatur von 100 °C durchgeführt (Abbildung 111).

3 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation

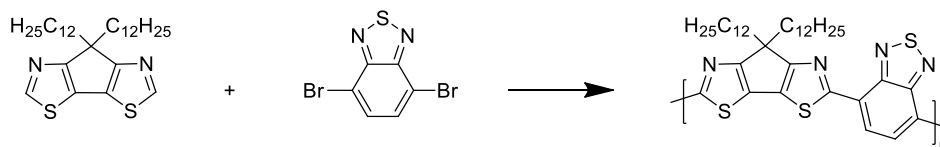


Abbildung 111 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDTz und BT-Br₂ zu PCPDTzBT

Nach 10-stündiger Reaktionszeit wurden zwei Fraktionen in 46 % Ausbeute isoliert (Tabelle 22). Dabei zeigt die DCM-Fraktion ein $M_n = 5.700$ g/mol, die höhermolekulare Chloroform-Fraktion ein $M_n = 13.900$ g/mol bei einer Polydispersität von $PD = 3,90$.

Tabelle 22 Polykondensation von 7,7-Didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) mit 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol zu PCPDTzBT

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P104	$PdCl_2(MeCN)_2$	L2	THF	10	DCM	5.700	2,47	8
					$CHCl_3$	13.900	3,90	38

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

Abbildung 112 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des synthetisierten Produktes. Aufgrund der schlechten Löslichkeit ist das Spektrum nicht auswertbar.

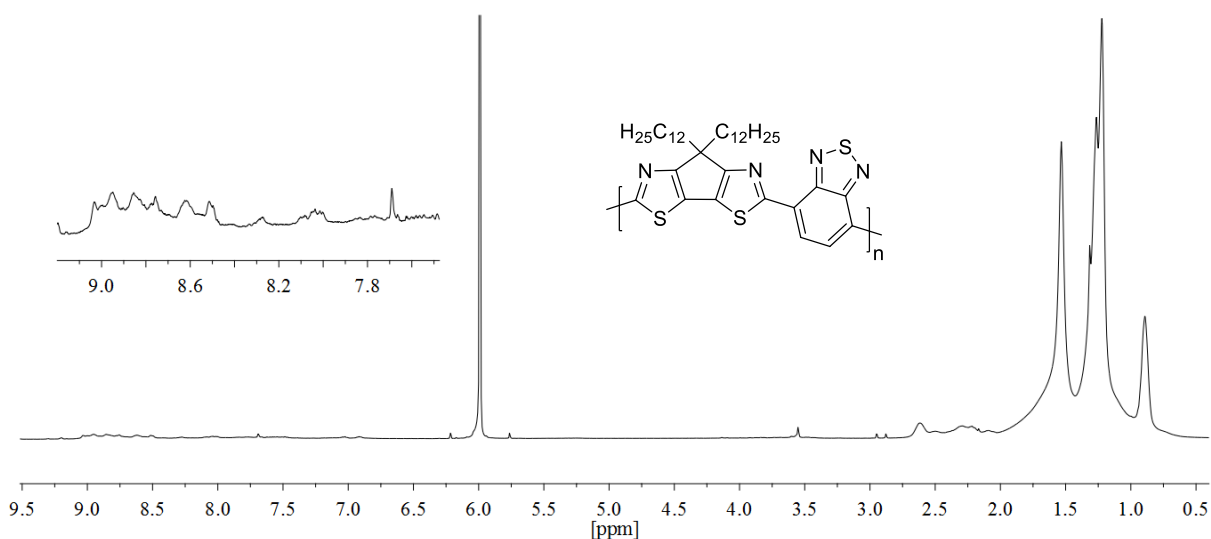


Abbildung 112 ¹H-NMR-Spektrum von PCPDTzBT durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation in $C_2D_2Cl_4$ bei 80 °C

Im Absorptionsspektrum von PCPDTzBT in Chloroform erkennt man neben dem Absorptionsmaximum bei 693 nm zwei Schultern bei 739 ppm und bei 801 ppm (Abbildung 113). Im Film zeigt sich eine breite Absorptionsbande im Bereich von 550 nm bis knapp 880 nm. Das Maximum liegt hier bei 708 nm mit einer Schulter bei 797 nm. Im Emissionsspektrum erkennt bei einer Anregungswellenlänge von 580 nm zwei Banden bei 760 nm sowie 888 nm.

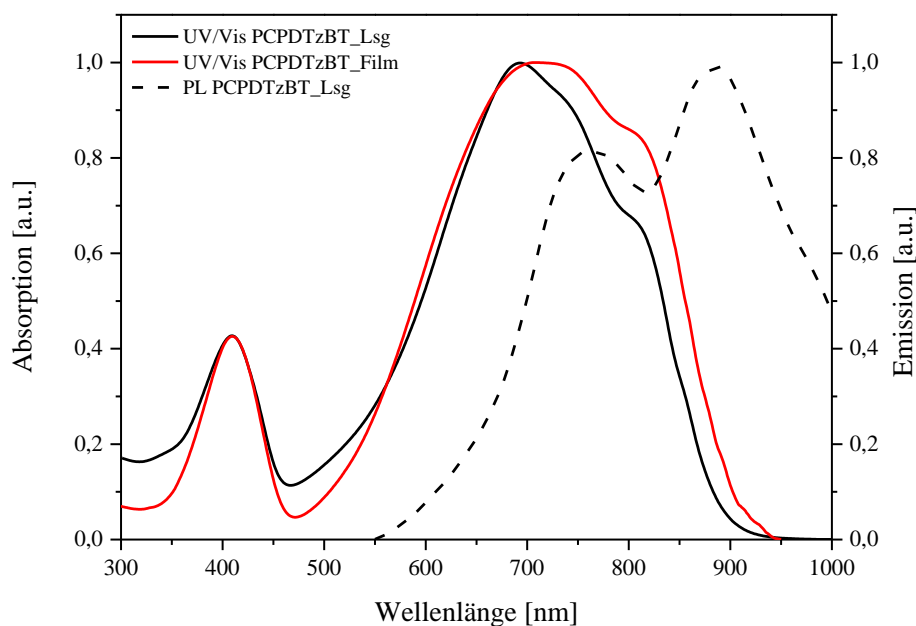


Abbildung 113 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von PCPDTzBT (Direkt-Arylierung)

Dietrich Breusov gibt in seiner Dissertation für das Polymer PCPDTzBT (hergestellt unter Stille-Kupplung) mit zwei verzweigten Octyldodecyl-Ketten am CPDTz-Baustein ein Absorptionsmaximum in Lösung bei 723 nm mit einer Schulter bei 777 nm an.¹⁰⁹ Im Film liegt das Maximum bei 787 nm mit einer Schulter bei 722 nm.

Der Unterschied in den optischen Eigenschaften des durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation und des unter Stille-Bedingungen synthetisierten PCPDTzBT deutet auch in diesem Fall auf Strukturdefekte hin. Da das Monomer CPDTz nur über zwei reaktive Positionen am aromatischen Grundgerüst verfügt, was Fehlsubstitutionen ausschließt, kann auch in diesem Fall die Bildung eines nicht ideal alternierenden Polymerrückgrats angenommen werden (Auftreten von Homokupplungen).

3.7 Synthese von Poly[7,7-didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis-(thiazol)-*alt*-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol]

Unter Mikrowellen-Reaktionsbedingungen wurde abschließend auch CPDTz mit DFBT-Br₂ zur Reaktion gebracht. CPDTz und DFBT-Br₂ wurden dazu mit 6 mol % Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 9 mol % Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, 1,5 Äquiv. K₂CO₃ und 2,0 Äquiv. Kaliumacetat in THF bei einer Temperatur von 100 °C umgesetzt (Abbildung 114).

3 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation

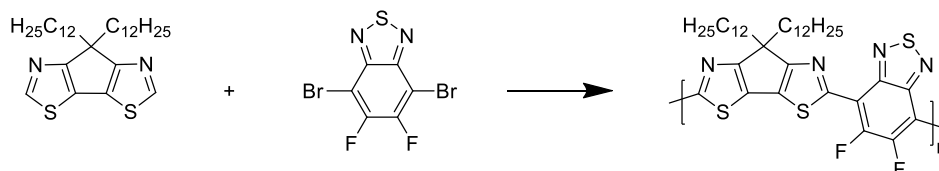


Abbildung 114 Mikrowellen-assistierte Direkt-Arylierungs-Polykondensation von CPDTz und DFBT-Br₂

Nach 10 h Reaktionszeit wurden zwei niedermolekulare Fraktionen erhalten. Die in Hexan lösliche Fraktion hat eine Molmasse $M_n = 3.500$ g/mol, während die in Dichlormethan lösliche Fraktion ein $M_n = 4.400$ g/mol aufweist. Die Gesamtausbeute der beiden Fraktionen beträgt allerdings lediglich 15 % (Tabelle 23).

Tabelle 23 Polykondensation von 7,7-Didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) mit 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[c][1,2,5]thiadiazol

	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Zeit [h]	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
P102	PdCl ₂ (MeCN) ₂	L2	THF	10	Hex	3.500	1,46	10
					DCM	4.400	1,95	5

L2 = Tris(2-methoxyphenyl)phosphin

In Abbildung 115 ist das ¹H-NMR-Spektrum der Hexan-Fraktion von PCPDTzDFBT zu sehen. Im aliphatischen Bereich sind die Signale der zwei Dodecylketten erkennbar. Im aromatischen Bereich finden sich zwei Singulets bei 8,80 ppm und 7,72 ppm sowie ein Dublett bei 7,76 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 6,9$ Hz. Das Singulett bei 8,80 ppm lässt sich dem Proton von CPDTz-Endgruppen zuordnen. Das Dublett bei 7,76 ppm deutet auf eine terminale DFBT-Endgruppe hin, die H-terminiert ist.

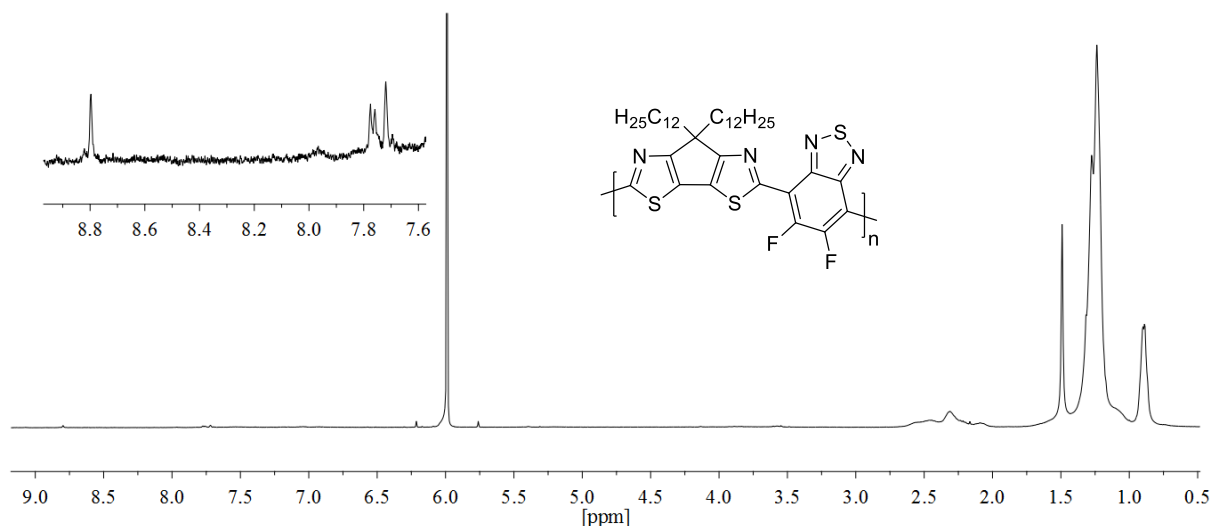


Abbildung 115 ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektrum von PCPDTzDFBT durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation

Die hier angegebenen optischen Spektren sind nur unter Vorbehalt zu betrachten, da es sich bei der DCM-Fraktion um Oligomere handelt. Da die effektive Konjugationslänge sicher noch nicht erreicht ist, können sich die optischen Eigenschaften mit zunehmender Kettenlänge noch verändern.

Das mittels Direkt-Arylierung synthetisierte PCPDTzDFBT hat ein Absorptionsmaximum bei 620 nm in Chloroform sowie bei 627 nm im Film (Abbildung 116). Bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm zeigt PCPDTzDFBT ein Emissionsmaximum bei 722 nm.

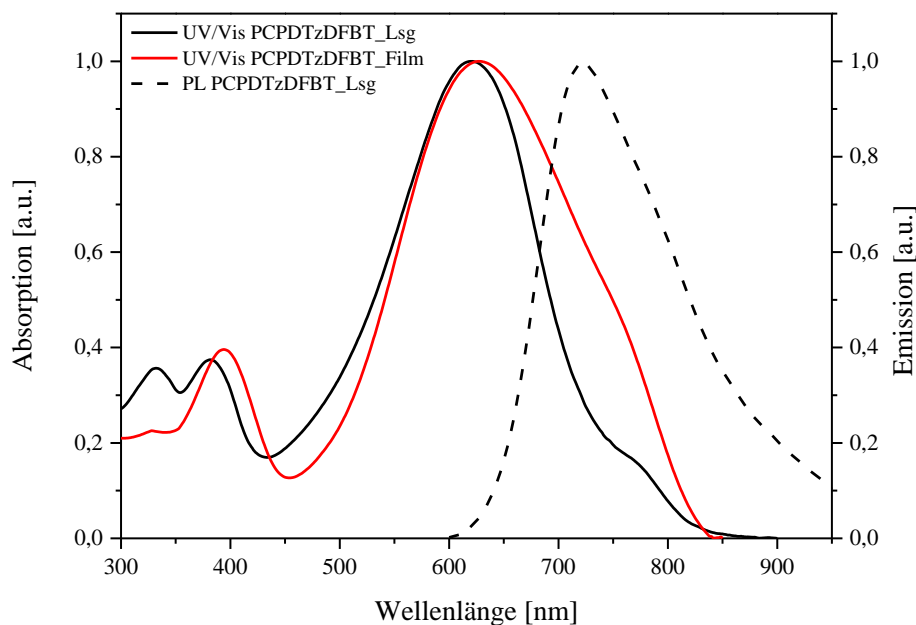


Abbildung 116 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von PCPDTzDFBT (Direkt-Arylierung)

3.8 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere in einer Mikrowellen-unterstützten Reaktionsführung synthetisiert, die unter konventionellen Reaktionsbedingungen bisher nicht zugänglich waren. Hierbei lag der Fokus speziell auf fluorierten Akzeptorbausteinen, die eine gewisse Reaktionsträgheit in der Direkt-Arylierungs-Polykondensation gezeigt hatten. So konnten die Polymere PCPDTDFBT, PDTSDFBT, PCPDTQ, PCPDTDFQ sowie PCPDTDFBSe erstmals mittels DAP hergestellt werden. Jedoch ist festzustellen, dass die Mikrowellen-unterstützte Reaktionsführung eine erhöhte Tendenz zur Ausbildung von Strukturdefekten mit sich bringt.

4 Elektronische Eigenschaften der synthetisierten Polymere

Die in den Abschnitten 2 und 3 synthetisierten Polymere stellen Verbindungen dar, welche sich potentiell für eine Verwendung als Donorkomponente in organischen Solarzellen (OSCs) eignen. Für ein besseres Verständnis der folgenden Abschnitte und Untersuchungen, sollen daher die wichtigsten Kenngrößen von OSCs kurz erläutert werden.

4.1 Kenngrößen organischer Solarzellen

Zu den Kenngrößen organischer Solarzellen zählen die Strom-Spannungskennlinie (I-V-Kennlinie), Leerlaufspannung (V_{oc} , oc = open circuit), Kurzschlussstrom (I_{sc} , sc = short circuit), Maximum Power Point (MPP), Füllfaktor (FF), PCE (η , power conversion efficiency) und EQE (external quantum efficiency).

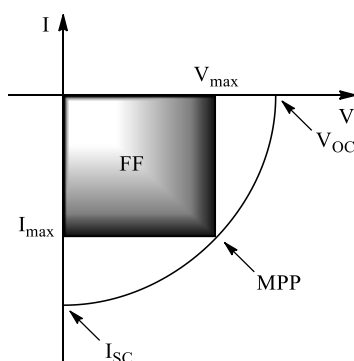


Abbildung 117 Darstellung der Strom-Spannungskennlinie (I-V-Kennlinie) einer organischen Solarzelle unter Bestrahlung

Die Strom-Spannungskennlinien von organischen Solarzellen weisen ein nicht-lineares Verhalten auf (Abbildung 117).

Leerlaufspannung V_{oc} :

Die Leerlaufspannung V_{oc} ist definiert als die gemessene, elektrische Spannung an einer Klemme, an der kein Verbraucher angeschlossen ist. Für eine möglichst hohe Effizienz der Solarzelle ist eine möglichst hohe Leerlaufspannung erforderlich. Dabei gibt die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Donors (in diesem Fall des Polymers) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Akzeptors (zumeist ein Additiv wie z.B. PCBM) die maximal zu erreichende Leerlaufspannung an.^{110,111}

Es gilt:

$$V_{oc} \sim \frac{1}{e} \cdot (D_{HOMO} - A_{LUMO}) - 0,3$$

Formel 1 Leerlaufspannung V_{oc} (e = Elementarladung, $0,3$ = definierter Korrekturfaktor für eine effiziente Ladungstrennung)

Dabei muss die Differenz zwischen dem HOMO-Level des Donors und dem LUMO-Level des Akzeptors mindestens $0,3$ eV betragen. Dies entspricht der Energiedifferenz, welche benötigt wird, um eine effiziente Ladungstrennung zu erreichen.

Kurzschlussstrom I_{sc} :

Als elektrischer Kurzschluss wird eine widerstandslose Verbindung zweier Schaltungspunkte mit unterschiedlichem Potential an einer Spannungsquelle definiert. Dabei fällt die elektrische Potentialdifferenz auf null ab. In organischen Solarzellen ist der Kurzschlussstrom im Falle verlustfreier Kontakte definiert als:

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

Formel 2 Kurzschlussstrom I_{sc} (n = Ladungsträgerdichte, e = Elementarladung, μ = Mobilität, E = elektrisches Feld)

Dabei ist der tatsächlich gemessene I_{sc} für gewöhnlich kleiner als der theoretische I_{sc} , was durch Verlustmechanismen wie monomolekulare oder bimolekulare Rekombination während der Ladungserzeugung, des Ladungstransports oder Ladungsextraktion begründet ist.^{112,113}

Maximum Power Point (MPP):

Als Maximum Power Point wird der Punkt auf der I-V-Kennlinie definiert, an dem das Produkt aus Strom und Spannung am größten ist.

$$P_{MPP} = I_{max} \cdot V_{max}$$

Formel 3 Maximum Power Point

Füllfaktor (FF):

Der Füllfaktor ist der Quotient aus der maximalen Leistung der Solarzelle am MPP und dem Produkt aus Leerlaufspannung V_{oc} und Kurzschlussstrom I_{sc} :

$$FF = \frac{P_{MPP}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

Formel 4 Füllfaktor

Dieser wird sehr stark durch die Morphologie von Donor- und Akzeptor-Material beeinflusst.

Wirkungsgrad η :

Die wichtigste Kenngröße zur Beschreibung der Effizienz einer organischen Solarzelle ist der Wirkungsgrad η , auch als PCE (power conversion efficiency) bezeichnet. Dabei ist η der Quotient aus dem Produkt der Leerlaufspannung V_{oc} , dem Kurzschlussstrom I_{sc} sowie dem Füllfaktor und der Leistung P_{in} der einfallenden Strahlung.

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Formel 5 Wirkungsgrad (P_{in} = einfallende Lichtintensität)

Dabei ist P_{in} auf 1000 W/m^2 genormt, was der durchschnittlichen spektralen Intensitätsverteilung der von der Sonne auf die Erde einfallenden Strahlung unter einem Winkel von $48,2^\circ$ entspricht.

Externe Quantenausbeute (EQE):

Die externe Quantenausbeute (external quantum efficiency) gibt das Verhältnis der im Ladungsträger erzeugten Photonen zu dem auf das Bauteil auftreffenden Photonen an.

$$EQE = \frac{\eta_{erzeugt}}{\eta_{einfallend}}$$

Formel 6 Externe Quantenausbeute

4.2 Die Bandlücke

Als Bandlücke (E_g) eines Polymers wird die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) definiert (Abbildung 118).

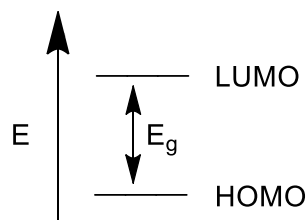


Abbildung 118 Definition der Bandlücke

Die Bestimmung dieser Energiedifferenz kann entweder mittels Cyclovoltametrie oder aber graphisch aus dem UV/Vis-Spektrum des Polymers im Festkörper, also aus dem mittels Spin-Coating bzw. Drop-Casting hergestellten Film, erfolgen. Durch Anlegen einer Tangente an die rechte Flanke der langwelligen Absorptionsbande lässt sich durch den Schnittpunkt mit der Wellenlängenchse die Bandlücke bestimmen (sog. optische Bandlücke).¹¹⁴

Für die Energie der Photonen ergibt sich über die Beziehung

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Formel 7 Photonenenergie

mit $h = 4,135667516 \cdot 10^{-15}$ eVs für das Plancksche Wirkungsquantum und $c = 299792458$ m/s für die Lichtgeschwindigkeit

$$E = \left(\frac{1243,125}{\lambda} \right) \text{ eVnm}$$

Formel 8 Photonenenergie

Für die Berechnung der optischen Bandlücke E_g^{opt} wird allerdings oft noch ein Korrekturfaktor herangezogen, der die Bindungsenergie der Exzitonen berücksichtigt, welche ca. 0,3 eV beträgt. Somit ergibt sich für E_g^{opt} :

$$E_g^{\text{opt}} \sim \left(\frac{1243,125}{\lambda_g} + 0,3 \right) \text{ eVnm}$$

Formel 9 Formel zur Berechnung der optischen Bandlücke

4.2.1 Bestimmung der optischen Bandlücke der synthetisierten Polymere

Um die teilweise erstmals synthetisierten Polymere, insbesondere PCPDTDFBSe, PCPDTDFQ und PCPDTzDFBT, auf ihr mögliches Potenzial für die Verwendung als aktives Material in OSCs zu untersuchen, wurden die Bandlücken der Polymere graphisch aus dem UV/Vis-Spektrum im Film bestimmt.

Die energetische Lage der HOMO-Level wurde mittels Photoelektronen-Spektroskopie (AC-2-Messung) bestimmt. Durch Addition der Energie für die Bandlücke E_g^{opt} kann die Lage des LUMO-Energieniveaus abgeschätzt werden. Tabelle 24 fasst die ermittelten Werte zusammen, welche in Abbildung 119 nochmals graphisch dargestellt sind.

Tabelle 24 Elektronische Eigenschaften der durch DAP synthetisierten Donor-Akzeptor-Copolymere

Polymer	E_g^{opt} [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]
PCPDTDFBT	1,81	-5,24	-3,43
PCPDTBT	1,75	-5,03	-3,28
PCPDTBT (h)	1,78	-5,15	-3,37
PDTSDFBT	2,14	-5,54	-3,40
PDTSBT	2,08	-5,55	-3,47
PCPDTDFQ	1,93	-5,18	-3,25
PCPDTQ	1,97	-4,93	-2,96
PCPDTDFBSe	1,67	-5,13	-3,46
PCPDTBSe	1,70	-5,04	-3,34
PCPDTzDFBT	1,80	-5,70	-3,90
PCPDTzBT	1,67	-5,33	-3,66

h = mit homogegekuppelten BT-BT-Dyaden

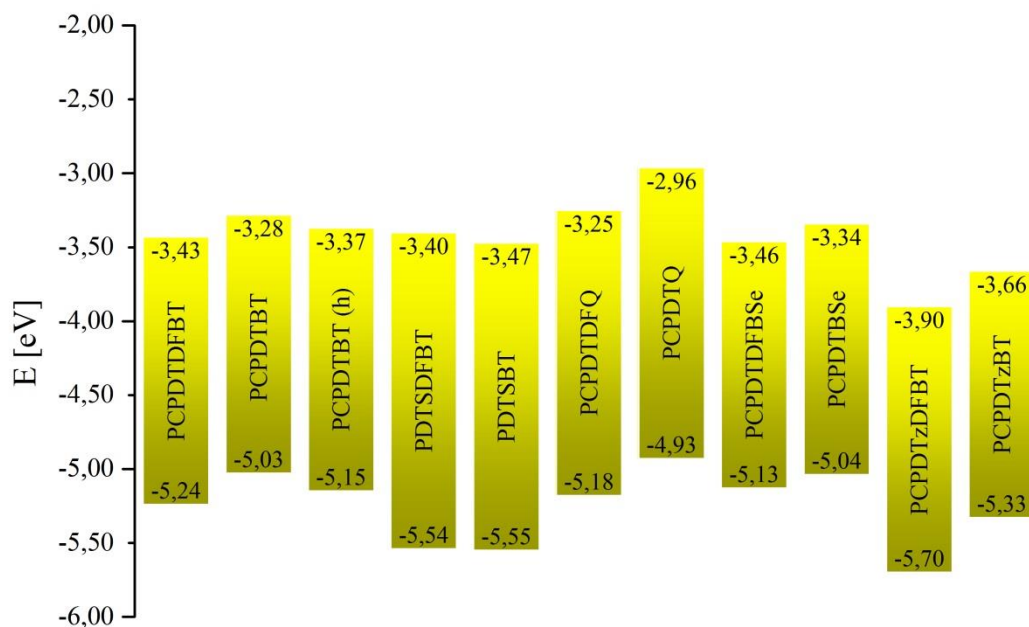


Abbildung 119 Grafische Darstellung der HOMO/LUMO-Energieniveaus der synthetisierten Polymere

Aus Abbildung 119 ist ersichtlich, dass die Einführung von Fluoratomen an den Akzeptorbaustein zu einem Herabsetzen der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der jeweiligen Copolymere führt. Eine Ausnahme bilden hierbei die Polymere PDTSBT und PDTSDFBT, wobei sich diese, wie bereits zuvor erwähnt, durch das Vorliegen von Strukturdefekten auszeichnen. Ebenfalls mit Vorsicht zu genießen sind die Werte von PCPDTzDFBT, da es sich hierbei nur um Oligomere handelt. Vergleicht man PCPDTzDFBT mit PCPDTDFBT, so liegt das HOMO des fluorierten Polymers um 0,21 eV tiefer als das des

nicht-fluorierten PCPDTBT. Auch das LUMO ist um 0,15 eV herabgesetzt. Interessanterweise liegen die Energieniveaus des PCPDTBTs, welches einen geringen Anteil an homgekuppelten BT-BT-Dyaden aufweist (PCPDTBT (h)), zwischen denen von PCPDTBT (ohne Homokupplungs-Dyaden) und denen von difluoriertem PCPDTDFBT. Auch bei PCPDTBSe kommt es durch Verwendung des difluorierten Akzeptors zu einem Herabsetzen der Energieniveaus um 0,09 eV für das HOMO und 0,12 eV für das LUMO. Das größte Absenken der Energieniveaus findet beim Chinoxalin-Baustein als Akzeptor statt. Hierbei wird das HOMO um 0,25 eV und das LUMO um 0,29 eV abgesenkt.

Alle Polymere bis auf PCPDTQ weisen ein HOMO von unter 5,00 eV auf, was sie stabil gegenüber einer Oxidation durch Luftsauerstoff macht.¹¹⁵ Zu sehen ist ebenfalls das niedrigere HOMO-Level von PCPDTzBT im Vergleich zu PCPDTBT, hervorgerufen durch die Einführung der Stickstoffe in den Donor-Baustein.

4.3 OPV-Untersuchungen

Um die Eigenschaften des mittels Direkt-Arylierung hergestellten PCPDTBTs weiter zu untersuchen, wurden invertierte, organische Solarzellen hergestellt. Für das Direkt-Arylierungs-Produkt wurde die Chloroform-Fraktion des Polymers K01-009 mit einer Molmasse von $M_n = 62.900$ g/mol gewählt, welches nachweislich über einen geringen Anteil an homgekuppelten BT-BT-Dyaden verfügt. Als Referenz wurde ein mittels Stille-Kupplung hergestelltes PCPDTBT mit einer Molmasse von $M_n = 18.500$ g/mol verwendet.

4.3.1 Präparation der invertierten Solarzellen

Die in diesem Abschnitt verwendeten Solarzellen wurden von Dr. Kirill Zilberberg, Arbeitskreis Prof. Dr. T. Riedl am Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente an der Bergischen Universität Wuppertal, hergestellt und analysiert.

Die für diesen Versuch hergestellten invertierten, „bulk-heterojunction“ Solarzellen hatten den Aufbau Glas/ITO/TiO_x/PCPDTBT:PC₇₀BM/MoO₃/Ag mit einer „aktiven Oberfläche“ von 0,03 cm² (Abbildung 120). 20 nm dicke TiO_x-Schichten wurden mittels Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition = ALD) in einem Beneq TFS 200 ALD Reaktor unter Verwendung von Titanisopropoxid und Wasser als Vorstufe abgeschieden. Schmidt *et al.* haben gezeigt, dass TiO_x-Zwischenschichten, welche mittels ALD hergestellt

werden mit gewöhnlichen, aus Lösung hergestellten TiO_x -Schichten vergleichbar sind.¹¹⁶ Die Polymer-Fulleren-Mischung aus PCPDTBT und PC_{70}BM mit einem Gewichtsverhältnis von 1:2 wurde per Spincoating aus Chlorbenzol aufgetragen. Ein geringer Anteil an 1,8-Octandithiol (ODT) wurde dem Gemisch aus PCPDTBT und PC_{70}BM zugegeben, um eine bessere Leistung der OPVs zu gewährleisten. Wie bereits in der Literatur beschrieben, beeinflusst die Zugabe von kleinen Mengen an ODT oder 1,8-Diiodoctan (DIO) zu der Mischung aus Polymer:Fulleren die Morphologie im Film und kann daher genutzt werden, um die Effizienz der Bauelemente signifikant zu verbessern.^{117,118} Die Menge an Additiv wurde für beide Polymer-Mischungen separat optimiert und beträgt für das Stille-Produkt 1 % bzw. 3 % für das Direkt-Arylierungs-Produkt. Dabei betrug die Dicke der aktiven Schicht 60 nm. Die Schichten wurden anschließend für 5 min bei 50 °C unter Stickstoffatmosphäre getempert und 6 h im Vakuum evakuiert, um das Lösemittel nicht-thermisch aus dem Gemisch zu entfernen und dadurch eine Änderung der Morphologie zu verhindern. Im Anschluss wurden eine 15 nm dicke MoO_3 - und eine 100 nm dicke Silberschicht bei einem Druck von 10^{-7} mbar aufgedampft.

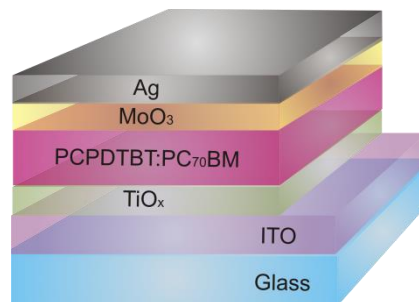


Abbildung 120 Schematischer Aufbau der invertierten, „bulk-heterojunction“ Solarzelle mit PCPDTBT: PC_{70}BM als aktive Schicht

4.3.2 Eigenschaften der invertierten Solarzellen

Die invertierten Solarzellen mit der Schichtfolge Glas/ITO/ TiO_x /PCPDTBT: PC_{70}BM / MoO_3 /Ag wurden einer Bestrahlung unter AM1.5 (One Sun)-Bedingungen unterzogen. Abbildung 121 zeigt die resultierende I-V-Kennlinie. Tabelle 25 zeigt die daraus extrahierten Eigenschaften. Interessanterweise zeigen beide Solarzellen ähnliches Verhalten und Effizienzen um etwa 4 %, mit leicht verbesserten Effizienzen für das Direkt-Arylierungs-Produkt.

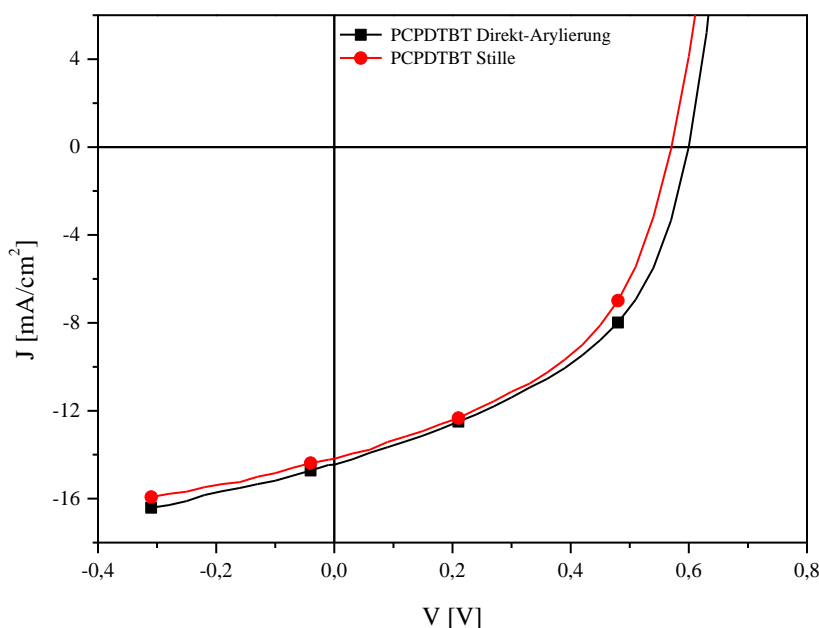


Abbildung 121 I-V-Charakteristik der invertierten OSCs basierend auf PCPDTBT, synthetisiert nach Stille oder durch Direkt-Arylierungs-Polykondensation

Tabelle 25 Leerlaufspannung (open circuit voltage = V_{oc}), Kurzschlussstrom (short-circuit current density = I_{sc}) und Füll-Faktor (FF) der invertierten OSCs basierend auf PCPDTBT

PCPDTBT:PC ₇₀ BM - inv. OSCs	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
PCPDTBT - Stille	0,57	14,20	46,60	3,80
PCPDTBT - Direkt-Arylierung	0,60	14,50	45,90	4,00

Die Solarzelle, welche mit PCPDTBT nach Stille gebaut wurde, zeigt eine Effizienz von 3,8 %. Die Solarzelle mit dem Direkt-Arylierungsprodukt hat zwar einen geringfügig niedrigeren Füll-Faktor, allerdings auch eine etwas höhere Leerlaufspannung und einen etwas höheren Kurzschlussstrom, was letztendlich in einer Effizienz von 4,0 % resultiert.

4.3.3 Untersuchung der fluorierten Polymere

Die Polymere PCPDTDFBT, PCPDTDFBSe sowie PCPDTDFQ wurden an die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dieter Neher, Universität Potsdam, gesandt. Die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Polymere für die Anwendung in organischen Solarzellen stehen noch aus.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das alternierende low bandgap-Copolymer PCPDTBT erstmals mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation synthetisiert. Es wurde gezeigt, dass es unter bestimmten Reaktionsbedingungen zu Nebenreaktionen kommt, insbesondere zum Einbau homgekuppelter Akzeptor-Einheiten. Für diese Beweisführung wurden erstmals die methylierten PCPDTBT-Derivate PMCPDTBT, PCPDTMBT sowie PMCPDTMBT synthetisiert und charakterisiert. Das alternierende Copolymer PCPDTBT ohne nachweisbare Homokupplungsdyaden konnte auf zwei unterschiedliche Weisen synthetisiert werden: (i) Polykondensation von CPDT mit BT-Br₂ in Gegenwart des H.-B.-Katalysators unter Verwendung von 1,5 Äquiv. Kaliumcarbonat in DMAc oder (ii) Polykondensation von CPDT mit BT-Br₂ in Gegenwart von Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) mit Tris(2-methoxyphenyl)phosphin als Ligand unter basischen Reaktionsbedingungen in THF als Lösemittel.

Weiterhin wurden in Abschnitt 2 Polymere auf der Basis von CPDT-Donorbausteinen und variierenden Akzeptorbausteinen synthetisiert. Hierbei waren die Polykondensationen mit den Akzeptorbausteinen TBTT-Br₂ sowie DTBT-Br₂ und CPDT als Donorbaustein erfolgreich. Der Akzeptorbaustein BSe-Br₂ zeigte unter den gewählten Reaktionsbedingungen einen erhöhten Anteil an homgekuppelten BSe-BSe-Einheiten. Hingegen war die Polykondensation von Q-Br₂ mit CPDT nicht möglich; es konnten lediglich Tetra- und Pentamere isoliert werden. Die fluorierten BT-Monomere FBT und DFBT zeigten nur geringe Reaktivitäten beim Versuch einer Polykondensation mit CPDT, was vermutlich elektronische Ursachen hat. Selbst unter den wirksamsten, literaturbeschriebenen Reaktionsbedingungen (z.B. der erfolgreichen Polykondensation von Dibromfluoren und DFBT) konnten nur Oligomere isoliert werden.

Weiterhin war die DAP der Donor-Monomere DTS und CPDTz bei der Polykondensation mit dem Akzeptor BT-Br₂ problematisch. Während bei der Polykondensation von DTS mit BT-Br₂ vermehrt Strukturdefekte entstehen, zeigte CPDTz überhaupt kein Kettenwachstum. Der dritte Abschnitt beschreibt die Mikrowellen-gestützte Direkt-Arylierungs-Polykondensation. Unter Mikrowellenbedingungen war die Synthese der Polymere PCPDTDFBT sowie PCPDTQ zugänglich, die unter konventionellen Reaktionsbedingungen nur mit sehr niedrigen Molmassen erfolgte. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die

Polymere PCPDTDFBT, PCPDTDFQ und PCPDTDFBSe erstmals synthetisiert und charakterisiert. Lediglich CPDTz zeigte bei der Polykondensation mit BT-Br₂ geringe Ausbeuten, die Kupplung von CPDTz und DFBT-Br₂ ergab sehr geringe Ausbeuten und geringe Molmassen.

5.1 Ausblick

Direkt-Arylierungs-Polykondensation:

Die Direkt-Arylierung stellt eine neuartige und vielversprechende Alternative zu den bekannten, konventionellen Aryl-Aryl-Kupplungen zur Synthese von konjugierten (Co)Polymeren dar. Sie kombiniert hohe Ausbeuten mit der Verwendung niedriger Katalysatormengen. Dabei kann auf aufwendige Reinigungsprozesse der ansonsten verwendeten Metall-organischen Verbindungen verzichtet werden, was die Syntheseroute allgemein verkürzt und zu weniger unerwünschten „Abfällen“ bei der Synthese von Polymeren führt. Jedoch zeigen sich bei dieser Art der Reaktionsführung einige Einschränkungen, wie z.B. unter bestimmten Reaktionsbedingungen auftretende Homokupplungen bzw. die geringe Reaktivität einiger Monomere. Hier ist noch Raum für weitere Untersuchungen. Ferner wäre eine „allgemeingültige“ Reaktionsmethode wünschenswert, so dass nicht bei jeder Monomerpaarung die Reaktionsbedingungen neu angepasst werden müssen. Um jedoch ein möglichst „allgemeingültiges“ Reaktionsszenario zu entwickeln, bedarf es noch tiefer ins Detail gehender Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus.

Synthese von Polymeren:

Neben einer methodischen Untersuchung zur Direkt-Arylierungs-Polykondensation wäre es interessant, das Monomer CPDTz mit den difluorierten Akzeptoren DFBT-Br₂ und DFBS_e-Br₂ zu hochmolekularen Polymeren zu polykondensieren und die Eigenschaften in organischen Solarzellen zu testen (Abbildung 122). Bisher zeigte PCPDTz allerdings recht geringe Reaktivitäten, insbesondere mit DFBT. Zu einer Erhöhung der Reaktivität könnte die Zugabe von Kupfer(I)salzen führen. Untersuchungen von Gorelsky zeigten, dass die 5-Position von Thiazol eine höhere Reaktivität gegenüber der 2-Position besitzt.¹¹⁹ Durch Zugabe von Kupfer(I)salzen bindet das Kupfer-Kation an das Stickstoffatom des Azols und zieht somit Elektronendichte vom aromatischen Ring ab, was eine erhöhte Acidität des Protons in 2-Position nach sich zieht.

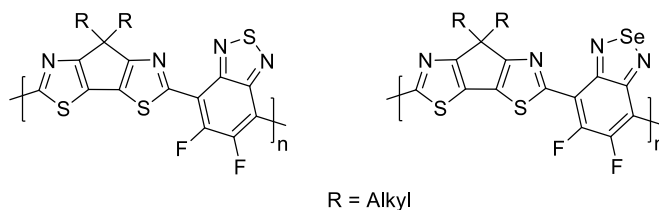


Abbildung 122 Mögliche Copolymere PCPDTzDFBT und PCPDTzDFBSe

Einen weiteren interessanten Baustein stellt Dithienopyrrol (DTP) dar. Allerdings muss auch hierbei beachtet werden, dass sich die Elektronendichte im Aromaten durch das nicht-bindende Elektronenpaar erhöht, sodass die Abstraktion des Protons in *alpha*-Position zum Schwefel erschwert werden könnte. Eine mögliche Variante könnte hier auch die Zugabe von Additiven in Analogie zu Gorelsky sein, welche an das freie Elektronenpaar koordinieren und die Reaktivität des Aromaten dadurch erhöhen.

Die Reaktionsbedingungen für die Polykondensation von DTS mit BT-Br₂ muss dahingehend optimiert werden, dass die Bausteine alternierend miteinander koppeln. Hier könnte die Verwendung eines Phosphinliganden bzw. einer Mischung aus Phosphinliganden in Analogie zu Iizuka *et al.* zu dem gewünschten Ergebnis führen.²⁷

Daneben bietet sich auch die Synthese von Dithienogermol (DTG) an, dem Germanium-Analogon zu DTS (Abbildung 123). DTG zeigte mit *N*-Octyl-thienopyrrolodion (TPD) als alternierendes Copolymer eine Absorption bis 735 nm sowie ein höher liegendes HOMO als das Polymer PDTSTPD. Weiterhin konnten in BHJ OSCs mit PC₇₁BM Effizienzen von bis zu 7,3 % erzielt werden.¹²⁰

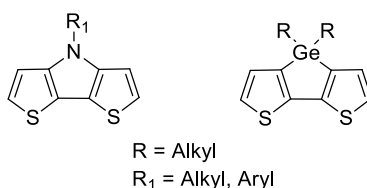


Abbildung 123 Mögliche neue Donor-Bausteine für die Direkt-Arylierungs-Polykondensation

Als Alternative zu Fluoratomen als elektronenziehenden Substituenten am BT könnte man auch Nitrilgruppen in den Positionen 5 und 6 einführen (Abbildung 124). Rudenko *et al.* haben mit der erfolgreichen Polykondensation von 3-Cyanothiophen gezeigt, dass die Nitrilgruppe die Bedingungen der Direkt-Arylierungs-Polykondensation toleriert.¹²¹

Benzooxadiazol (BX) zeigt eine ähnliche Elektronenakzeptor-Stärke wie BT. Folglich ist auch die Polykondensation dieses Bausteins, und die Synthese seiner fluorierten Derivate, denkbar. Einen weiteren Akzeptor stellt der Thiadiazol[3,4-*c*]pyridin-Baustein (TPy) dar. Im Vergleich zu Benzol zeigt Pyridin selbst einen Mangel an π -Elektronen, wodurch sich die Akzeptorstärke des TPy-Bausteins nochmals erhöht. Für ein alternierendes Copolymer mit

Dithienobenzol (BnDT) und zusätzlichen Thiophenspacern wurde eine PCE in org. Solarzellen von 6,3 % beschrieben.¹²²

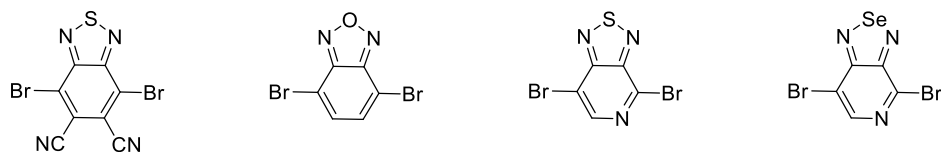


Abbildung 124 Weitere mögliche Akzeptorbausteine für die Direkt-Arylierungs-Polykondensation

Auch Thiadiazol[3,4-*c*]pyridin könnte wiederum durch Ersetzen des Schwefels durch Selen weiter modifiziert werden, was zum Monomer Selenadiazol[3,4-*c*]pyridin führt. Somit ergeben sich viele Variationsmöglichkeiten für die Synthese von weiteren Copolymeren, die für spezielle Anwendungen getestet werden können.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas

Alle Reaktionen wurden, sofern notwendig, unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden in den kommerziell bei den Firmen ABCR GmbH & Co. KG, Fisher Scientific GmbH, SYNTHON Chemicals GmbH & Co. KG, TCI Europe N.V. oder Sigma-Aldrich Chemie GmbH erhältlichen Reinheiten eingesetzt.

Lösemittel

Die in den Reaktionen verwendeten Lösemittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, sofern sie nicht in absolutierter Form erhältlich waren.

Mikrowellenreaktor

Für mikrowellengestützte Synthesen wurde ein Initiator-Classic-Mikrowellenreaktor der Firma Biotage mit einer maximalen Leistung von 400 W genutzt. Das jeweils verwendete Lösemittel, die Reaktionstemperatur als auch die Reaktionsdauer werden in den entsprechenden Versuchsdurchführungen genannt.

Präparative Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Reinigung wurde Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 40 – 63 μm bzw. 63 – 200 μm) der Firma Merck verwendet.

Neben der „klassischen“ Säulenchromatographie wurden Flash-Chromatographie-Systeme der Firma Biotage, Modell „One-Flash Purification System“, bzw. der Firma Grace, Modell „Reveleris-X2“, mit vorgefertigten Säulen („Resolv Silica Cartridges“) der Firma Grace verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Die Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV254 der Firma Macherey-Nagel durchgeführt (Schichtdicke 0,2 mm). Die Visualisierung erfolgte mittels einer UV-Lampe bei 254 und 366 nm.

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit einem Avance 400 MHz bzw. Avance III 600 MHz Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker unter Verwendung deuterierter Lösemittel gemessen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben, die Kopplungskonstante J in Hz. Als Referenz dient das ^1H - bzw. ^{13}C -Signal des verwendeten deuterierten Lösemittels. Die Messwerte werden in folgender Reihenfolge angegeben:

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

Die Spinmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt:

d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept. = Septett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett, dq = Dublett vom Quartett, qdd = Quartett vom Dublett vom Dublett. Der Zusatz b steht für breit (z.B. bs = breites Singulett).

Massenspektrometrie (MS)

GC-MS: Die GC-MS-Analysen wurden an einem Shimadzu GC 17A QP 5050 oder Agilent 5975 Massendetektor unter Verwendung einer FS-OV1-CB-0,25-Säule mit Helium als Trägergas bei einer Injektionstemperatur von 280 °C durchgeführt. Als Ionisierungsmethode wurde Elektronenstoßionisation (EI) mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV verwendet.

FD-MS: Die FD-Massenspektren wurden an einem Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD am Max-Planck-Institut (MPI) für Polymerforschung in Mainz aufgenommen.

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

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco aufgezeichnet.

Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)

Die Photolumineszenzspektren wurden mit einem CARY Eclipse F2500 Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian bzw. einem Fluoromax-4 Fluoreszenzspektrometer der Firma Horiba gemessen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die analytische GPC mit Chloroform und Toluol erfolgte an einem PSS/Agilent SEcURITY System mit einem UV-Detektor (VWD G1329A ALS) bzw. einem RI-Detektor (C1362A). Als Säulen wurden jeweils zwei 8 x 300 mm GPC-Säulen und jeweils eine 8 x 50 mm Vorsäule, gepackt mit 5 µm Partikeln, verwendet.

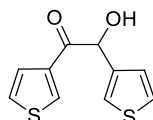
Die Hochtemperatur-GPC-Messungen wurden bei 135 °C mit 1,3,5-Trichlorbenzol als Laufmittel an einem Waters Alliance 2000 am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Als Säule wurde eine PLgel-MIXED-B-Säule mit einer PLgel-Guard Vorsäule der Firma Agilent genutzt.

Photoelektronen-Spektroskopie

Die Lage der HOMO-Level der synthetisierten Polymere wurde mit einem Photoelektronen-Spektrometer der Firma Riken Keiki, Modell AC-2, mit einem Energie-Suchbereich von 3,4 - 6,2 eV bestimmt.

6.2 Monomer-Synthesen

6.2.1 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon



80,0 g (713 mmol) Thiophen-3-carbaldehyd und 4,81 g (17,83 mmol) 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid werden unter Argon in 250 ml abs. Ethanol vorgelegt und 32,6 ml (235 mmol) Triethylamin hinzugegeben, bevor die Reaktionslösung für 2,5 h unter Rückfluss erhitzt wird. Nach Abkühlen auf RT wird die Reaktionslösung auf 1 l Eiswasser gegossen, der rot-bräunliche Niederschlag abgesaugt und mit 50 ml Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wird aus 400 ml Ethanol umkristallisiert.

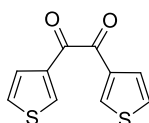
Ausbeute: 56,09 g (250 mmol; 70 %)

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,07 (dd, *J* = 2,9, 1,3 Hz, 1H); 7,51 (dd, *J* = 5,1, 1,3 Hz, 1H); 7,45 – 7,19 (m, 3H); 7,01 (dd, *J* = 4,9, 1,4 Hz, 1H); 5,84 (d, *J* = 5,9 Hz, 1H); 4,28 (d, *J* = 6,1 Hz, 1H).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 192,4; 139,9; 138,0; 134,2; 127,2; 127,0; 126,5; 126,2; 124,2; 72,4.

GC-MS: *m/z* = 224,0 (M⁺).

6.2.2 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion



98,0 g (392 mmol) Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat werden in einer Mischung aus 160 ml Pyridin und 80 ml Wasser gelöst und auf 60 °C erwärmt. 40,0 g (178 mmol) 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon werden hinzugegeben, Die Temperatur wird auf 80 °C erhöht und die Reaktionslösung für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf RT werden 800 ml 10 %ige HCl zugegeben. Das Gemisch wird mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Das resultierende Rohprodukt wird aus Isopropanol umkristallisiert.

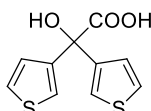
Ausbeute: 36,74 g (165 mmol; 93 %)

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,35 (dd, *J* = 2,9, 1,2 Hz, 2H); 7,68 (dd, *J* = 5,1, 1,2 Hz, 2H); 7,42 (dd, *J* = 5,1, 2,9 Hz, 2H).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 186,2; 137,9; 137,7; 127,7; 127,5.

GC-MS: *m/z* = 222,0 (M⁺).

6.2.3 2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure



30,0 g (535 mmol) Kaliumhydroxid werden in 200 ml einer Mischung aus Wasser und Ethanol (1:1) gelöst. 35,0 g (157 mmol) 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion werden hinzugegeben und die Reaktionslösung für 15 min in ein bereits auf 90 °C vorgeheiztes Ölbad

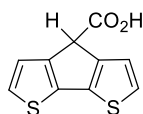
getaucht. Nach Abkühlen auf 0 °C wird der pH-Wert mittels konz. HCl auf pH = 1 gestellt und das Ethanol abdestilliert. Die verbleibende wässrige Phase wird mehrmals mit Diethylether extrahiert, bevor die vereinigten org. Phasen mit ges. Natriumcarbonat-Lösung extrahiert werden. Diese gesammelten wässrigen Phasen werden vorsichtig durch Zugabe von halbkonz. HCl sauer gestellt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, in Diethylether aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen (um Säure-Reste zu entfernen: wichtig um das Produkt lagerstabil zu machen) und über Magnesiumsulfat getrocknet, bevor das Lösemittel abgezogen wird.

Ausbeute: 30,41 g (127 mmol; 80 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 300 K): δ [ppm] = 7,39 – 7,37 (m, 2H); 7,17 (dd, J = 4,7, 1,7 Hz, 2H); 4,88 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 175,9; 145,4; 128,2; 126,2; 123,2; 77,9.

6.2.4 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure



30,40 g (127 mmol) 2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure werden unter Argon in 350 ml Benzol gelöst. Nach Abkühlen auf 5 °C werden 52,30 g (392 mmol) frisch gemörseretes Aluminiumtrichlorid zugegeben und die Reaktionslösung 30 min zum Sieden erhitzt. Anschließend wird auf RT abgekühlt und mit 50 ml Wasser sowie 200 ml 4 N HCl versetzt, bevor das Gemisch mehrmals mit Diethylether extrahiert wird. Nach Abziehen des Lösemittels wird aus Diisopropylether umkristallisiert.

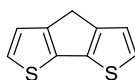
Ausbeute: 19,40 g (85 mmol; 69 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K): δ [ppm] = 11,24 (s, 1H); 7,40 (d, J = 4,9 Hz, 2H); 7,28 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 4,78 (s, 1H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 K): δ [ppm] = 170,6; 149,7; 139,7; 126,9; 125,3; 50,5.

GC-MS: m/z = 178,0 (M-COOH).

6.2.5 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



19,40 g (87 mmol) 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure und 4,16 g (65 mmol) Kupfer-Pulver werden unter Argon vorgelegt und 120 ml frisch destilliertes Chinolin zugegeben. Die Suspension wird für 45 min auf 245 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Suspension auf ein Gemisch aus Eis und konz. HCl geschüttet, mit Diethylether versetzt und filtriert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit 10 %iger HCl, Wasser und ges. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent gereinigt oder alternativ aus Hexan umkristallisiert.

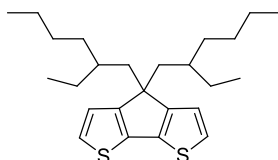
Ausbeute: 9,01 g (50 mmol; 58 %)

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,19 (d, *J* = 4,9 Hz, 2H); 7,09 (d, *J* = 4,8 Hz, 2H); 3,53 (s, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 150,1; 138,7; 125,0; 123,4; 32,2.

GC-MS: *m/z* = 178,0 (M⁺).

6.2.6 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



4,90 g (27,50 mmol) 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 0,18 g (1,10 mmol) Kaliumiodid und 6,17 g (110,0 mmol) Kaliumhydroxid werden unter Argon vorgelegt. 150 ml trockenes Dimethylsulfoxid (DMSO) sowie 10,64 g (55,10 mmol) 2-Ethylhexylbromid werden hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser und 300 ml ges. Natriumchlorid-Lösung wird das Gemisch mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent gereinigt.

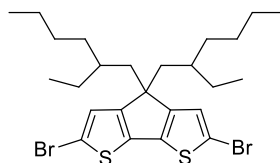
Ausbeute: 8,71 g (21,60 mmol; 79 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,14 (d, $J = 4,9$ Hz, 2H); 6,95 (dt, $J = 4,9$, 3,1 Hz, 2H); 1,90 (qdd, $J = 13,9$, 5,2, 2,2 Hz, 4H); 1,13 – 0,85 (m, 18H); 0,78 (td, $J = 7,1$, 1,7 Hz, 6H); 0,70 – 0,51 (m, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 157,6; 136,8; 123,9; 122,3; 53,2; 43,2; 35,0; 34,1; 28,6; 27,2; 22,7; 14,0; 10,6.

GC-MS: $m/z = 402,7$ (M^+).

6.2.7 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]-dithiophen



9,76 g (25,00 mmol) Benzyltrimethylammoniumtribromid und 3,75 g (27,50 mmol) Zinkchlorid werden unter Argon in 150 ml trockenem Dimethylformamid vorgelegt. 4,80 g (11,90 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen werden hinzugegeben und die Reaktionslösung für 2,5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 20 ml Wasser und 20 ml 5 %iger Natriumhydrogensulfat-Lösung beendet und das Gemisch mehrmals mit Hexan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird über Kieselgel mit Hexan als Eluent gereingt.

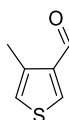
Ausbeute: 5,82 g (10,38 mmol; 87 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 6,96 (t, $J = 3,7$ Hz, 2H); 1,89 (qd, $J = 14,1$, 5,2 Hz, 4H); 1,10 – 0,86 (m, 16H); 0,81 (dd, $J = 7,4$, 6,5 Hz, 6H); 0,65 (td, $J = 7,3$, 1,5 Hz, 6H); 0,62 – 0,58 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 155,6 (t, $J = 6,8$ Hz); 136,6; 125,2 (t, $J = 10,2$ Hz); 125,1; 110,7; 54,9; 43,0; 35,1; 34,0; 34,0; 28,5; 27,3; 22,7; 14,0; 10,6.

MS(FD): $m/z = 560,0$ (M^+).

6.2.8 4-Methylthiophen-3-carbaldehyd



Zu 97,0 ml (155 mmol) *n*-Butyllithium werden unter Schutzgas bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 25,0 g (141 mmol) 3-Brom-4-methylthiophen gelöst in 100 ml trockenem THF zugegeben und die Reaktionslösung 5 min gerührt. Das entstandene Salz wird in einen Kolben überführt, in dem 18,2 ml (236 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (DMF) in 100 ml THF gelöst sind. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von Wasser gequencht wird. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, bevor das Lösemittel abgezogen wird. Zur Reinigung wird das Rohprodukt zunächst mit Hilfe einer Vigreux-Kolonnen destilliert, bevor es säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Hexan/DCM (1:1) als Eluent gereinigt wird.

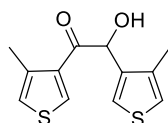
Ausbeute: 11,80 g (94 mmol; 66 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 10,00 (d, $J = 0,7$ Hz, 1H); 8,08 (d, $J = 3,2$ Hz, 1H); 7,13 – 6,81 (m, 1H); 2,51 (d, $J = 1,1$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 185,7; 140,6; 139,0; 137,7; 123,4; 15,1.

GC-MS: $m/z = 126,0$ (M^+).

6.2.9 2-Hydroxy-1,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)ethanon



6,70 g (53,10 mmol) 4-Methylthiophen-3-carbaldehyd und 0,36 g (1,33 mmol) 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid werden unter Argon in 25 ml abs. Ethanol vorgelegt. Nach Zugabe von 2,4 ml (17,52 mmol) Triethylamin wird die Reaktionslösung für 24 h unter Rückfluss erhitzt, bevor sie auf 50 ml Eiswasser gegossen wird. Das Gemisch wird durch Zugabe von Natriumchlorid gesättigt und mit Ethylacetat extrahiert. Die org. Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen, bevor das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert wird.

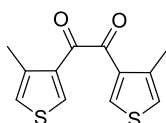
Ausbeute: 2,70 g (10,70 mmol; 40 %)

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,74 (d, *J* = 3,1 Hz, 1H); 7,15 (d, *J* = 3,2 Hz, 1H); 6,97 (dq, *J* = 3,1, 1,0 Hz, 1H); 6,94 (dq, *J* = 3,1, 1,0 Hz, 1H); 5,77 (d, *J* = 5,1 Hz, 1H); 4,34 (d, *J* = 5,4 Hz, 1H); 2,53 (d, *J* = 1,0 Hz, 3H); 2,28 (d, *J* = 0,9 Hz, 3H).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 194,1; 139,7; 139,3; 136,4; 135,9; 135,5; 125,3; 123,1; 122,8; 71,9; 16,6; 14,4.

GC-MS: *m/z* = 251,0 (M⁺).

6.2.10 1,2-Bis(4-methylthiophen-3-yl)ethan-1,2-dion



4,35 g (17,44 mmol) Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat werden in einer Mischung aus 16 ml Pyridin und 8 ml Wasser gelöst und auf 60 °C erwärmt. 2,0 g (7,93 mmol) 2-Hydroxy-1,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)ethanon werden hinzugegeben, Die Temperatur wird auf 80 °C erhöht und die Reaktionslösung für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf RT werden 40 ml 10 %ige HCl zugegeben. Das Gemisch wird mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das resultierende Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

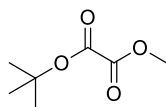
Ausbeute: 1,72 g (6,87 mmol; 87 %)

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,14 (d, *J* = 3,1 Hz, 2H); 7,04 – 7,01 (m, 2H); 2,59 (d, *J* = 0,8 Hz, 6H).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 188,6; 139,6; 139,5; 135,2; 123,3, 16,4.

GC-MS: *m/z* = 250,0 (M⁺).

6.2.11 *Tert*-butyl-methyloxalat



Zu einer Mischung aus 10,4 ml (128 mmol) trockenem Pyridin und 9,48 g (128 mmol) *tert*-Butanol in 160 ml trockenem Diethylether werden langsam 10,0 g (82 mmol)

Methyloxalylchlorid zugetropft und die Reaktionslösung für 2 h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung ausgiebig mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels erhält man als Produkt ein farbloses Öl.

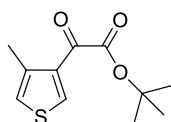
Ausbeute: 9,98 g (62,30 mmol; 76 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3,87 (s, 3H); 1,58 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 157,1; 157,0; 84,8; 52,9; 27,3.

GC-MS: m/z = 145,0 (M- CH_3).

6.2.12 2-(4-Methylthiophen-3-yl)-2-oxoessigsäure-*tert*-butylester



Zu 20,6 ml (57,70 mmol) *n*-Butyllithium in 100 ml trockenem THF werden unter Schutzgas bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 9,29 g (52,40 mmol) 3-Brom-4-methylthiophen zugetropft. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur werden 14,11 g (54,60 mmol) Magnesiumbromid Diethyletherat suspendiert in 100 ml trockenem THF zugegeben und nochmals 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor 7,0 g (43,70 mmol) *tert*-Butylmethyloxalat zugegeben werden. Es wird eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von 150 ml Wasser wird die Reaktion gequencht und die Lösung mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent gereinigt.

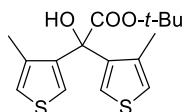
Ausbeute: 1,27 g (5,61 mmol; 13 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,33 (d, J = 3,2 Hz, 1H), 6,97 (dq, J = 3,1, 0,9 Hz, 1H), 2,51 (d, J = 1,1 Hz, 3H), 1,64 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 181,1; 163,0; 139,9; 139,1; 135,0; 123,0; 84,2; 28,0; 16,3.

GC-MS: m/z = 226,0 (M^+).

6.2.13 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester



Zu 14,4 ml (40,30 mmol) *n*-Butyllithium in 200 ml trockenem THF werden unter Schutzgas bei -78 °C 6,96 g (39,30 mmol) 3-Brom-4-methylthiophen zugetropft. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur werden 12,09 g (46,80 mmol) Magnesiumbromid Diethyletherat suspendiert in 200 ml trockenem THF zugegeben und nochmals 1 h bei -78 °C gerührt, bevor 3,0 g (18,73 mmol) *tert*-Butylmethoxyalat zugegeben werden. Es wird eine weitere Stunde bei -78 °C und 2 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von 150 ml Wasser wird die Reaktion gequench und die Lösung mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent gereinigt.

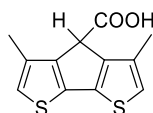
Ausbeute: 4,01 g (12,33 mmol; 65 %)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,10 (d, *J* = 3,3 Hz, 2H); 6,92 (dq, *J* = 3,1, 0,9 Hz, 2H), 4,09 (s, 1H), 2,06 (d, *J* = 0,9 Hz, 6H); 1,52 (s, 9H).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172,6; 140,7; 139,5; 123,7; 122,7; 84,0; 77,7; 27,9; 15,5.

GC-MS: *m/z* = 324,0 (M⁺).

6.2.14 3,5-Dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophencarbon-säure



8,0 g (24,66 mmol) 2-Hydroxy-2,2-bis(4-methylthiophen-3-yl)essigsäure-*tert*-butylester werden unter Argon in 100 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Unter Kühlung werden 11,67 g (88,0 mmol) Aluminiumtrichlorid hinzugegeben und 3,5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird vorsichtig Wasser zugegeben. Das Gemisch wird mehrmals mit ges. Natriumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden durch Zugabe von halbkonz. HCl sauer gestellt und mit DCM extrahiert. Nach Trocknen über

Magnesiumsulfat wird das Lösemittel abgezogen und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

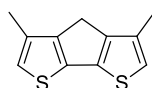
Ausbeute: 2,22 g (8,87 mmol; 36 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ [ppm] = 11,16 (s, 1H); 6,85 (d, $J = 1,1$ Hz, 2H); 4,42 (s, 1H); 2,28 (d, $J = 1,1$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ [ppm] = 170,3; 148,8; 139,8; 134,5; 121,1; 49,4; 14,2.

GC-MS: $m/z = 206,0$ (M-COOH).

6.2.15 3,5-Dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



1,29 g (5,15 mmol) 3,5-Dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure und 0,42 g (7,73 mmol) Kupfer-Pulver werden unter Argon vorgelegt und es werden 50 ml frisch destilliertes Chinolin zugegeben. Die Suspension wird für 30 min auf 245 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Suspension auf Eis gegeben und mit Toluol extrahiert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit 2 M HCl, Wasser und ges. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent gereinigt oder alternativ aus Hexan umkristallisiert.

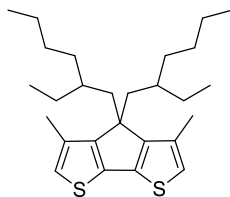
Ausbeute: 1,52 g (7,37 mmol; 83 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 6,81 (s, 2H); 3,32 (s, 2H); 2,30 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 149,7; 138,4; 133,0; 119,9; 30,2; 14,1.

GC-MS: $m/z = 206,0$ (M^+).

6.2.16 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



1,99 g (9,64 mmol) 3,5-Dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 0,04 g (0,39 mmol) Kaliumiodid und 2,17 g (38,60 mmol) Kaliumhydroxid werden unter Argon vorgelegt. 150 ml trockenes DMSO und 3,74 g (19,39 mmol) 2-Ethylhexylbromid werden hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser und 300 ml ges. Natriumchlorid-Lösung wird das Gemisch mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan als Eluent gereinigt.

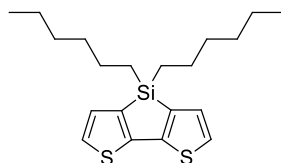
Ausbeute: 2,90 g (6,73 mmol; 69 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 6,71 (s, 2H); 2,34 (t, $J = 3,1$ Hz, 6H); 2,10 (t, $J = 5,0$ Hz, 4H); 1,11 – 0,85 (m, 16H); 0,81 – 0,69 (m, 8H); 0,66 (td, $J = 7,4, 3,4$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 155,0; 137,4; 133,1; 120,3; 54,5; 40,5; 35,1; 32,9; 28,3; 26,4; 22,8; 14,5; 14,0; 10,4.

GC-MS: $m/z = 430,3$ (M^+).

6.2.17 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen



21,5 ml (60,20 mmol) *n*-Butyllithium (2,8 M in Hexan) werden unter Argon bei -78 °C in 500 ml trockenem THF vorgelegt. Eine Lösung aus 9,75 g (30,10 mmol) 3,3'-Dibrom-2,2'-bithiophen gelöst in 100 ml trockenem THF werden langsam hinzugegeben und 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 8,10 g (30,10 mmol) Dichlordihexylsilan in 100 ml THF zugetropft und die Reaktionslösung weitere 5 h bei -78 °C gerührt, bevor auf RT erwärmt und über Nacht gerührt wird. Durch Zugabe von ges. Ammoniumchlorid-Lösung wird die Reaktion beendet und das Gemisch mit Diethylether extrahiert. Die vereinten org.

Phasen werden mit Wasser sowie ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels wird das Produkt mehrmals säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan als Eluent gereinigt.

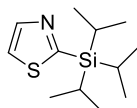
Ausbeute: 3,60 g (9,93 mmol; 33 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,22 (d, $J = 4,7$ Hz, 2H); 7,08 (d, $J = 4,7$ Hz, 2H), 1,48 – 1,37 (m, 4H); 1,37 – 1,21 (m, 12H); 0,94 (dd, $J = 9,1, 6,9$ Hz, 4H); 0,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 149,2; 141,6; 129,6; 124,9; 32,8; 31,4; 24,1; 22,5; 14,1; 11,9.

GC-MS: $m/z = 362,2$ (M^+).

6.2.18 2-(Triisopropylsilyl)thiazol



15,0 g (176 mmol) Thiazol werden unter Argon in 100 ml trockenem THF vorgelegt. Bei -78 °C werden 66,1 ml (185 mmol) *n*-Butyllithium langsam zugetropft und die Lösung 1 h gerührt, bevor 41,4 ml (194 mmol) Chlortriisopropylsilan hinzugegeben werden. Die Reaktionslösung wird eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt, bevor auf RT erwärmt wird. Nach Zugabe von Ethylacetat und Waschen mit Wasser, wird über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Hexan/DCM (1:4).

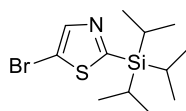
Ausbeute: 35,07 g (145 mmol; 82 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,18 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H); 7,55 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H); 1,52 – 1,44 (sept, $J = 7,5$ Hz, 3H), 1,25 – 1,07 (d, $J = 7,6$ Hz, 18H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 169,7, 145,3; 120,9; 18,4; 11,6.

GC-MS: $m/z = 242,0$ (M^+).

6.2.19 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol



Zu 20,0 g (83 mmol) 2-(Triisopropylsilyl)thiazol gelöst in 150 ml trockenem THF werden unter Argon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 29,6 ml (83 mmol) Butyllithium zugetropft. Nach 1 h Rühren werden 4,3 ml (83 mmol) Brom zugegeben. Es wird 10 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor die Lösung weitere 12 h bei RT gerührt wird. Zu der Reaktionslösung wird Ethylacetat hinzugegeben und mit ges. Natriumhydrogensulfit-Lösung, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Hexan/Chloroform (7:3) gereinigt.

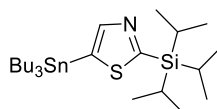
Ausbeute: 21,69 g (67,70 mmol; 82 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,98 (s, 1H); 1,43 (sept, $J = 7,5$ Hz, 3H); 1,15 (d, $J = 7,5$ Hz, 18H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 173,4; 146,9; 111,6; 18,4; 11,5.

GC-MS: $m/z = 322,0$ (M^+).

6.2.20 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol



15,0 g (62,10 mmol) 2-(Triisopropylsilyl)thiazol und 12,2 ml (81 mmol) N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin werden unter Argon in THF vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es werden 24,4 ml (68,30 mmol) n -Butyllithium langsam zugetropft und die Reaktionslösung nach beendeter Zugabe 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor auf RT erwärmt und weitere 40 min gerührt wird. Anschließend wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, bevor 19,5 ml (68,30 mmol) Tributylzinnchlorid zugegeben werden. Nach Aufwärmen auf RT wird über Nacht gerührt und die Reaktion durch Zugabe von ges. Ammoniumchlorid-Lösung gequencht. Das Gemisch wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

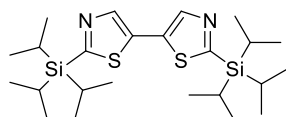
Ausbeute: 33,02 g (62,10 mmol; 100 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,07 (s, 1H); 1,56 - 1,49 (m, 6H); 1,45 - 1,47 (sept, $J = 7,5$ Hz, 3H); 1,33 - 1,24 (m, 6H); 1,13 - 1,08 (m, 24H); 0,88 - 0,83 (t, $J = 7,3$ Hz, 9 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 174,2; 151,5; 130,0; 28,9; 27,1; 18,6; 13,6; 11,8; 11,0.

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

6.2.21 2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol



22,0 g (68,70 mmol) 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol und 36,40 g (68,70 mmol) 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol werden zusammen mit 1,20 g (1,72 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ in 200 ml trockenem Toluol unter Argon vorgelegt und 12 h bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum eingengt. Zu der entstandenen Suspension werden 100 ml Hexan gegeben und der Feststoff von den Flüssigkeiten abfiltriert. Das Rohprodukt wird aus 1100 ml Ethylacetat/Hexan (10:1) umkristallisiert.

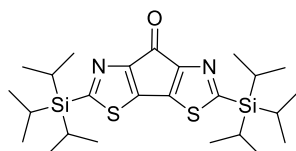
Ausbeute: 19,49 g (40,50 mmol; 59 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,21 (s, 2H); 1,55 - 1,42 (sept, $J = 7,6$ Hz, 6H); 1,19 (d, $J = 7,4$ Hz, 36H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 170,6; 143,3; 130,9; 18,4; 11,6.

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

6.2.22 2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d;4,3-d']bis(thiazol)-7-on



10,0 g (20,79 mmol) 2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bis(thiazol) werden in 120 ml trockenem THF in der Hitze gelöst, bevor die Lösung unter ständigem Rühren auf -40 °C gekühlt wird. 16,0 ml (44,70 mmol) einer 2,8 M *n*-Butyllithium-Lösung werden zu dem Reaktionsgemisch

innerhalb von 10 min getropft und die Lösung für weitere 30 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt, bevor auf 0 °C erwärmt wird. Nach weiteren 2 h Rühren werden 4,25 g (27,0 mmol) Piperidin-1-carbonsäureethylester hinzugegeben und die Lösung über Nacht weitergerührt. Die Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen und mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet bevor das Lösemittel abgezogen wird. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit DCM als Eluent gereinigt.

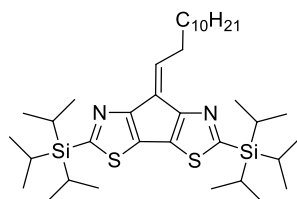
Ausbeute: 6,96 g (13,72 mmol; 66 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1,55 – 1,42 (sept, $J = 7,6$ Hz, 6H); 1,19 (d, $J = 7,4$ Hz, 36H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 179,8; 174,5; 158,0; 145,8; 18,4; 11,6.

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

6.2.23 7-Dodecyliden-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*;4,3-*d'*]bis(thiazol)



6,67 g (13,04 mmol) Bromdodecylphosphoran werden in 80 ml trockenem THF unter Argon vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. 4,2 ml (11,85 mmol) *n*-Butyllithium werden langsam zugegeben. Nach 30 min Rühren werden 6,01 g (11,85 mmol) 2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*;4,3-*d'*]bis(thiazol)-7-on gelöst in 50 ml THF schnell zugegeben. Die Reaktion wird auf RT gebracht und weitere 2 h gerührt, bevor sie durch Zugabe von Wasser beendet wird. Das Gemisch wird mit Ethylacetat extrahiert, die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit einem Gemisch aus Hexan/Ethylacetat (95:5).

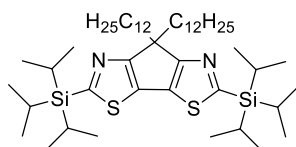
Ausbeute: 6,31 g (9,57 mmol; 81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,17 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H); 3,20 (dd, $J = 15,3$, 7,9 Hz, 2H); 1,74 – 1,64 (m, 2H); 1,54 – 1,42 (m, 8H); 1,41 – 1,25 (m, 16H); 1,21 (d, $J = 3,1$ Hz, 18H); 1,19 (d, $J = 3,1$ Hz, 16H); 0,90 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 169,4; 168,5; 162,8; 161,7; 138,1; 131,9; 129,2; 127,6; 31,9; 29,9; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 22,67; 18,6; 14,1; 11,8; 11,8.

MS(FD): $m/z = 659,2$ (M^+).

6.2.24 7,7-Didodecyl-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*;4,3-*d'*]bis(thiazol)



7-Dodecyliden-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*;4,3-*d'*]bis(thiazol) (2,66 g, 4,03 mmol) und 1,11 g (4,44 mmol) 1-Bromdodecan werden in 20 ml trockenem THF vorgelegt und portionsweise im Argon-Gegenstrom mit 0,32 g (8,47 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Anschließend wird 2 h bei RT gerührt und die Reaktion vorsichtig mit Wasser gequencht. Nach Extraktion mit Ethylacetat werden die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Hexan/DCM (9:1).

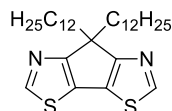
Ausbeute: 2,73 g (3,29 mmol; 82 %)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2,17 – 2,08 (m, 4H); 1,49 (sept, 6H); 1,36 – 1,14 (m, 64H); 1,14 – 1,03 (m, 12H); 0,93 – 0,83 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 174,9; 168,7; 130,2; 52,1; 35,8; 31,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 24,1; 22,7; 18,5; 14,1; 11,7.

MS(FD): $m/z = 829,5$ (M^+).

6.2.25 7,7-Didodecyl-7H-cyclopenta[1,2-*d*;4,3-*d'*]bis(thiazol)



2,03 g (2,45 mmol) 7,7-Didodecyl-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-*d*;4,3-*d'*]bis(thiazol) werden unter Argon in 50 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es werden im Argon-Gegenstrom 1,60 g (6,12 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid zugegeben und die Lösung 12 h bei RT gerührt. Dann wird die Reaktionslösung auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösemittel abgezogen

und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Hexan/DCM (9:1) gereinigt.

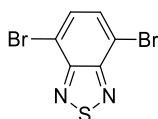
Ausbeute: 1,05 g (2,03 mmol; 83 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,73 (s, 2H); 2,23 – 2,09 (m, 4H); 1,39 – 1,06 (m, 36H); 0,89 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H); 0,87 – 0,83 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 171,5; 151,4; 127,1; 52,9; 35,8; 31,9; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 24,1; 22,6; 14,1.

MS(FD): $m/z = 516,8$ (M^+).

6.2.26 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol



30,01 g (220 mmol) Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol werden in 500 ml 45 %iger, wässriger HBr-Lösung vorgelegt. Unter Kühlung werden 33,5 ml (660 mmol) Brom zugegeben und die Reaktionslösung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Reaktionslösung auf Eis gegossen und das überschüssige Brom durch Zugabe von Natriumdisulfit-Lösung reduziert. Das Rohprodukt wird filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und sowohl aus Methanol als auch aus Ethanol umkristallisiert.

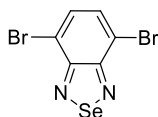
Ausbeute: 50,61 g (174 mmol; 79 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,74 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 152,9; 132,3; 113,9.

GC-MS: $m/z = 294,0$ (M^+).

6.2.27 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol



25,0 g (137 mmol) Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol und 42,60 g (137 mmol) Ag_2SO_4 werden in 300 ml konz. Schwefelsäure vorgelegt. Es werden 14,0 ml (273 mmol) Brom zugegeben und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Eis gegossen, das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt und aus Ethylacetat sowie Ethanol umkristallisiert.

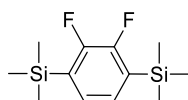
Ausbeute: 21,69 g (63,60 mmol; 47 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$; 300 K): δ [ppm] = 7,62 (s, 2H);

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 157,6; 132,3; 116,8.

GC-MS: m/z = 342,0 (M^+).

6.2.28 2,3-Difluor-1,4-bis(trimethylsilyl)benzol



Zu einer Lösung aus frisch hergestelltem Lithiumdiisopropylamid (LDA) (hergestellt aus 27,0 ml (192 mmol) Diisopropylamin und 112 ml (179 mmol) *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan) unter Argon bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$) in 100 ml trockenem THF werden 9,30 g (82 mmol) 1,2-Difluorbenzol sowie 22,6 ml (184 mmol) Triisopropylsilylchlorid zugegeben und die Lösung für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktionslösung wird auf RT gebracht und eine weitere Stunde gerührt, bevor sie auf Wasser gegossen und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert wird. Die vereinigten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen.

Ausbeute: 21,07 g (82 mmol; 100 %)

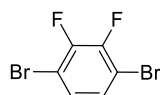
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,12 (t, J = 1,6 Hz, 2H); 0,35 (s, 18H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 152,9; 131,6; 129,1 (t, J = 6,4 Hz); -1,09.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -128,9 (s).

GC-MS: m/z = 259,5 (M^+).

6.2.29 1,4-Dibrom-2,3-difluorbenzol



39,10 g (12,6 ml, 245 mmol) Brom werden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. Portionsweise werden 21,07 g (82 mmol) 2,3-Difluor-1,4-bis(trimethylsilyl)benzol zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung für 2 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei nach 1 h nochmals 6,50 g (2,1 ml, 41 mmol) Brom zugegeben werden. Anschließend wird die Reaktionslösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und in eine eiskalte ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben. Das Gemisch wird mit Diethylether

extrahiert, die vereinten org. Phasen mit ges. Natriumdisulfit-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird über eine Trockensäule mit einem Gemisch aus Hexan/DCM (9:1) gereinigt.

Ausbeute: 19,10 g (70 mmol; 86 %)

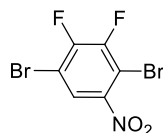
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,27 – 7,24 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 148,6 (dd, $J = 254,2, 16,8$ Hz); 128,3 (t, $J = 2,0$ Hz); 109,4 (dd, $J = 11,1, 7,3$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -126,32 (dd, $J = 2,6, 1,1$ Hz).

GC-MS: $m/z = 271,8$ (M^+).

6.2.30 1,4-Dibrom-2,3-difluor-5-nitrobenzol



Zu 300 ml Nitriersäure (hergestellt aus 200 ml konz. Schwefelsäure und 100 ml konz. Salpetersäure) werden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ langsam 19,26 g (70,80 mmol) 1,4-Dibrom-2,3-difluorbenzol zugegeben. Die Lösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und über eine Trockensäule mit Hexan als Eluent gereinigt.

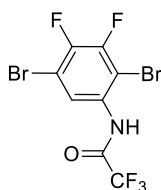
Ausbeute: 21,61 g (68,20 mmol; 96 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,04 (dd, $J = 5,8, 2,3$ Hz, 1H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -118,08 (dd, $J = 21,2, 5,8$ Hz); -118,73 (dd, $J = 21,2, 2,3$ Hz).

GC-MS: $m/z = 316,8$ (M^+).

6.2.31 *N*-(2,5-Dibrom-3,4-difluorphenyl)-2,2,2-trifluoracetamid



Zu einer Lösung aus 20,0 g (63,10 mmol) 1,4-Dibrom-2,3-difluor-5-nitrobenzol in einem Gemisch aus 64 ml Ethanol und 56 ml konz. HCl werden portionsweise 75,0 g (333 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 45 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei RT über Nacht gerührt. Durch Zugabe wässriger Kaliumhydroxid-Lösung wird der pH-Wert auf pH = 9 eingestellt und die Reaktionslösung mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels wird das Produkt in 750 ml Chloroform gelöst und langsam 71,3 ml (505 mmol) 2,2,2-Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) zugegeben. Nach Rühren bei RT für 2 h wird ges. wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die org. Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Hexan/Ethylacetat (9:1) gereinigt.

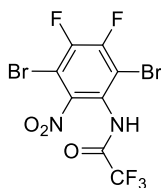
Ausbeute: 17,93 g (46,80 mmol; 74 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,45 (dd, $J = 5,9, 2,5$ Hz, 1H); 8,32 (s, 1H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -76,17 (d, $J = 0,9$ Hz); -122,82 (dd, $J = 22,2, 2,5$ Hz); -128,24 (dd, $J = 22,2, 5,9$ Hz).

GC-MS: $m/z = 382,8$ (M^+).

6.2.32 *N*-(2,5-Dibrom-3,4-difluor-6-nitrophenyl)-2,2,2-trifluoracetamid



Zu 270 ml Nitriersäure, hergestellt aus 180 ml konz. Schwefelsäure und 90 ml Salpetersäure, werden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise 17,91 g (46,80 mmol) *N*-(2,5-Dibrom-3,4-difluorphenyl)-

2,2,2-trifluoracetamid zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 5 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Eis gegossen und der entstandene Feststoff abgesaugt. Das Rohprodukt wird mit einer kurzen Flashsäule mit einem Gradienten Hexan nach Hexan/DCM (100:0 nach 9:1) gereinigt.

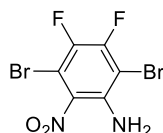
Ausbeute: 13,01 g (30,40 mmol; 65 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,89 (s, 1H).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -75,74 (s); -116,10 (d, *J* = 22,3 Hz); -118,17 (d, *J* = 22,3 Hz).

GC-MS: *m/z* = 427,8 (M⁺).

6.2.33 2,5-Dibrom-3,4-difluor-6-nitroanilin



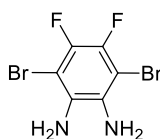
13,01 g (30,40 mmol) *N*-(2,5-Dibrom-3,4-difluor-6-nitrophenyl)-2,2,2-trifluoracetamid werden in einer Mischung aus 90 ml konz. Schwefelsäure und 300 ml Wasser gelöst und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung langsam in wäss. Kaliumhydroxid-Lösung eingeleitet und ein pH-Wert von pH = 9 eingestellt. Das Gemisch wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 9,88 g (29,80 mmol; 98 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5,42 (s, 2H).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -116,52 (d, *J* = 24,8 Hz); -136,32 (d, *J* = 24,8 Hz).

GC-MS: *m/z* = 331,9 (M⁺).

6.2.34 3,6-Dibrom-4,5-difluorbenzol-1,2-diamin

Zu einer Lösung aus 9,70 g (29,20 mmol) 3,6-Dibrom-4,5-difluorbenzol-1,2-diamin in einem Gemisch aus 115 ml Ethanol und 76 ml konz. HCl werden portionsweise 46,20 g (205 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei RT über Nacht gerührt. Durch Zugabe wässriger Kaliumhydroxid-Lösung wird der pH-Wert auf pH = 9 eingestellt und die Reaktionslösung mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Hexan/Ethylacetat (7:3) gereinigt.

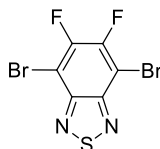
Ausbeute: 4,82 g (15,92 mmol; 55 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3,81 (s, 4H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 141,8 (dd, $J = 241,9, 18,2$ Hz); 129,6; 98,2 (dd, $J = 12,3, 10,0$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -139,45 (s).

GC-MS: $m/z = 301,9$ (M^+).

6.2.35 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol

4,80 g (15,90 mmol) 3,6-Dibrom-4,5-difluorbenzol-1,2-diamin werden unter Argon in 80 ml trockenem Pyridin vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 9,3 ml (127 mmol) Thionylchlorid werden langsam zugetropft und die Reaktionslösung anschließend 3 Tage bei RT gerührt, bevor sie auf Eis gegossen und mit Dichlormethan extrahiert wird. Nach Phasentrennung wird die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (9:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum bei 10-3 mbar und einer Temperatur von 60 °C sublimiert.

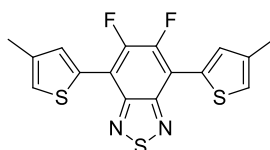
Ausbeute: 2,63 g (7,97 mmol; 50 %)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 151,8 (dd, $J = 261,9, 21,4$ Hz); 148,8 (t, $J = 2,2$ Hz); 99,3 (dd, $J = 15,9, 7,7$ Hz)

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -118,98 (s).

GC-MS: $m/z = 329,8$ (M^+)

6.2.37 5,6-Difluor-4,7-bis(4-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol



1,85 g (5,61 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 2,76 g (12,34 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-methylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan und 0,19 g (0,17 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) werden unter Argon in 40 ml trockenem Toluol vorgelegt. 10 ml entgaste 2 M Natriumcarbonat-Lösung sowie 10 ml entgastes *n*-Butanol werden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 24 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung in 100 ml Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels wird das Rohprodukt mehrmals säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus Hexan/Dichlormethan (1:1) säulenchromatographisch gereinigt, bevor es sowohl aus Ethanol als auch aus Isopropanol umkristallisiert wird.

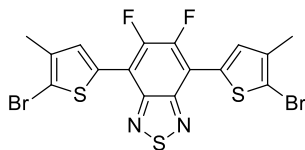
Ausbeute: 0,92 g (2,53 mmol; 45 %)

^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,11 (s, 2H); 7,23 (s, 2H); 2,41 (s, 6H).

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR (376 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = -128,31 (s).

GC-MS: $m/z = 364,0$ (M^+).

6.2.38 4,7-Bis(5-brom-4-methylthiophen-2-yl)-5,6-difluorbenzo- [c][1,2,5]thiadiazol



0,93 g (2,56 mmol) 5,6-Difluor-4,7-bis(4-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol werden in einem Gemisch aus 40 ml THF/DMF (1:1) vorgelegt. Unter Rühren werden 1,0 g (5,63 mmol) *N*-Bromsuccinimid zugegeben und die Reaktion über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser beendet und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Die säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel erfolgt mit einem Gemisch aus Hexan/Dichlormethan (1:1). In Anschluß wird das Produkt aus Isopropanol umkristallisiert.

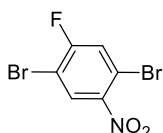
Ausbeute: 1,03 g (1,97 mmol; 77 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7,96 (s, 2H); 2,35 (s, 6H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = -128,25 (s).

GC-MS: m/z = 521,8 (M^+).

6.2.38 1,4-Dibrom-2-fluor-5-nitrobenzol



25,0 g (98 mmol) 1,4-Dibrom-2-fluorbenzol werden in einem Gemisch aus 80 ml Dichlormethan, 40 ml Trifluoressigsäure und 80 ml Trifluoressigsäureanhydrid gelöst und auf 0 °C gekühlt. 9,85 g (123 mmol) Ammoniumnitrat werden hinzugegeben und die Reaktion bei RT über Nacht gerührt, bevor sie auf Eis gegossen und mit DCM extrahiert wird. Die vereinten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus Hexan/Dichlormethan (9:1) gereinigt.

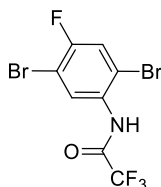
Ausbeute: 26,30 g (88 mmol; 89 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8,20 (d, $J = 6,3$ Hz, 1H); 7,56 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -98,89 (dd, $J = 7,3, 6,4$ Hz).

GC-MS: $m/z = 298,8$ (M^+).

6.2.39 *N*-(2,5-Dibrom-4-fluorphenyl)-2,2,2-trifluoracetamid



Zu einer Lösung aus 25,0 g (84 mmol) 1,4-Dibrom-2-fluor-5-nitrobenzol in einem Gemisch aus 80 ml Ethanol und 70 ml konz. HCl werden portionsweise 99,0 g (441 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 45 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei RT über Nacht gerührt. Durch Zugabe wässriger Kaliumhydroxid-Lösung wird der pH-Wert auf pH = 9 eingestellt und die Reaktionslösung mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels wird das Produkt in 750 ml Chloroform gelöst und langsam 95 ml (669 mmol) TFAA zugegeben. Nach Rühren bei RT für 2 h wird ges. wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die org. Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (9:1) gereinigt.

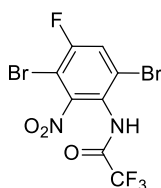
Ausbeute: 26,26 g (72,0 mmol; 88 %)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,60 (d, $J = 6,7$ Hz, 1H); 8,32 (s, 1H); 7,45 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -76,20 (d, $J = 1,2$ Hz); -106,86 (t, $J = 7,0$ Hz).

GC-MS: 299,0 (M^+).

6.2.40 *N*-(3,6-Dibrom-4-fluor-2-nitrophenyl)-2,2,2-trifluoracetamid



Zu einer Lösung aus 210 ml konz. Schwefelsäure und 105 ml konz. Salpetersäure werden bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 20,0 g (54,80 mmol) *N*-(2,5-dibrom-4-fluorphenyl)-2,2,2-trifluoroacetamid zugegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und auf Eis gegossen. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Hexan/Ethylacetat (9:1) gereinigt.

Ausbeute: 20,17 g (49,20 mmol; 90 %)

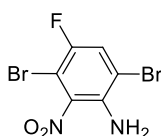
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,80 (s, 1H); 7,70 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 159,0 (d, $J = 258,6$ Hz); 155,7 (d, $J = 39,4$ Hz); 123,7 (d, $J = 9,2$ Hz); 122,9 (d, $J = 4,7$ Hz); 122,6 (d, $J = 26,4$ Hz); 115,2 (q, $J = 288,3$ Hz); 102,93 (d, $J = 26,9$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -75,81 (s); -97,43 (d, $J = 7,1$ Hz).

GC-MS: $m/z = 409,9$ (M^+), 312,9 ($-\text{CF}_3\text{CO}$).

6.2.41 3,6-Dibrom-4-fluor-2-nitroanilin



18,0 g (43,90 mmol) *N*-(3,6-Dibrom-4-fluor-2-nitrophenyl)-2,2,2-trifluoroacetamid werden in einer Mischung aus 135 ml konz. Schwefelsäure und 450 ml Wasser gelöst und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung langsam in wäss. Kaliumhydroxid-Lösung eingeleitet und ein pH-Wert von pH = 9 eingestellt. Das Gemisch wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

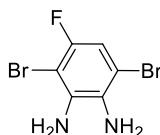
Ausbeute: 13,60 g (43,30 mmol; 99 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,48 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H); 5,04 (s, 2H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -116,03 (d, $J = 7,3$ Hz).

GC-MS: $m/z = 313,9$ (M^+).

6.2.42 3,6-Dibrom-4-fluorbenzol-1,2-diamin



Zu einer Lösung aus 12,0 g (38,20 mmol) 3,6-Dibrom-4-fluor-2-nitroanilin in einem Gemisch aus 150 ml Ethanol und 100 ml konz. HCl werden portionsweise 60,4 g (268 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei RT über Nacht gerührt. Durch Zugabe wässriger Kaliumhydroxid-Lösung wird der pH-Wert auf pH = 9 eingestellt und die Reaktionslösung mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (7:3) gereinigt.

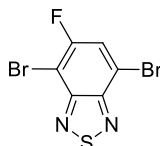
Ausbeute: 5,19 g (18,28 mmol; 48 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 6,83 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 3,84 (s, 4H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -116,49 (d, $J = 8,0$ Hz).

GC-MS: $m/z = 283,9$ (M^+).

6.2.43 4,7-Dibrom-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol



5,0 g (17,61 mmol) 3,6-Dibrom-4-fluorbenzol-1,2-diamin werden unter Argon in 80 ml trockenem Pyridin vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 10,2 ml (141 mmol) Thionylchlorid werden langsam zutropft und die Reaktionslösung anschließend 3 Tage bei RT gerührt, bevor sie auf Eis gegossen und mit Dichlormethan extrahiert wird. Nach Phasentrennung wird die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus

Hexan/Ethylacetat (8:2) gereinigt und anschließend im Hochvakuum bei 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 60 °C sublimiert.

Ausbeute: 2,98 g (9,5 mmol; 54 %)

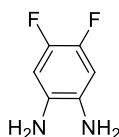
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,81 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 160,1 (d, $J = 255,5$ Hz); 152,7 (d, $J = 6,9$ Hz); 150,3; 123,9 (d, $J = 32,0$ Hz); 113,9 (d, $J = 11,4$ Hz); 98,2 (d, $J = 24,4$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -102,70 (d, $J = 8,2$ Hz).

GC-MS: $m/z = 311,8$ (M^+).

6.2.44 4,5-Difluorbenzol-1,2-diamin



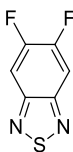
5,0 g (28,70 mmol) 4,5-Difluor-2-nitroanilin werden in einem Gemisch aus 113 ml Ethanol und 75 ml konz. HCl gelöst. Portionsweise werden 45,40 g (201 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung in wässrige Kaliumhydroxid-Lösung gegossen und ein pH-Wert von pH = 9 eingestellt. Die Reaktionslösung wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Hexan/Ethylacetat (1:1) gereinigt.

Ausbeute: 4,10 g (28,40 mmol; 99 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 6,54 (t, $J = 9,5$ Hz, 2H); 3,32 (s, 4H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -149,92 (t, $J = 9,5$ Hz).

GC-MS: $m/z = 144,0$ (M^+)

6.2.45 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol

4,10 g (28,40 mmol) 4,5-Difluorbenzol-1,2-diamin werden unter Argon in 80 ml Pyridin gelöst und auf 0 °C gekühlt. 16,5 ml (228 mmol) Thionylchlorid werden zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt, bevor sie auf Eis gegossen und mit Dichlormethan extrahiert wird. Die vereinten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Hexan/DCM (7:3) gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

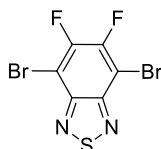
Ausbeute: 2,15 g (12,5 mmol; 44 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,76 (t, *J* = 8,7 Hz, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 153,8 (dd, *J* = 260,4, 19,9 Hz); 150,8 (t, *J* = 5,6 Hz); 106,1 (dd, *J* = 14,9, 6,7 Hz).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -128,41 (t, *J* = 8,7 Hz).

GC-MS: *m/z* = 172,0 (M⁺).

6.2.46 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol

3,25 g (18,88 mmol) 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol werden in 50 ml 48%iger wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst. 8,8 ml (27,20 g, 170 mmol) Brom werden hinzugegeben und die Lösung für 48 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung auf Eis gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit ges. Natriumhydrogensulfat-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Rohprodukt wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

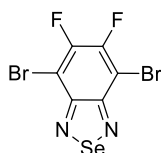
Ausbeute: 3,89 g (11,79 mmol; 62 %)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 151,8 (dd, $J = 261,9, 21,4$ Hz); 148,8 (s); 99,3 (dd, $J = 15,9, 7,7$ Hz).

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -118,98 (s).

GC-MS: $m/z = 329,8$ (M^+).

6.2.47 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol



0,60 g (1,99 mmol) 3,6-Dibrom-4,5-difluorbenzol-1,2-diamin werden unter Argon in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit 0,44 g (3,97 mmol) festem Selendioxid versetzt. Die Reaktionslösung wird 12 h bei RT gerührt, bevor das Lösemittel abgezogen und das Produkt säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (8:2) gereinigt wird.

Ausbeute: 0,36 g (0,96 mmol; 48 %)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 152,7; 149,9; 101,0.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -118,25 (s).

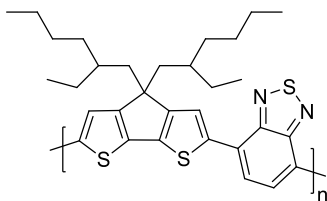
GC-MS: $m/z = 376,9$ (M^+).

6.3 Polymer-Synthesen

Standardverfahren zur Aufarbeitung der Polymere:

Die Reaktion wird durch Zugabe von 20 ml halbkonz. HCl beendet und Chloroform bzw. Toluol hinzugegeben. Nach Phasentrennung wird die org. Phase nacheinander mit 2 M HCl, Wasser, ges. wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, ges. wässriger EDTA-Lösung (Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz), und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, bevor sie über Nacht mit wässriger Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung gerührt wird. Nach Phasentrennung wird das Chloroform destillativ entfernt und das Rohprodukt aus kaltem, HCl-saurem Methanol gefällt. Das Rohpolymer wird abfiltriert und nacheinander mit Methanol, Ethylacetat, *n*-Hexan, Dichlormethan und Chloroform, gegebenenfalls zusätzlich mit Toluol und Trichlorbenzol, als Lösemittel per Soxhlet-Extraktion fraktioniert.

6.3.1 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTBT)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,01 (t, $J = 8,12$ Hz, 2H); 7,88 (bs, 2H); 2,10 (bs, 4H); 1,09 (bs, 16H); 0,97 (bs, 2H); 0,73 (bs, 12H) [Signale für Homokupplung: BT-BT: 8,60 (bs), 8,23 (t, $J = 9,5$ Hz)].

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 °C): δ [ppm] = 159,8; 152,9; 140,7; 139,5; 126,6; 124,7; 122,9; 54,6; 43,8; 36,0; 34,8; 29,1; 27,9; 23,0; 14,1; 11,0.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm] = 412, 717. [ohne Homokupplung (P048)]

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm] = 412, 712. [mit Homokupplung (K01-009)]

UV/Vis (Film): λ_{\max} [nm] = 413, 732. [ohne Homokupplung (P048)]

PL (CHCl₃, $\lambda_{\text{ex}} = 620$ nm): λ_{\max} [nm] = 781. [mit und ohne Homokupplung]

E_{HOMO} = -5,03 eV **E_{LUMO}** = -3,28 eV **E_{gap}** = 1,75 eV [ohne Homokupplung (P048)]

E_{HOMO} = -5,15 eV **E_{LUMO}** = -3,37 eV **E_{gap}** = 1,78 eV [mit Homokupplung (K01-009)]

K01-002:

500 mg (1,70 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 685 mg (1,70 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat, 15 mg (0,07 mmol) Palladiumacetat und 50 mg (0,14 mmol) Tricyclohexylphosphin-tetrafluorborat werden unter Argon in 10 ml trockenem Toluol vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	105	11	1.700	2.300	1,35
DCM	102	11	2.300	3.700	1,61

K01-003-2:

500 mg (1,70 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 685 mg (1,70 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat, 15 mg (0,07 mmol) Palladiumacetat und 50 mg (0,14 mmol) Tricyclohexylphosphin-

tetrafluorborat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	249	27	20.300	41.000	2,02
CHCl ₃	482	52	46.300	110.000	2,38

K01-006:

500 mg (1,70 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 685 mg (1,70 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat, 8 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat und 25 mg (0,07 mmol) Tricyclohexylphosphin-tetrafluorborat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	59	6	7.900	12.200	1,54
DCM	336	37	15.900	35.700	2,25
CHCl ₃	290	32	40.700	122.000	3,00

K01-007:

500 mg (1,70 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 685 mg (1,70 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat und 15 mg (0,07 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Ein Teil des Polymers war selbst in siedendem TCB nicht mehr löslich.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	194	21	27.700	81.000	2,92
CHCl ₃	192	21	55.100	155.000	2,81

K01-008:

500 mg (1,70 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 685 mg (1,70 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat, 15 mg (0,07 mmol) Palladiumacetat und 50 mg (0,14 mmol) Tricyclohexylphosphin-

tetrafluorborat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	273	30	15.800	31.800	2,02
CHCl ₃	287	31	30.900	85.400	2,78

K01-009:

500 mg (1,70 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 685 mg (1,70 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat und 15 mg (0,07 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	298	32	32.000	98.100	3,07
CHCl ₃	340	37	62.200	193.000	3,10

K02-001:

500 mg (1,70 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 685 mg (1,70 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat, 15 mg (0,07 mmol) Palladiumacetat und 48 mg (0,14 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

Es konnte kein Polymer isoliert werden.

K02-002:

500 mg (1,70 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 685 mg (1,70 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat, 15 mg (0,07 mmol) Palladiumacetat und 48 mg (0,14 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin werden unter Argon in 10 ml trockenem Toluol vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hexan	377	41	1.700	2.500	1,47

P010:

250 mg (0,85 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 342 mg (0,85 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 176 mg (1,27 mmol) Kaliumcarbonat und 32 mg (0,03 mmol) Herrmann-Beller-Katalysator (H.-B.-Kat.) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	215	47	1.600	2.100	1,31

P011:

250 mg (0,85 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 342 mg (0,85 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 176 mg (1,27 mmol) Kaliumcarbonat und 32 mg (0,03 mmol) H.-B.-Kat. werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	46	10	7.100	8.700	1,23
DCM	162	35	12.500	21.800	1,74
CHCl ₃	183	40	38.200	79.800	2,09

P021:

250 mg (0,85 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 342 mg (0,85 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 416 mg (1,27 mmol) Cäsiumcarbonat und 8 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	32	7	7.700	9.500	1,23
DCM	198	43	13.700	21.300	1,55
CHCl ₃	60	13	21.600	36.100	1,67

P024:

250 mg (0,85 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 342 mg (0,85 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 176 mg (1,27 mmol) Kaliumcarbonat und

8 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc in einem Mikrowellengefäß vorgelegt und 1 h bei 110 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	76	16	3.400	5.600	1,65
DCM	213	47	9.100	18.400	2,02

P026:

250 mg (0,85 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 342 mg (0,85 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 176 mg (1,27 mmol) Kaliumcarbonat, 25 mg (0,26 mmol) Kaliumacetat und 8 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	244	53	26.900	69.100	2,57
CHCl ₃	57	12	49.100	165.00	3,36

P045:

400 mg (1,36 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 548 mg (1,36 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 282 mg (2,04 mmol) Kaliumcarbonat, 134 mg (1,35 mmol) Kaliumacetat und 12 mg (0,05 mmol) Palladiumacetat. werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	313	43	33.100	105.000	3,17
CHCl ₃	135	18	51.500	219.000	4,25

P048:

400 mg (1,36 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 548 mg (1,36 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 564 mg (4,08 mmol) Kaliumcarbonat, 134 mg (1,35 mmol) Kaliumacetat, 18 mg (0,05 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 14 mg (0,05 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	64	9	4.800	5.900	1,23
DCM	201	27	9.300	12.200	1,31
CHCl ₃	141	19	16.000	21.400	1,34

P049:

400 mg (1,36 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 548 mg (1,36 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 564 mg (4,08 mmol) Kaliumcarbonat, 134 mg (1,35 mmol) Kaliumacetat und 14 mg (0,05 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 48 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Polymer isoliert werden.

P050:

400 mg (1,36 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 548 mg (1,36 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 564 mg (4,08 mmol) Kaliumcarbonat, 134 mg (1,35 mmol) Kaliumacetat und 14 mg (0,05 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 48 h bei 110 °C gerührt.

Ein großer Teil des Polymers war in siedendem TCB nicht mehr löslich.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	211	29	47.300	215.900	4,56
CHCl ₃	141	19	148.600	518.400	3,49

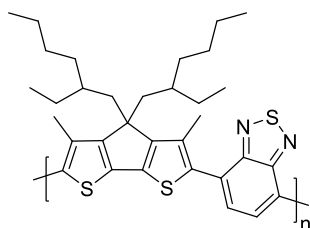
P052:

250 mg (0,85 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 342 mg (0,85 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 353 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat, 83 mg (0,85 mmol) Kaliumacetat, 24 mg (0,05 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 9 mg (0,03 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110°C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	114	25	2.000	3.000	1,50
Hex	179	39	6.800	9.100	1,34
DCM	97	21	16.500	22.900	1,39
CHCl ₃	14	3	29.300	46.200	1,58

6.3.2 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PMCPDTBT)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,75 (s, 2H); 2,54 (bs, 6H); 2,32 (bs, 4H); 1,29 – 0,96 (m, 18H); 0,91 – 0,72 (m, 12H). [Signale für Homokupplung: BT-BT: 8,61 (bs); 7,93 (bs)]

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 324, 378, 568. [P058]

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 323, 394, 530. [P058]

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 540 nm): λ_{max} [nm] = 716. [P058]

P058:

400 mg (1,36 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 586 mg (1,36 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 564 mg (4,08 mmol) Kaliumcarbonat, 134 mg (1,36 mmol) Kaliumacetat und 12 mg (0,05 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	113	15	12.100	17.300	1,43
DCM	512	66	43.600	110.000	2,52

P059:

300 mg (1,02 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 440 mg (1,02 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 423 mg (3,06 mmol) Kaliumcarbonat, 100 mg (1,02 mmol) Kaliumacetat und 11 mg (0,04 mmol)

Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 4 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	86	15	12.700	18.700	1,47
DCM	346	60	33.800	122.000	3,61

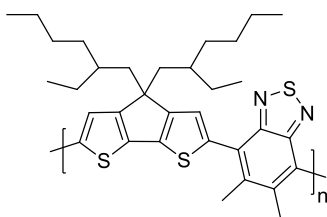
P092:

250 mg (0,85 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 366 mg (0,85 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 235 mg (1,70 mmol) Kaliumcarbonat, 83 mg (0,85 mmol) Kaliumacetat, 27 mg (0,08 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 13 mg (0,05 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	163	34	1.600	2.000	1,25

6.3.3 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTMBT)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,23 (t, *J* = 4,7 Hz, 2H); 2,69 (bs, 6H); 2,09 (bs, 4H); 1,29 – 0,96 (m, 18 H); 0,89 – 0,73 (m, 12 H).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 330, 357, 486.

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 331, 352, 483.

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 450 nm): λ_{max} [nm] = 674, 699.

P064:

300 mg (0,93 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 375 mg (0,93 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 386 mg (2,79 mmol) Kaliumcarbonat, 91 mg (0,93 mmol) Kaliumacetat und 10 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)-

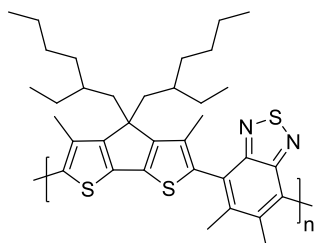
dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

Der größte Teil des Produktes war in gängigen Lösemitteln nicht mehr löslich.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Heptan	85	16	27.000	62.900	2,33
Toluol	12	2	49.900	122.000	2,44

6.3.4 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PMCPDTMBT)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 2,51 (bs, 6H); 2,27 (bs, 4H); 2,16 (bs, 6H); 1,38 – 1,02 (m, 18H); 0,96 – 0,74 (m, 12H) [Signale für Homokupplung: MCPDT-MCPDT: 2,73 (s); MBT-MBT: 2,08 (bs)].

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 331, 356, 457.

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 330, 352, 461.

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 430 nm): λ_{max} [nm] = 614.

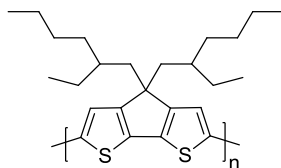
P068:

300 mg (0,93 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-dimethylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 401 mg (0,93 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4H-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 386 mg (2,79 mmol) Kaliumcarbonat, 91 mg (0,93 mmol) Kaliumacetat und 10 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 5 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	268	49	10.200	18.300	1,79
DCM	108	20	18.700	40.500	2,17

6.3.5 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen] (PCPDT)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,02 (s, 2H); 1,84 – 2,05 (m, 4H); 1,11 (bs, 10H); 1,05 (bs, 6H); 0,87 (bs, 2H); 0,80 (bs, 6H); 0,72 (bs, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 156,1; 140,0; 126,0; 119,8; 54,6; 43,9; 36,0; 34,8; 29,1; 28,0; 22,9; 14,0; 10,8.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] = 293, 521.

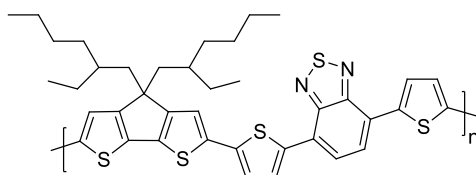
056:

289 mg (0,58 mmol) Triphenylphosphin, 405 mg (6,20 mmol) Zink, 12 mg (0,09 mmol) wasserfreies Nickel(II)chlorid und 14 mg (0,09 mmol) 2,2'-Dipyridyl werden unter Argon vorgelegt und in 3 ml trockenem DMAc gelöst. Es werden 1,06 g (1,9 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen gelöst in 3 ml trockenem Toluol hinzugegeben und die Reaktionslösung 96 h bei 80 °C gerührt.

GPC (CHCl_3):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
EA	135	18	2.600	3.400	1,31
Hex	249	32	7.000	10.000	1,43
DCM	128	17	14.400	25.600	1,78

6.3.6 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTTBTT)



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8,08 (bs, 2H); 7,85 (bs, 2H); 7,27 (bs, 2H); 7,21 (bs, 2H); 2,07 – 1,88 (m, 4H); 1,31 (bs, 10H); 1,06 (bs, 6H); 0,90 (bs, 2H); 0,82 (bs, 6H); 0,74 (bs, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm]= 159,2; 152,9; 140,3; 138,1; 137,7; 137,0; 128,9; 125,9; 125,3; 124,1; 119,7; 54,7; 44,0; 36,1; 34,8; 29,1; 27,9; 23,1; 14,1; 10,9.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] = 441, 621. [P031]

PL (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 580$ nm): λ_{max} [nm] = 755. [P031]

P017:

350 mg (0,76 mmol) 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 308 mg (0,76 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 158 mg (1,15 mmol) Kaliumcarbonat und 7 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Der größte Anteil des Polymers war in TCB unlöslich.

GPC (CHCl_3):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
DCM	96	18	6.900	10.500	1,52
CHCl_3	27	5	16.800	40.300	2,40

P019:

350 mg (0,76 mmol) 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 308 mg (0,76 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 158 mg (1,15 mmol) Kaliumcarbonat und 7 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl_3):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
DCM	74	14	5.300	8.800	1,66

P025:

250 mg (0,55 mmol) 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 220 mg (0,55 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 113 mg (0,82 mmol) Kaliumcarbonat und 20 mg (0,02 mmol) H.-B.-Kat. werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 90 °C gerührt.

GPC (CHCl_3):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
EA	143	37	1.300	1.500	1,15

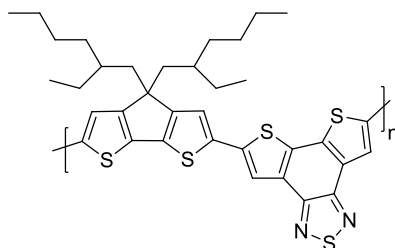
P029:

355 mg (0,77 mmol) 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 312 mg (0,77 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 214 mg (1,55 mmol) Kaliumcarbonat, 23 mg (0,23 mmol) Kaliumacetat und 29 mg (0,03 mmol) H.-B.-Kat. werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	219	40	3.800	5.600	1,47
CHCl ₃	124	23	8.000	13.900	1,74

6.3.7 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-*c*][1,2,5]-thiadiazol] (PCPDTDTBT)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,20 – 8,00 (m, 2H); 7,34 (bs, 2H); 1,40 – 0,98 (m, 18H); 0,98 – 0,62 (m, 14H).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 348 (Schulter bei 338), 554 (Schulter bei 450).

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 450 nm): λ_{max} [nm] = 638.

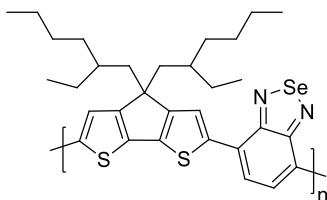
P061:

177 mg (0,71 mmol) Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-*c*][1,2,5]thiadiazol, 399 mg (0,71 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 296 mg (2,14 mmol) Kaliumcarbonat, 70 mg (0,71 mmol) Kaliumacetat und 8 mg (0,03 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 4 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	159	34	4.200	6.700	1,60
CHCl ₃	61	13	6.400	11.200	1,75

6.3.8 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol] (PCPDTBSe)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,05 (s, 2H); 7,83 (s, 2H); 2,13 (bs, 4H); 1,27 – 0,94 (m, 18H); 0,90 – 0,62 (m, 12H) [Signale für Homokupplung: BSe-BSe: 8,24 (bs), 8,13 (bs)].

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 159,4; 158,5; 141,1; 128,0; 124,7; 122,8; 120,6; 54,4; 43,9; 36,0; 34,8; 29,1; 27,9; 23,1; 14,2; 11,0.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 339, 421, 696. [P053]

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 347, 423, 713. [P053]

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 620 nm): λ_{max} [nm] = 891. [P053]

E_{HOMO} = -5,04 eV E_{LUMO} = -3,34 eV E_{gap} = 1,70 eV [P053]

P007:

300 mg (0,88 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol, 354 mg (0,88 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 243 mg (1,76 mmol) Kaliumcarbonat und 10 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 48 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Polymer isoliert werden.

P028:

300 mg (0,88 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol, 354 mg (0,88 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 243 mg (1,76 mmol) Kaliumcarbonat, 26 mg (0,26 mmol) Kaliumacetat und 10 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 48 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	397	77	1.200	2.000	1,67

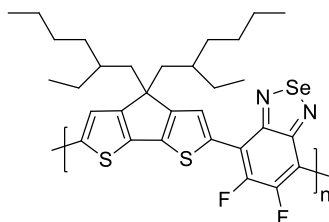
P053:

300 mg (0,88 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol, 354 mg (0,88 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 365 mg (2,64 mmol) Kaliumcarbonat, 86 mg (0,88 mmol) Kaliumacetat und 9 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 48 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	20	4	2.600	3.700	1,42
Hex	50	10	3.500	5.200	1,49
DCM	292	57	6.300	14.500	2,30

**6.3.9 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol]
(PCPDTDFBSe)**



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,19 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H); 2,13 (bs, 4H); 1,11 (bs, 16 H); 0,93 (bs, 2H); 0,83 – 0,67 (m, 12 H).

¹⁹F-NMR (376 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = -128,70.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 340, 432, 739.

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 347, 431, 779 (Schulter bei 748).

E_{HOMO} = -5,13 eV E_{LUMO} = -3,46 eV E_{gap} = 1,67 eV

P106:

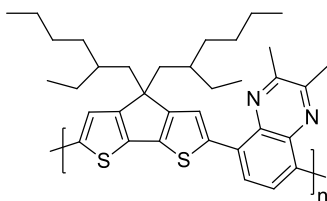
328 mg (0,87 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol, 350 mg (0,87 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 180 mg (1,30 mmol) Kaliumcarbonat, 171 mg (1,74 mmol) Kaliumacetat, 18 mg (0,07 mmol) Bis(acetonitril)-

dichlorpalladium(II) und 37 mg (0,10 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 16 h bei 100 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht.

GPC (CHCl₃): * wahrscheinlich zu hohe Molmassen hervorgerufen durch Aggregation

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	57	11	12.200	33.900	2,78
CHCl ₃	233	43	32.100*	145.000*	4,51*
Toluol	114	21	19.200	87.200	4,54

6.3.10 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-2,3-dimethylchinoxalin] (PCPDTQ)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,07 (bs, 2H); 7,85 (bs, 2H); 2,94 (bs, 6H); 2,09 (bs, 4H); 1,25 – 0,95 (m, 18H); 0,86 – 0,65 (m, 12H) [Signale für Homokupplung: Q-Q: 8,56 (bs); 8,32 (bs)].

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 397, 642. [P100]

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 390, 614. [P100]

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 600 nm): λ_{max} [nm] = 726 (Schulter bei 784). [P100]

E_{HOMO} = -4,93 eV E_{LUMO} = -2,96 eV E_{gap} = 1,97 eV [P100]

P020:

250 mg (0,79 mmol) 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin, 319 mg (0,79 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 164 mg (1,19 mmol) Kaliumcarbonat und 7 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	71	16	2.200	3.900	1,77

P034:

250 mg (0,79 mmol) 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin, 319 mg (0,79 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 164 mg (1,19 mmol) Kaliumcarbonat, 39 mg (0,40 mmol) Kaliumacetat und 9 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	142	32	2.200	3.800	1,73

P081:

300 mg (0,95 mmol) 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin, 382 mg (0,95 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 328 mg (2,38 mmol) Kaliumcarbonat, 93 mg (0,95 mmol) Kaliumacetat und 36 mg (0,04 mmol) H.-B.-Kat. werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	73	16	2.700	4.300	1,59

P088:

350 mg (1,11 mmol) 5,8-Dibrom-2,3-dimethylquinoxalin, 446 mg (1,11 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 230 mg (1,66 mmol) Kaliumcarbonat, 108 mg (1,11 mmol) Kaliumacetat, 35 mg (0,10 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 17 mg (0,03 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	304	49	2.900	5.100	1,76

P100:

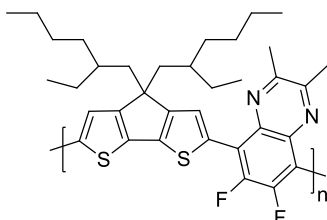
350 mg (1,11 mmol) 5,8-Dibrom-2,3-dimethylquinoxalin, 446 mg (1,11 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 230 mg (1,66 mmol) Kaliumcarbonat, 217 mg (2,22 mmol) Kaliumacetat, 47 mg (0,13 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und

23 mg (0,09 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 16 h bei 100 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	176	28	2.700	4.700	1,74
Hex	43	7	9.600	34.200	3,56
DCM	182	29	17.400	80.300	4,61

6.3.11 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-6,7-difluor-2,3-dimethylchinoxalin] (PCPDTDFQ)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,04 (bs, 2H); 2,95 (bs, 6H); 2,11 (bs, 4H); 1,25 – 0,88 (m, 18H); 0,83 – 0,67 (m, 12H).

¹⁹F-NMR (376 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = -131,5.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 394, 647 (Schulter bei 614).

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 393, 625.

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 600 nm): λ_{max} [nm] = 702 (Schulter bei 780).

E_{HOMO} = -5,18 eV E_{LUMO} = -3,25 eV E_{gap} = 1,93 eV

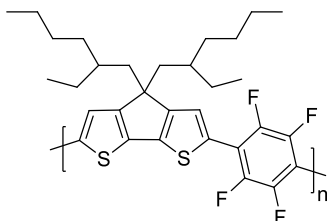
P099:

350 mg (0,99 mmol) 5,8-Dibrom-6,7-difluor-2,3-dimethylquinoxalin, 400 mg (0,99 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 206 mg (1,49 mmol) Kaliumcarbonat, 195 mg (1,99 mmol) Kaliumacetat, 42 mg (0,12 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 21 mg (0,08 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 16 h bei 100 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	258	43	11.900	22.400	1,88
CHCl ₃	120	20	24.000	66.600	2,78

6.3.12 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-2,3,5,6-tetrafluorbenzol] (PCPDTFB)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,62 (s, 2H); 2,08 (bs, 4H); 1,18 – 0,98 (m, 16H); 0,81 (bs, 8H); 0,72 (t, $^3J = 6,9$ Hz, 6H).

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (376 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = -140,81 [Signal für Homokupplung: -141,08].

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] = 517. [P037]

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 516 (Schulter bei 518). [P037]

PL (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm): λ_{max} [nm] = 554, 600. [P037]

PL (Film, $\lambda_{\text{ex}} = 470$ nm): λ_{max} [nm] = 627. [P037]

P018:

134 mg (0,89 mmol) 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol, 500 mg (0,89 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 247 mg (1,78 mmol) Kaliumcarbonat und 8 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Polymer isoliert werden.

P037:

134 mg (0,89 mmol) 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol, 500 mg (0,89 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 247 mg (1,78 mmol) Kaliumcarbonat, 44 mg (0,45 mmol) Kaliumacetat und 8 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl_3):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
Hex	196	40	14.800	50.200	3,39
DCM	79	16	17.600	73.800	4,19

P035:

229 mg (0,75 mmol) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol, 300 mg (0,75 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 206 mg (1,49 mmol) Kaliumcarbonat und 8 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	80	20	9.600	19.200	2,00
CHCl ₃	225	55	25.500	54.400	2,13

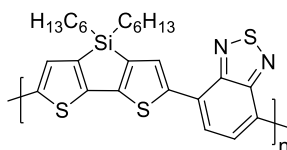
P031:

229 mg (0,75 mmol) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol, 300 mg (0,75 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 206 mg (1,49 mmol) Kaliumcarbonat, 22 mg (0,22 mmol) Kaliumacetat und 8 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	89	22	10.800	30.800	2,85
CHCl ₃	235	57	25.200	100.000	3,97

6.3.13 Poly[4,4-dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-*alt*-benzo- [*c*][1,2,5]thiadiazol] (PDTSBT)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,78 (bs); 7,27 (bs); 1,58 (bs); 1,24 (bs); 0,83 (bs).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 318, 507. [P057]

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 320, 524. [P057]

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 430 nm): λ_{max} [nm] = 671. [P057]

PL (Film, λ_{ex} = 430 nm): λ_{max} [nm] = 587. [P057]

E_{HOMO} = -5,55 eV E_{LUMO} = -3,47 eV E_{gap} = 2,08 eV [P057]

P047:

400 mg (1,36 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 493 mg (1,36 mmol) 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen, 282 mg (2,04 mmol) Kaliumcarbonat und 12 mg (0,05 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAC vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde kein Produkt isoliert.

P051:

300 mg (1,02 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 370 mg (1,02 mmol) 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen, 212 mg (1,53 mmol) Kaliumcarbonat, 100 mg (1,02 mmol) Kaliumacetat und 9 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	71	14	2.000	2.800	1,40
Hex	141	28	5.500	12.700	2,31

P056:

300 mg (1,02 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 370 mg (1,02 mmol) 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen, 423 mg (3,06 mmol) Kaliumcarbonat, 100 mg (1,02 mmol) Kaliumacetat und 10 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

Das gebildete Produkt war unlöslich in gängigen organischen Lösemitteln sowie siedendem Trichlorbenzol.

P057:

300 mg (1,02 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 370 mg (1,02 mmol) 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen, 423 mg (3,06 mmol) Kaliumcarbonat, 100 mg (1,02 mmol) Kaliumacetat und 10 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 4 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	303	60	16.500	22.900	1,39

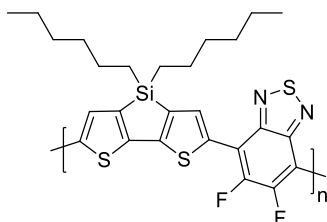
P060:

300 mg (1,02 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 370 mg (1,02 mmol) 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen, 423 mg (3,06 mmol) Kaliumcarbonat, 100 mg (1,02 mmol) Kaliumacetat und 10 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 8 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	22	4	2.900	5.100	1,76
DCM	200	39	7.500	17.800	2,37

6.3.14 Poly[4,4-dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-*alt*-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PDTSDFBT)



¹⁹F-NMR (376 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = -127,70.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 319, 505.

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 321, 513.

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 430 nm): λ_{max} [nm] = 682.

E_{HOMO} = -5,54 eV E_{LUMO} = -3,40 eV E_{gap} = 2,14 eV

P101:

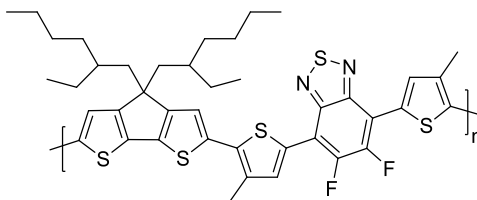
318 mg (0,97 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 350 mg (0,97 mmol) 4,4-Dihexyl-4*H*-silol[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen, 200 mg (1,45 mmol) Kaliumcarbonat, 189 mg (1,93 mmol) Kaliumacetat, 41 mg (0,12 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 20 mg (0,08 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 16 h bei 100 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht.

Der Hauptanteil des Polymers war selbst in siedendem TCB nicht mehr löslich.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	33	6	13.700	36.800	2,67

6.3.15 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-4,7-bis(4-methylthiophen-2-yl)-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol]



In diesem Fall wurde keine Charakterisierung vorgenommen, da es sich nachweislich um Oligonere handelt und kein Polymer isoliert werden konnte.

P023:

335 mg (0,64 mmol) 4,7-Bis(5-brom-4-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 258 mg (0,64 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 133 mg (0,96 mmol) Kaliumcarbonat und 6 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	166	34	1.700	2.100	1,24

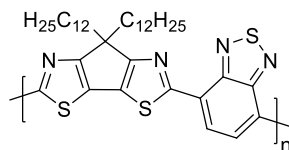
P038:

335 mg (0,92 mmol) 4,7-Bis(4-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 515 mg (0,92 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 191 mg (1,15 mmol) Kaliumcarbonat, 45 mg (0,46 mmol) Kaliumacetat und 10 mg (0,05 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	323	46	1.500	2.000	1,33
DCM	22	3	2.900	5.500	1,90

6.3.16 Poly[7,7-didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol)-*alt*-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTzBT)



UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm] = 409, 693 (Schultern bei 739 und 801). [P104]

UV/Vis (Film): λ_{\max} [nm] = 409, 708 (Schulter bei 797). [P104]

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 580 nm): λ_{\max} [nm] = 760, 888. [P104]

E_{HOMO} = -5,33 eV **E_{LUMO}** = -3,66 eV **E_{gap}** = 1,67 eV [P104]

P074:

256 mg (0,87 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 450 mg (0,87 mmol) 7,7-Didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol), 361 mg (2,61 mmol) Kaliumcarbonat, 85 mg (0,87 mmol) Kaliumacetat, 25 mg (0,07 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 9 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Polymer isoliert werden.

P076:

225 mg (0,76 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 396 mg (0,76 mmol) 7,7-Didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol), 264 mg (1,91 mmol) Kaliumcarbonat, 75 mg (0,76 mmol) Kaliumacetat und 8 mg (0,03 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 16 h bei 110 °C gerührt.

Es konnte kein Polymer isoliert werden.

P083:

300 mg (1,02 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 527 mg (1,02 mmol) 7,7-Didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol), 212 mg (1,53 mmol) Kaliumcarbonat, 100 mg (1,02 mmol) Kaliumacetat und 10 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)-dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 48 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Polymer isoliert werden.

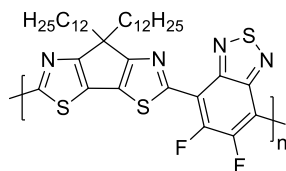
P104:

171 mg (0,58 mmol) 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 300 mg (0,58 mmol) 7,7-Didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol), 120 mg (0,87 mmol) Kaliumcarbonat, 114 mg (1,61 mmol) Kaliumacetat, 18 mg (0,05 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 9 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 10 h bei 100 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
DCM	29	8	5.700	14.100	2,47
CHCl ₃	144	38	13.900	52.900	3,81

6.3.17 Poly[7,7-didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol)-*alt*-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTzDFBT)



¹⁹F-NMR (376 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = -123,07.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 332, 382, 620 (Schulter bei 759).

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 394, 627.

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 550 nm): λ_{max} [nm] = 722.

E_{HOMO} = -5,70 eV E_{LUMO} = -3,90 eV E_{gap} = 1,80 eV

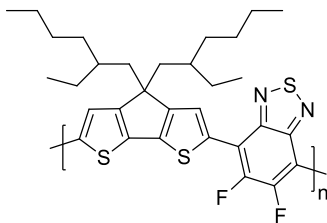
P102:

192 mg (0,58 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 300 mg (0,58 mmol) 7,7-Didodecyl-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol), 120 mg (0,87 mmol) Kaliumcarbonat, 114 mg (1,61 mmol) Kaliumacetat, 18 mg (0,05 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 9 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 10 h bei 100 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
Hex	41	*10	3.500	5.100	1,46
DCM	19	5	4.400	8.600	1,95

6.3.18 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTDFBT)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,30 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 2,16 (bs, 4H); 1,10 (bs, 16H); 0,93 (bs, 2H); 0,74 (m, 12H).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 159,8; 149,2; 141,6; 133,45; 126,3; 120,6; 112,2; 54,6; 43,7; 36,0; 34,8; 29,0; 27,9; 23,0; 14,1; 11,0.

¹⁹F-NMR (376 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = -129,09.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] = 403, 690 (Schulter bei 653). [P087]

UV/Vis (Film): λ_{max} [nm] = 407, 674 (Schulter bei 717). [P087]

PL (CHCl₃, λ_{ex} = 630 nm): λ_{max} [nm] = 748 (Schulter bei 810). [P087]

E_{HOMO} = -5,24 eV E_{LUMO} = -3,43 eV E_{gap} = 1,81 eV [P087]

P014:

250 mg (0,76 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 305 mg (0,76 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 157 mg (1,14 mmol) Kaliumcarbonat und 7 mg (0,03 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	169	39	1.400	1.900	1,36

P016:

250 mg (0,76 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 305 mg (0,76 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 157 mg (1,14 mmol) Kaliumcarbonat und 28 mg (0,03 mmol) H.-B.-Kat. werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

Es konnte kein Produkt isoliert werden.

P027:

250 mg (0,76 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 305 mg (0,76 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 157 mg (1,14 mmol) Kaliumcarbonat, 8 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat und 22 mg (0,23 mmol) Kaliumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	152	35	1.800	2.600	1,44

P030:

250 mg (0,76 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 305 mg (0,76 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 209 mg (1,51 mmol) Kaliumcarbonat, 37 mg (0,38 mmol) Kaliumacetat und 36 mg (0,04 mmol) H.-B.-Kat. werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Polymer isoliert werden.

P036:

250 mg (0,76 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 305 mg (0,76 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 209 mg (1,52 mmol) Kaliumcarbonat, 8,51 mg (0,04 mmol) Palladiumacetat, 27 mg (0,08 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 9 mg (0,38 mmol) Palladiumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Es konnte kein Produkt isoliert werden.

P044:

250 mg (0,76 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 305 mg (0,76 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 209 mg (1,52 mmol) Kaliumcarbonat, 17 mg (0,08 mmol) Palladiumacetat und 77 mg (0,76 mmol) Pivalinsäure werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 120 h bei 110 °C gerührt.

Es wurde kein Produkt isoliert.

P062:

300 mg (0,91 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 366 mg (0,91 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 377 mg (2,73 mmol) Kaliumcarbonat, 9 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) und 89 mg (0,91 mmol)

Kaliumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 5 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	180	26	1.400	1.800	1,29

P065:

300 mg (0,91 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 366 mg (0,91 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 377 mg (2,73 mmol) Kaliumcarbonat, 9 mg (0,04 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) und 89 mg (0,91 mmol) Kaliumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	222	43	2.700	4.200	1,56

P039:

200 mg (1,16 mmol) 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 651 mg (1,16 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 241 mg (1,74 mmol) Kaliumcarbonat, 26 mg (0,12 mmol) Palladiumacetat und 114 mg (1,16 mmol) Kaliumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Produkt isoliert werden.

P042:

154 mg (0,89 mmol) 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 500 mg (0,89 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 185 mg (1,34 mmol) Kaliumcarbonat, 20 mg (0,09 mmol) Palladiumacetat und 175 mg (1,78 mmol) Kaliumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 120 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Produkt isoliert werden.

P043:

200 mg (1,16 mmol) 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 651 mg (1,16 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 241 mg (1,74 mmol) Kalium-

carbonat, 26 mg (0,12 mmol) Palladiumacetat und 119 mg (1,16 mmol) Pivalinsäure werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte kein Produkt isoliert werden.

P063:

200 mg (1,16 mmol) 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 651 mg (1,16 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 29 mg (0,12 mmol) Di(*tert*-butyl)methylphosphintetrafluorborat, 401 mg (2,90 mmol) Kaliumcarbonat, 13 mg (0,06 mmol) Palladiumacetat und 34 mg (0,35 mmol) Kaliumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem DMAc vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	180	27	1.400	1.800	1,29

P067:

112 mg (0,65 mmol) 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 365 mg (0,65 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 225 mg (1,63 mmol) Kaliumcarbonat, 8 mg (0,03 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) und 19 mg (0,20 mmol) Kaliumacetat werden unter Argon in 10 ml trockenem Toluol vorgelegt und 24 h bei 110 °C gerührt.

Es konnte kein Produkt isoliert werden.

P075:

200 mg (1,18 mmol) 5,6-Difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 651 mg (1,18 mmol) 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 401 mg (2,90 mmol) Kaliumcarbonat, 15 mg (0,06 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 34 mg (0,35 mmol) Kaliumacetat und 41 mg (0,12 mmol) Tris(2-methoxyphenyl)phosphin werden unter Argon in 10 ml trockenem Toluol vorgelegt und 72 h bei 110 °C gerührt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde kein Produkt isoliert.

P087:

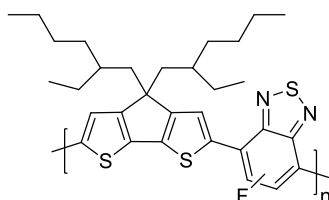
400 mg (1,24 mmol) 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 500 mg (1,24 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 257 mg (1,86 mmol) Kaliumcarbonat, 26 mg (0,10 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 274 mg (2,79 mmol)

Kaliumacetat und 53 mg (0,15 mmol) Tris(2-methoxyphenylphosphin) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF für 16 h bei 100 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht.

GPC (CHCl₃):

Fraktion	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
EA	120	17	1.900	2.500	1,32
Hex	86	12	4.800	6.200	1,29
DCM	87	12	8.000	11.300	1,41
CHCl ₃	126	18	10.200	15.200	1,49

6.3.19 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol]



P079:

350 mg (1,12 mmol) 4,7-Dibrom-5-fluorbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, 452 mg (1,12 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen, 388 mg (2,80 mmol) Kaliumcarbonat, 15 mg (0,06 mmol) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 110 mg (1,12 mmol) Kaliumacetat und 20 mg (0,06 mmol) Tris(2-methoxyphenylphosphin) werden unter Argon in 10 ml trockenem THF vorgelegt und 72 h unter Rückfluss erhitzt.

Es konnte kein Polymer isoliert werden.

7 Anhang

7.1 Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die finanzielle Unterstützung sowie die Möglichkeit zur Teilnahme an zahlreichen Konferenzen, insbesondere am Solar Future 2014 Meeting an der KAUST. Weiterhin möchte ich mich für die sehr interessante Thematik dieser Dissertation und den wissenschaftlichen Freiraum für das Einbringen von eigenen Ideen bedanken.

Ein ganz großes Dankeschön auch an *Dr. Michael Sommer* vom Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit.

Dr. Michael Forster, M.Sc. Kim-Julia Kass und *Dr. Horst Meierling* danke ich für die Übernahme der Korrektur dieser Arbeit. Ferner ein ganz großer Dank an Michael für zahlreiche, interessante Fachgespräche und das Verbreiten von extrem guter Laune.

Bei *Dr. Sybille Allard* möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken am LAMP-Projekt mitzuwirken sowie die Hilfe beim Einreichen von Publikationen.

Bei *M.Sc. Kim-Julia Kass* möchte ich mich ferner für das Bereitstellen der Moleküle MBT-Br₂ sowie DTBT-Br₂ bedanken. Die Synthese der Moleküle Q-Br₂ und DFQ-Br₂ erfolgte durch *M.Sc. Eduard Preis*. Merci bien.

Dipl.-Chem. Mario Kraft, Dipl.-Chem. Christian Widdling sowie zu guter Letzt auch *M.Sc. Kim-Julia Kass* danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Laboralltag sowie die allseits gute Laune, die von Zeit zu Zeit sogar mit feuchten Augen endete. *Mario* sei zudem für die netten Abende bei Konferenzen gedankt, an denen wir gemeinsam teilgenommen haben. Es war mir immer eine Freude und wird ganz bestimmt nicht in Vergessenheit geraten.

M.Sc. Eduard Preis danke ich für zahlreiche, fachliche Diskussionen bei dem Einen oder Anderen Kaffee sowie für Tipps und Tricks aus seiner langjährigen Laborerfahrung, die mir oft den Laboralltag vereinfacht haben.

Sylwia Adamczyk und *Anke Helfer* möchte ich für die „hausinterne“ Analytik der GPC-Proben und AC-2-Mesungen sowie die Reinigung an der präparativen HPLC danken. Weiterhin

möchte ich *Anke* für die schnelle Organization und Beschaffung zahlreicher Chemikalien sowie aller für den Laboralltag benötigten Ersatzteile danken.

Frau *Kerstin Müller* danke ich die unkomplizierte und immer termingerechte Verlängerung der Arbeitsverträge sowie die gute Laune.

Dr. Kirill Zilberberg aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. T. Riedl* am Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente der Bergischen Universität Wuppertal danke ich für die Fabrikation und Messung der invertierten, organischen Solarzellen.

Ich möchte mich auch bei dem restlichen Arbeitskreis ganz herzlich bedanken. Es war wirklich eine schöne Zeit mit netten Menschen und guter Laune, auch wenn ich ab und an mal schimpfen musste. ☺

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn *Andreas Siebert*. Herrn *Jürgen Dönecke* danke ich für die GC-MS-Analysen.

Der größte Dank gilt natürlich *meinen Eltern*, die mich immer unterstützt und, wenn nötig, auch mal ein motivierendes Wort gesprochen haben. Danke für Alles. IHR SEID DIE BESTEN!!!

7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemein

A	Akzeptor
Äquiv.	Äquivalent
Bu	Butyl
BHJ	bulk hetero junction
bzw.	beziehungsweise
CMD	concerted metalation deprotonation
D	Donor
DAP	Direkt-Arylierungs-Polykondensation
g	Gramm
ges.	gesättigt
h	Stunden
halbkonz.	halbkonzentriert
(Het)Ar	(Hetero)Aromat
konz.	konzentriert

Lsg.	Lösung
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
min	Minuten
MW	Mikrowelle
NMR	nuclear magnetic resonanz
o.g.	oben genannt
OFET	organic field effect transistor
OLED	organic light emitting diode
OPV	organic photovoltaic
org.	organisch
OSC	organic solar cell
PCE	power conversion efficiency
PL	Photolumineszenz
RT	Raumtemperatur
<i>tert</i>	tertiär
u.a.	unter anderem
UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich
wäss.	wässrig

Verbindungen

1-AdCOOH	1-Adamantancarbonsäure
BDT	Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen
BiPy	2,2'-Dipyridyl
BSe	Benzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol
BSe-Br ₂	4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol
BT	Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
BT-Br ₂	4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
BTMA-Br ₃	Benzyltrimethylammoniumtribromid
Cbz-Br ₂	2,7-Dibrom-9-(1-octylnonyl)-9 <i>H</i> -carbazol
CPDT	Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen
CPDT-Br ₂	2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]- dithiophen
DCM	Dichlormethan

DFBSe-Br ₂	4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol
DFBT	5,6-Difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
DFBT-Br ₂	4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
DFQ	6,7-Difluor-2,3-dimethylchinoxalin
DFQ-Br ₂	5,8-Dibrom-6,7-difluor-2,3-dimethylchinoxalin
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTBT	Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2- <i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
DTBT-Br ₂	5,8-Dibromdithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2- <i>c</i>][1,2,5]- thiadiazol
DTG	Dithienogermol
DTS	Dithienosilol
EDOT	3,4-Ethylendioxythiophen
FB	1,2,4,5-Tetrafluorbenzol
FB-Br ₂	1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol
FBT-Br ₂	4,7-Dibrom-5-fluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
H.-B.-Kat.	Hermann-Beller-Katalysator
Hex	Hexan
KOAc	Kaliumacetat
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MBT	5,6-Dimethylbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
MBT-Br ₂	4,7-Dibrom-5,6-dimethylbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
MCPDT	4,4-Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
PBDTBS _e	Poly[4,8-dioctyldodecyloxybenzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> - benzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol]
PBDTDFBSe	Poly[4,8-dioctyldodecyloxybenzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> - 5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol]
PCy ₃	Tricyclohexylphosphin
PCPDTBT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]- dithiophen- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]

PCPDTDFBSe	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]selenadiazol]
PCPDTDFBT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]
PCPDTMBT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen- <i>alt</i> -5,6-dimethylbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]
PCPDTTBTT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol]
PCPDTDFQ	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -6,7-difluor-2,3-dimethylchinoxalin]
PCPDTQ	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -2,3-dimethylchinoxalin]
PD	Polydispersität
PDI	Polydispersitätsindex
PDTSBT	Poly[4,4-dihexyl-4 <i>H</i> -silol[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol]
PDTSDFBT	Poly[4,4-dihexyl-4 <i>H</i> -silol[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]- <i>alt</i> -5,6-difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]
Pd ₂ dba ₃	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)
Pd(OAc) ₂	Palladium(II)acetat
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
Ph	Phenyl
PhNSO	<i>N</i> -Thionylanilin
PivOH	Pivalinsäure
PMCPDTBT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]
PCPDTDFBT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -5,6difluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]
PCPDTFBT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -5-fluorbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]
PMCPDTMBT	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -5,6-dimethylbenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol]
P ^t Bu ₃	Tri- <i>tert</i> -butylphosphin
Q	2,3-Dimethylchinoxalin

Q-Br ₂	5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin
SPhos	2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBTT-Br ₂	4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
TBBT-hex	4,7-Bis(4-hexyl-2-thienyl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TDFBTT	5,6-Difluor-4,7-bis(4-methylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]- thiadiazol
TDFBTT-Br ₂	4,7-Bis(5-brom-4-methylthiophen-2-yl)-5,6-difluorbenzo- [<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
TFA	Trifluoressigsäure
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
TIPSCl	Chlortriisopropylsilan
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TPD	Thienopyrrolodion

7.3 Literaturverzeichnis

1. Nieder, T., "Erneuerbare Energien im Jahr 2014", Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, **27.02.2015**.
2. Fraunhofer ISE, "Solarzelle mit 46% Wirkungsgrad - neuer Weltrekord", Freiburg, **01.12.2014**.
3. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., "Conjugated polymer-based organic solar cells" *Chem. Rev.* **2007**, *4*, 1324–1338.
4. Miyaura, N.; Suzuki, A., "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds" *Chem. Rev.* **1995**, *7*, 2457–2483.
5. Schlüter, A. D., "The tenth anniversary of Suzuki polycondensation (SPC)" *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *10*, 1533–1556.
6. Stille, J. K., "The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles[New Synthetic Methods(58)]" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *6*, 508–524.
7. Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L., "Stille polycondensation for synthesis of functional materials" *Chem. Rev.* **2011**, *3*, 1493–1528.

8. Goodson, F. E.; Wallow, T. I.; Novak, B. M., "Mechanistic Studies on the Aryl–Aryl Interchange Reaction of ArPdL 2 I (L = Triarylphosphine) Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *51*, 12441–12453.
9. Park, J. K.; Jo, J.; Seo, J. H.; Moon, J. S.; Park, Y. D.; Lee, K.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., "End-capping effect of a narrow bandgap conjugated polymer on bulk heterojunction solar cells" *Adv. Mater.* **2011**, *21*, 2430–2435.
10. Kettle, J.; Horie, M.; Majewski, L. A.; Saunders, B. R.; Tuladhar, S.; Nelson, J.; Turner, M. L., "Optimisation of PCPDTBT solar cells using polymer synthesis with Suzuki coupling" *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2011**, *8*, 2186–2193.
11. Rudenko, A. E.; Wiley, C. A.; Tannaci, J. F.; Thompson, B. C., "Optimization of direct arylation polymerization conditions for the synthesis of poly(3-hexylthiophene)" *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *12*, 2660–2668.
12. Campeau, L.-C.; Parisien, M.; Jean, A.; Fagnou, K., "Catalytic direct arylation with aryl chlorides, bromides, and iodides: intramolecular studies leading to new intermolecular reactions" *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *2*, 581–590.
13. Lafrance, M.; Fagnou, K., "Palladium-catalyzed benzene arylation: incorporation of catalytic pivalic acid as a proton shuttle and a key element in catalyst design" *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *51*, 16496–16497.
14. Tan, Y.; Hartwig, J. F., "Assessment of the intermediacy of arylpalladium carboxylate complexes in the direct arylation of benzene: evidence for C-H bond cleavage by "ligandless" species" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *10*, 3308–3311.
15. González, J. J.; García, N.; Gómez-Lor, B.; Echavarren, A. M., "Synthesis of Spiro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Intramolecular Palladium-Catalyzed Arylation" *J. Org. Chem.* **1997**, *5*, 1286–1291.
16. Gorelsky, S. I., "Reactivity and Regioselectivity of Palladium-Catalyzed Direct Arylation in Noncooperative and Cooperative Processes" *Organometallics* **2012**, *13*, 4631–4634.
17. Tan, Y.; Barrios-Landeros, F.; Hartwig, J. F., "Mechanistic studies on direct arylation of pyridine N-oxide: evidence for cooperative catalysis between two distinct palladium centers" *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *8*, 3683–3686.
18. Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K., "Analysis of the palladium-catalyzed (aromatic)C-H bond metalation-deprotonation mechanism spanning the entire spectrum of arenes" *J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 658–668.
19. Pozgan, F.; Roger, J.; Doucet, H., "Ligand-free palladium-catalysed direct arylation of heteroaromatics using low catalyst loadings" *ChemSusChem* **2008**, *5*, 404–407.
20. Roger, J.; Požgan, F.; Doucet, H., "Ligand-less palladium-catalyzed direct 5-arylation of thiophenes at low catalyst loadings" *Green Chem.* **2009**, *3*, 425–432.
21. Sévignon, M.; Papillon, J.; Schulz, E.; Lemaire, M., "New synthetic method for the polymerization of alkylthiophenes" *Tetrahedron Lett.* **1999**, *32*, 5873–5876.

22. Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F., "Palladium-catalyzed dehydrohalogenative polycondensation of 2-bromo-3-hexylthiophene: an efficient approach to head-to-tail poly(3-hexylthiophene)" *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *33*, 11420–11421.
23. Wang, Q.; Wakioka, M.; Ozawa, F., "Synthesis of end-capped regioregular poly(3-hexylthiophene)s via direct arylation" *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *14*, 1203–1207.
24. Lu, W.; Kuwabara, J.; Kanbara, T., "Polycondensation of Dibromofluorene Analogues with Tetrafluorobenzene via Direct Arylation" *Macromolecules* **2011**, *6*, 1252–1255.
25. Lu, W.; Kuwabara, J.; Iijima, T.; Higashimura, H.; Hayashi, H.; Kanbara, T., "Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Fluorinated Arylene Units via Direct Arylation: Efficient Synthetic Method of Materials for OLEDs" *Macromolecules* **2012**, *10*, 4128–4133.
26. Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T., "Synthesis of Thiophene- and Bithiophene-Based Alternating Copolymers via Pd-Catalyzed Direct C–H Arylation" *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67–70.
27. Iizuka, E.; Wakioka, M.; Ozawa, F., "Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Synthesis of Donor–Acceptor Polymers with Dithienosilole (DTS) and Thienopyrroledione (TPD) Units" *Macromolecules* **2015**, *9*, 2989–2993.
28. Berrouard, P.; Dufresne, S.; Pron, A.; Veilleux, J.; Leclerc, M., "Low-cost synthesis and physical characterization of thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based polymers" *J. Org. Chem.* **2012**, *18*, 8167–8173.
29. Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M., "Synthesis of 5-alkyl[3,4-c]thienopyrrole-4,6-dione-based polymers by direct heteroarylation" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *9*, 2068–2071.
30. Zhao, H.; Liu, C.-Y.; Luo, S.-C.; Zhu, B.; Wang, T.-H.; Hsu, H.-F.; Yu, H.-h., "Facile Syntheses of Dioxythiophene-Based Conjugated Polymers by Direct C–H Arylation" *Macromolecules* **2012**, *19*, 7783–7790.
31. Yamazaki, K.; Kuwabara, J.; Kanbara, T., "Detailed optimization of polycondensation reaction via direct C–H arylation of ethylenedioxythiophene" *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *1*, 69–73.
32. Choi, S. J.; Kuwabara, J.; Kanbara, T., "Microwave-Assisted Polycondensation via Direct Arylation of 3,4-Ethylenedioxythiophene with 9,9-Dioctyl-2,7-dibromofluorene" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *8*, 878–882.
33. Liu, D.-P.; Chen, Q.; Zhao, Y.-C.; Zhang, L.-M.; Qi, A.-D.; Han, B.-H., "Fluorinated Porous Organic Polymers via Direct C–H Arylation Polycondensation" *ACS Macro Lett.* **2013**, *6*, 522–526.
34. Lombeck, F.; Matsidik, R.; Komber, H.; Sommer, M., "Simple synthesis of P(Cbz-alt-TBT) and PCDTBT by combining direct arylation with suzuki polycondensation of heteroaryl chlorides" *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *2*, 231–237.

35. Lombeck, F.; Komber, H.; Gorelsky, S. I.; Sommer, M., "Identifying Homocouplings as Critical Side Reactions in Direct Arylation Polycondensation" *ACS Macro Lett.* **2014**, *8*, 819–823.
36. Matsidik, R.; Martin, J.; Schmidt, S.; Obermayer, J.; Lombeck, F.; Nübling, F.; Komber, H.; Fazzi, D.; Sommer, M., "C–H arylation of unsubstituted furan and thiophene with acceptor bromides: access to donor–acceptor–donor-type building blocks for organic electronics" *J. Org. Chem.* **2015**, *2*, 980–987.
37. Kowalski, S.; Allard, S.; Zilberberg, K.; Riedl, T.; Scherf, U., "Direct arylation polycondensation as simplified alternative for the synthesis of conjugated (co)polymers" *Progress in Polymer Science* **2013**, *12*, 1805–1814.
38. Wang, S.; Kappl, M.; Liebewirth, I.; Müller, M.; Kirchhoff, K.; Pisula, W.; Müllen, K., "Organic field-effect transistors based on highly ordered single polymer fibers" *Adv. Mater.* **2012**, *3*, 417–420.
39. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., "Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols" *Nat. Mater.* **2007**, *7*, 497–500.
40. Jeltsch, K. F.; Schädel, M.; Bonekamp, J.-B.; Niyamakom, P.; Rauscher, F.; Lademann, Hans W. A.; Dumsch, I.; Allard, S.; Scherf, U.; Meerholz, K., "Efficiency Enhanced Hybrid Solar Cells Using a Blend of Quantum Dots and Nanorods" *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *2*, 397–404.
41. Celik, D.; Krueger, M.; Veit, C.; Schleiermacher, H. F.; Zimmermann, B.; Allard, S.; Dumsch, I.; Scherf, U.; Rauscher, F.; Niyamakom, P., "Performance enhancement of CdSe nanorod-polymer based hybrid solar cells utilizing a novel combination of post-synthetic nanoparticle surface treatments" *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2012**, 433–440.
42. Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C., "High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer" *Adv. Mater.* **2006**, *21*, 2884–2889.
43. Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K., "Field-effect transistors based on a benzothiadiazole-cyclopentadithiophene copolymer" *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *12*, 3472–3473.
44. Asawapirom, U., Dissertation, "Flüssigkristalline Polymere und Copolymere auf Thiophenbasis Bergische Universität Wuppertal", Wuppertal, **2003**.
45. Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R., "Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles" *J. Heterocyclic Chem.* **1970**, *3*, 629–633.
46. Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U., "Synthesis of Poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-*alt*-2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT) in a Direct Arylation Scheme" *ACS Macro Lett.* **2012**, *4*, 465–468.
47. Baghbanzadeh, M.; Pilger, C.; Kappe, C. O., "Palladium-catalyzed direct arylation of heteroaromatic compounds: improved conditions utilizing controlled microwave heating" *J. Org. Chem.* **2011**, *19*, 8138–8142.

48. Kuwabara, J.; Yamazaki, K.; Yamagata, T.; Tsuchida, W.; Kanbara, T., "The effect of a solvent on direct arylation polycondensation of substituted thiophenes" *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 891–895.
49. Roger, J.; Požgan, F.; Doucet, H., "Ligand-less palladium-catalyzed direct 5-arylation of thiophenes at low catalyst loadings" *Green Chem.* **2009**, *3*, 425–432.
50. Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Reisinger, C.-P.; Riermeier, T. H.; Öfele, K.; Beller, M., "Palladacycles: Efficient New Catalysts for the Heck Vinylation of Aryl Halides" *Chem. Eur. J.* **1997**, *8*, 1357–1364.
51. Pozgan, F.; Roger, J.; Doucet, H., "Ligand-free palladium-catalysed direct arylation of heteroaromatics using low catalyst loadings" *ChemSusChem* **2008**, *5*, 404–407.
52. Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F., "A Highly Efficient Catalytic System for Polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via Direct Arylation" *Macromolecules* **2013**, *2*, 370–374.
53. Wakioka, M.; Ichihara, N.; Kitano, Y.; Ozawa, F., "A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4- c]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization" *Macromolecules* **2014**, *2*, 626–631.
54. Asawapirom, U.; Scherf, U., "Dialkylcyclopentadithiophene Polymers and Copolymers" *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *10*, 746–749.
55. Okamoto, K.; Housekeeper, J. B.; Michael, F. E.; Luscombe, C. K., "Thiophene based hyperbranched polymers with tunable branching using direct arylation methods" *Polym. Chem.* **2013**, *12*, 3499–3506.
56. Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U., "Scope and Limitations of a Direct Arylation Polycondensation Scheme in the Synthesis of PCPDTBT-Type Copolymers" *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *36*, 1061–1068.
57. Gronowitz, S.; Moses, P.; Hörnfeldt, A.-B.; Hakansson, R., "Substituted interactions in thiophenes" *Arkiv För Kemi* **1961**, 165–177.
58. Izawa; Sugioka, Kuraray, Japan, JP 2012-116804, **2012**.
59. Ueno, H.; Kawai, M.; Shimokawa, H.; Hirota, M.; Ohmi, M.; Sudo, R.; Ohta, A.; Arano, Y.; Hattori, K.; Ohmi, T.; Kato, N.; Kojima, M.; Ueno, Y.; Yamamoto, M.; Moriguchi, Y.; Eda, H.; Masubuchi, K., "Synthesis and structure-activity relationships of oxamyl dipeptide caspase inhibitors developed for the treatment of liver disease" *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *1*, 199–202.
60. Ruiz Delgado, Mari Carmen; Hernández, V.; López Navarrete, Juan T.; Tanaka, S.; Yamashita, Y., "Combined Spectroscopic and Theoretical Study of Narrow Band Gap Heterocyclic Co-oligomers Containing Alternating Aromatic Donor and o -Quinoid Acceptor Units" *J. Phys. Chem. B* **2004**, *8*, 2516–2526.
61. Perzon, E.; Zhang, F.; Andersson, M.; Mammo, W.; Inganäs, O.; Andersson, M. R., "A Conjugated Polymer for Near Infrared Optoelectronic Applications" *Adv. Mater.* **2007**, *20*, 3308–3311.

62. Wang, E.; Wang, M.; Wang, L.; Duan, C.; Zhang, J.; Cai, W.; He, C.; Wu, H.; Cao, Y., "Donor Polymers Containing Benzothiadiazole and Four Thiophene Rings in Their Repeating Units with Improved Photovoltaic Performance" *Macromolecules* **2009**, *13*, 4410–4415.
63. Lee, J. Y.; Song, K. W.; Ku, J. R.; Sung, T. H.; Moon, D. K., "Development of DA-type polymers with phthalimide derivatives as electron withdrawing units and a promising strategy for the enhancement of photovoltaic properties" *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2011**, *12*, 3377–3384.
64. Perzon, E.; Wang, X.; Admassie, S.; Inganäs, O.; Andersson, M. R., "An alternating low band-gap polyfluorene for optoelectronic devices" *Polymer* **2006**, *12*, 4261–4268.
65. Arroyave, F. A.; Richard, C. A.; Reynolds, J. R., "Efficient synthesis of benzo[1,2-b:6,5-b']dithiophene-4,5-dione (BDTD) and its chemical transformations into precursors for π -conjugated materials" *Org. Lett.* **2012**, *24*, 6138–6141.
66. Mei, C.-Y.; Liang, L.; Zhao, F.-G.; Wang, J.-T.; Yu, L.-F.; Li, Y.-X.; Li, W.-S., "A Family of Donor–Acceptor Photovoltaic Polymers with Fused 4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole Units: Effect of Structural Fusion and Side Chains" *Macromolecules* **2013**, *19*, 7920–7931.
67. Zhou, H.; Yang, L.; You, W., "Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells" *Macromolecules* **2012**, *2*, 607–632.
68. Coropceanu, V.; Kwon, O.; Wex, B.; Kaafarani, B. R.; Gruhn, N. E.; Durivage, J. C.; Neckers, D. C.; Brédas, J.-L., "Vibronic coupling in organic semiconductors: the case of fused polycyclic benzene-thiophene structures" *Chemistry* **2006**, *7*, 2073–2080.
69. Yang, R.; Tian, R.; Hou, Q.; Yang, W.; Cao, Y., "Synthesis and Optical and Electroluminescent Properties of Novel Conjugated Copolymers Derived from Fluorene and Benzoselenadiazole" *Macromolecules* **2003**, *20*, 7453–7460.
70. Huang, F.; Hou, L.; Shen, H.; Yang, R.; Hou, Q.; Cao, Y., "Synthesis and optical and electroluminescent properties of novel conjugated polyelectrolytes and their neutral precursors derived from fluorene and benzoselenadiazole" *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *8*, 2521–2532.
71. MacNeill, C. M.; Coffin, R. C.; Carroll, D. L.; Levi-Polyachenko, N. H., "Low band gap donor-acceptor conjugated polymer nanoparticles and their NIR-mediated thermal ablation of cancer cells" *Macromol. Biosci.* **2013**, *1*, 28–34.
72. Yilmaz, S., Dissertation, "Alternierende Donor/Akzeptor-Low-Bandgap-Copolymere: Darstellung und Anwendungen Bergische Universität Wuppertal", Wuppertal, **2011**.
73. Hou, J.; Chen, T. L.; Zhang, S.; Yang, Y., "Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-2,1,3-benzoselenadiazole-4,7-diyl], a New Low Band Gap Polymer in Polymer Solar Cells" *J. Phys. Chem. C* **2009**, *4*, 1601–1605.
74. Kulkarni, A. P.; Zhu, Y.; Jenekhe, S. A., "Quinoxaline-Containing Polyfluorenes: Synthesis, Photophysics, and Stable Blue Electroluminescence" *Macromolecules* **2005**, *5*, 1553–1563.

75. Kenning, D. D.; Mitchell, K. A.; Calhoun, T. R.; Funfar, M. R.; Sattler, D. J.; Rasmussen, S. C., "Thieno[3,4- b]pyrazines: Synthesis, Structure, and Reactivity" *J. Org. Chem.* **2002**, *25*, 9073–9076.
76. Do, H.-Q.; Daugulis, O., "Copper-catalyzed arylation and alkenylation of polyfluoroarene C-H bonds" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *4*, 1128–1129.
77. Fan, S.; Yang, J.; Zhang, X., "Pd-catalyzed direct cross-coupling of electron-deficient polyfluoroarenes with heteroaromatic tosylates" *Org. Lett.* **2011**, *16*, 4374–4377.
78. Lafrance, M.; Rowley, C. N.; Woo, T. K.; Fagnou, K., "Catalytic intermolecular direct arylation of perfluorobenzenes" *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *27*, 8754–8756.
79. Crouch, D. J.; Skabara, P. J.; Lohr, J. E.; McDouall, Joseph J. W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Sparrowe, D.; Shkunov, M.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B., "Thiophene and Selenophene Copolymers Incorporating Fluorinated Phenylene Units in the Main Chain: Synthesis, Characterization, and Application in Organic Field-Effect Transistors" *Chem. Mater.* **2005**, *26*, 6567–6578.
80. Zhou, H.; Yang, L.; You, W., "Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells" *Macromolecules* **2012**, *2*, 607–632.
81. Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y., "Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *48*, 16144–16145.
82. Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Morana, M.; Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Brabec, C., "Panchromatic Conjugated Polymers Containing Alternating Donor/Acceptor Units for Photovoltaic Applications" *Macromolecules* **2007**, *6*, 1981–1986.
83. Medlej, H.; Awada, H.; Abbas, M.; Wantz, G.; Bousquet, A.; Grelet, E.; Hariri, K.; Hamieh, T.; Hiorns, R. C.; Dagron-Lartigau, C., "Effect of spacer insertion in a commonly used dithienosilole/benzothiadiazole-based low band gap copolymer for polymer solar cells" *Eur. Polym. J.* **2013**, *12*, 4176–4188.
84. Cui, C.; Fan, X.; Zhang, M.; Zhang, J.; Min, J.; Li, Y., "A D-A copolymer of dithienosilole and a new acceptor unit of naphtho[2,3-c]thiophene-4,9-dione for efficient polymer solar cells" *Chem. Commun.* **2011**, *40*, 11345–11347.
85. Kudla, C. J.; Dolfen, D.; Schottler, K. J.; Koenen, J.-M.; Breusov, D.; Allard, S.; Scherf, U., "Cyclopentadithiazole-Based Monomers and Alternating Copolymers" *Macromolecules* **2010**, *18*, 7864–7867.
86. Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J., "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells" *Adv. Mater.* **2009**, *13*, 1323–1338.
87. Ie, Y.; Nitani, M.; Karakawa, M.; Tada, H.; Aso, Y., "Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole Derivatives" *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *6*, 907–913.
88. Stangeland, E. L.; Sammakia, T., "Use of thiazoles in the halogen dance reaction: application to the total synthesis of WS75624 B" *J. Org. Chem.* **2004**, *7*, 2381–2385.

89. Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Morana, M.; Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Brabec, C., "Panchromatic Conjugated Polymers Containing Alternating Donor/Acceptor Units for Photovoltaic Applications" *Macromolecules* **2007**, *6*, 1981–1986.
90. Zhang, Y.; Zou, J.; Cheuh, C.-C.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y., "Significant Improved Performance of Photovoltaic Cells Made from a Partially Fluorinated Cyclopentadithiophene/Benzothiadiazole Conjugated Polymer" *Macromolecules* **2012**, *13*, 5427–5435.
91. Albrecht, S.; Janietz, S.; Schindler, W.; Frisch, J.; Kurpiers, J.; Kniepert, J.; Inal, S.; Pingel, P.; Fostiropoulos, K.; Koch, N.; Neher, D., "Fluorinated copolymer PCPDTBT with enhanced open-circuit voltage and reduced recombination for highly efficient polymer solar cells" *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *36*, 14932–14944.
92. Lv, H.; Zhao, X.; Li, Z.; Yang, D.; Wang, Z.; Yang, X., "Fluorinated low band gap copolymer based on dithienosilole–benzothiadiazole for high-performance photovoltaic device" *Polym. Chem.* **2014**, *21*, 6279–6286.
93. Gu, C.; Xiao, M.; Bao, X.; Han, L.; Zhu, D.; Wang, N.; Wen, S.; Zhu, W.; Yang, R., "Design, synthesis and photovoltaic properties of two π -bridged cyclopentadithiophene-based polymers" *Polym. Chem.* **2014**, *22*, 6551–6557.
94. Zhang, Y.; Chien, S.-C.; Chen, K.-S.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Davies, J. A.; Chen, F.-C.; Jen, A. K.-Y., "Increased open circuit voltage in fluorinated benzothiadiazole-based alternating conjugated polymers" *Chem. Commun.* **2011**, *39*, 11026–11028.
95. Li, Z.; Lu, J.; Tse, S.-C.; Zhou, J.; Du, X.; Tao, Y.; Ding, J., "Synthesis and applications of difluorobenzothiadiazole based conjugated polymers for organic photovoltaics" *J. Mater. Chem.* **2011**, *9*, 3226.
96. Kuramochi, M.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Kanbara, T., "Direct Arylation Polycondensation of Bithiazole Derivatives with Various Acceptors" *Macromolecules* **2014**, *21*, 7378–7385.
97. Pouliot, J.-R.; Mercier, L. G.; Caron, S.; Leclerc, M., "Accessing New DPP-Based Copolymers by Direct Heteroarylation Polymerization" *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *4*, 453–457.
98. Liégault, B.; Lapointe, D.; Caron, L.; Vlassova, A.; Fagnou, K., "Establishment of broadly applicable reaction conditions for the palladium-catalyzed direct arylation of heteroatom-containing aromatic compounds" *J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 1826–1834.
99. Zhang, X.; Gao, Y.; Li, S.; Shi, X.; Geng, Y.; Wang, F., "Synthesis of poly(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole- alt -9,9-dioctyl-fluorene) via direct arylation polycondensation" *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2014**, *16*, 2367–2374.
100. Liu, X.; Sun, Y.; Hsu, Ben B Y; Lorbach, A.; Qi, L.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., "Design and properties of intermediate-sized narrow band-gap conjugated molecules relevant to solution-processed organic solar cells" *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *15*, 5697–5708.

101. Sharif, M.; Zeeshan, M.; Reimann, S.; Villinger, A.; Langer, P., "One-pot synthesis of fluorinated terphenyls by site-selective Suzuki–Miyaura reactions of 1,4-dibromo-2-fluorobenzene" *Tetrahedron Lett.* **2010**, *21*, 2810–2812.
102. Padhy, H.; Huang, J.-H.; Sahu, D.; Patra, D.; Kekuda, D.; Chu, C.-W.; Lin, H.-C., "Synthesis and applications of low-bandgap conjugated polymers containing phenothiazine donor and various benzodiazole acceptors for polymer solar cells" *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *21*, 4823–4834.
103. Kuwabara, J.; Yasuda, T.; Choi, S. J.; Lu, W.; Yamazaki, K.; Kagaya, S.; Han, L.; Kanbara, T., "Direct Arylation Polycondensation: A Promising Method for the Synthesis of Highly Pure, High-Molecular-Weight Conjugated Polymers Needed for Improving the Performance of Organic Photovoltaics" *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *21*, 3226–3233.
104. Li, Y.; Zou, J.; Yip, H.-L.; Li, C.-Z.; Zhang, Y.; Chueh, C.-C.; Intemann, J.; Xu, Y.; Liang, P.-W.; Chen, Y.; Jen, A. K.-Y., "Side-Chain Effect on Cyclopentadithiophene/Fluorobenzothiadiazole-Based Low Band Gap Polymers and Their Applications for Polymer Solar Cells" *Macromolecules* **2013**, *14*, 5497–5503.
105. Aygül, U.; Batchelor, D.; Dettinger, U.; Yilmaz, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T., "Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS" *J. Phys. Chem. C* **2012**, *7*, 4870–4874.
106. Shin, S. A.; Kim, J.-H.; Park, J. B.; Kang, I.-N.; Park, M.-J.; Hwang, D.-H., "Synthesis and Photovoltaic Properties of a New Low-Bandgap Polymer Consisting of Benzodithiophene and Fluorinated Benzoselenadiazole Units" *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *16*, 1780–1788.
107. Chen, Y.-T.; Huang, T.-W.; Wang, C.-L.; Hsu, C.-S., "Influences of the backbone randomness on the properties, morphology and performances of the fluorinated benzoselenadiazole–benzothiadiazole based random copolymers" *Polym. Chem.* **2015**, *19*, 3728–3736.
108. Bird, C. W.; Cheeseman, G. W. H.; Sarsfield, A. A., "2,1,3-Benzoselenadiazoles as intermediates in o-phenylenediamine synthesis" *J. Chem. Soc.* **1963**, 4767–4770.
109. Breusov, D., Dissertation, "Konjugierte Donor-Akzeptor-Oligomere und –Polymere Bergische Universität Wuppertal", Wuppertal, **2011**.
110. Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C., "Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells" *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 374–380.
111. Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J., "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency" *Adv. Mater.* **2006**, *6*, 789–794.
112. Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C.; Blom, Paul W. M.; Boer, B. de, "Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years)" *Polym. Rev.* **2008**, *3*, 531–582.
113. Moliton, A.; Nunzi, J.-M., "How to model the behaviour of organic photovoltaic cells" *Polym. Int.* **2006**, *6*, 583–600.

114. Roncali, J., "Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems" *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173–206.
115. Brabec, C. J.; Dyakonov, V.; Scherf, U., "Organic photovoltaics : Materials, device physics, and manufacturing technologies", ISBN-3527623191, Wiley-VCH", Weinheim **2008**.
116. Schmidt, H.; Zilberberg, K.; Schmale, S.; Flügge, H.; Riedl, T.; Kowalsky, W., "Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers" *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 24, 243305.
117. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., "Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols" *Nat. Mater.* **2007**, 7, 497–500.
118. Rogers, J. T.; Schmidt, K.; Toney, M. F.; Kramer, E. J.; Bazan, G. C., "Structural order in bulk heterojunction films prepared with solvent additives" *Adv. Mater.* **2011**, 20, 2284–2288.
119. Gorelsky, S. I., "Tuning the Regioselectivity of Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Azoles by Metal Coordination" *Organometallics* **2012**, 3, 794–797.
120. Amb, C. M.; Chen, S.; Graham, K. R.; Subbiah, J.; Small, C. E.; So, F.; Reynolds, J. R., "Dithienogermole as a fused electron donor in bulk heterojunction solar cells" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 26, 10062–10065.
121. Rudenko, A. E.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C., "Random Poly(3-hexylthiophene-co -3-cyanothiophene) Copolymers via Direct Arylation Polymerization (DARp) for Organic Solar Cells with High Open-Circuit Voltage" *ACS Macro Lett.* **2014**, 4, 387–392.
122. Zhou, H.; Yang, L.; Price, S. C.; Knight, K. J.; You, W., "Enhanced photovoltaic performance of low-bandgap polymers with deep LUMO levels" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 43, 7992–7995.

7.4 Publikationen

1. Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U., "Synthesis of Poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[2,1-b :3,4-b']dithiophene-*alt*-2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT) in a Direct Arylation Scheme" *ACS Macro Lett.* **2012**, 4, 465–468.
2. Kowalski, S.; Allard, S.; Zilberberg, K.; Riedl, T.; Scherf, U., "Direct arylation polycondensation as simplified alternative for the synthesis of conjugated (co)polymers" *Progress in Polymer Science* **2013**, 12, 1805–1814.
3. Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U., "Scope and Limitations of a Direct Arylation Polycondensation Scheme in the Synthesis of PCPDTBT-Type Copolymers" *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 36, 1061–1068.

4. Aygül, U.; Peisert, H.; Batchelor, D.; Dettinger, U.; Ivanovic, M.; Tournebize, A.; Mangold, S.; Förster, M.; Dumsch, I.; Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, S.; Chassé, T., "Molecular orientation in polymer/fullerene blend films and the influence of annealing" *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2014**, *128*, 119-125.

5. Stroea, L.; Bansal, A.K.; Samuel, I. D. W.; Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Ortolani, L.; Cavallini, S.; Toffanin, S.; Antolini, F., "Growth of Photoluminescent Cadmium Sulphide Quantum Dots from Soluble Single Source Precursors in Solution and in Film" *Sci. Adv. Mater.* **2015**, *7*, 1-14.