

**Konjugierte
Donor/Akzeptor-Copolymere
für Elektronikanwendungen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. Nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht im

Fachbereich Chemie

der Bergischen Universität Wuppertal

Argiri Tsami

Geb. am 6.11.1978

in Richrath

Frankfurt, im Mai 2008

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20080394

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20080394>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2004 bis Mai 2008 an der Universität Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Scherf angefertigt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. U. Scherf, danke ich für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft sowie seine engagierte Betreuung und persönliche Unterstützung.

Dekan: Prof. Dr. P. Wiesen
1. Gutachter: Prof. Dr. U. Scherf (BU Wuppertal)
2. Gutachter: Prof. Dr. A. J. Moulé (UC Davis/US)

„Life is what happens to you while you're busy making other plans. “

John Lennon

*Für meine Familie in ewiger Dankbarkeit,
insbesondere meiner geliebten Mutter*

Argiri Tsami

Abstract

Donor/Acceptor-Copolymers as so-called “low-bandgap” π -conjugated polymers have been widely investigated and applied in different areas such as organic photovoltaics (OPVs), organic light emitting diodes (OLEDs) and organic field effect transistors (OFETs). Due to the attractive features of those functional organic polymer materials such as light weight, flexibility and produced in a cheap way they have attracted recent interest in research development. Especially so-called “bulk heterojunction”-type solar cells consisting of blends of conjugated donor polymers and “small” acceptor molecules have gained enormous attention to their potential for solar energy conversion.

In chapter 2, the synthesis of two series of random polyfluorene-type copolymers with on-chain benzo[g]quinoxaline or quinoxaline acceptor units are described. The copolymers have been characterized by gel permeation chromatography (GPC), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), absorption and emission spectroscopy. Thermal properties were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). For first OLED investigations single layer devices based on the random copolymers as emissive layer were built. Additionally, by adding a thin semiconducting polymer interlayer [poly(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-diyl)-*alt*-[1,4-phenylene-(4-*sec*-butylphenylimino)-1,4-phenylene] (TFB)] between the hole transporting (PEDOT:PSS) and the emissive random copolymer layer OLED devices with improved performance have been reported. Using a thin TFB interlayer an enhancement of the luminance efficiency of 172 % was observed. The OLED experiments are presented together with atomic force microscopy (AFM) investigations of the film morphology.

Chapter 3 presents the synthesis and characterization (NMR, GPC, UV/Vis and photoluminescence spectroscopy) of a series of alternating fluorene/dithienyquinoxaline copolymers with a different substitution pattern at the quinoxaline acceptor unit. The thin film properties of the novel materials were investigated by using atomic force microscopy. Single layer polymer light emitting diodes have been prepared by blending 3 wt.-% of the novel alternating copolymers with poly(9,9'-di-*n*-octylfluorene-*co*-benzothiadiazole) (F8BT). This blend composition provides optimum device efficiency.

Chapter 4 introduces the synthesis and characterization of novel alternating quinoxaline/oligothiophene donor-acceptor copolymers. The optical and electronic properties of these materials showed an unexpected independence of absorption and photoluminescence, as well as of the HOMO/LUMO energy levels, on the length of the oligothiophene segments in the copolymer main chain. The electrochemical properties of the

quinoxaline/oligothiophene copolymers were investigated by cyclic voltammetry (CV). For OFET investigations devices based on these copolymers were built up by solution processing (spin-coating). The charge carrier mobilities and on/off ratios of thin layers of the quinoxaline/oligothiophene copolymers are increasing slightly with increasing number of thiophene rings of the oligothiophene segments. In this chapter also, first OPV investigations were carried out with the quinoxaline/oligothiophene copolymers. The power conversion efficiencies of the resulting “bulk heterojunction”-type solar cells are reported.

In chapter 5, the synthesis and characterization of further donor-acceptor copolymers based on bisthiazole and thiophene units are described. The solubility of the bisthiazole/thiophene copolymers was very low and, therefore, a solution-based device fabrication was problematic. The bisthiazole/thiophene copolymers have been used as hole transporting material in first OFET investigations.

In the last chapter, the synthesis and characterization of novel cyclopentadithiophene (CPDT)-based alternating copolymers is described. For a successful application in “bulk heterojunction”-type solar cells CPDT-based copolymers with a mean average molecular weight > 10.000 g/mol seems necessary. The novel high molecular weight copolymers showed rather promising power conversion efficiencies of > 2 % in first device experiments. The morphology of blends of the novel donor materials with fullerene acceptors were investigated by AFM. For these copolymers, also OFET measurements have been carried out since in addition to the blend morphology the charge carrier mobility within the donor phase plays an important role for the performance of OPV devices.

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeine Einleitung	1
1.1. Halbleitende organische Materialien	1
1.2. Organische lichtemittierende Dioden (OLEDs)	6
1.2.1. Aufbau und Arbeitsweise einer OLED	9
1.3. Organische Solarzellen	12
1.3.1. Arbeitsweise einer organischen Solarzelle	14
1.3.2. Aufbau einer organischen Solarzelle	16
1.3.2.1. Aufbau einer Doppelschicht-Solarzelle	16
1.3.2.2. Aufbau einer „bulk heterojunction“-Solarzelle	17
1.4. „Low bandgap“-Polymere für „bulk heterojunction“-Solarzellen	20
1.5. Synthesemethoden	25
1.5.1. Suzuki-Miyaura-Kupplung	26
1.5.2. Stille-Kupplung	28
1.5.3. Yamamoto-Kupplung	28
2. Statistische Fluoren/Chinoxalin-Copolymere	30
2.1. Einleitung	30
2.2. Zielsetzung	31
2.3. Synthese der Monomere und Polymere	32
2.4. Charakterisierung	37
2.5. AFM-Aufnahmen	39
2.6. Optische Eigenschaften	40
2.7. OLED-Untersuchungen	42
2.7.1. Herstellung der Filme und der Bauelemente	42
2.7.2. Ergebnisse der OLED-Messungen	43
2.8. Zusammenfassung	47
3. Alternierende Fluoren/Dithienylchinoxalin-Copolymere	48
3.1. Einleitung	48
3.2. Zielsetzung	49
3.3. Synthese der Monomere und Polymere	50
3.4. Charakterisierung	62
3.5. Thermische Eigenschaften und Mikroskopieaufnahmen	63
3.6. Optische Eigenschaften	65

3.7.	OLED-Untersuchungen	67
3.7.1.	Herstellung der Filme und der Bauelemente	67
3.7.2.	Ergebnisse der OLED-Messungen	68
3.8.	Zusammenfassung	72
4.	Alternierende Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere	73
4.1.	Einleitung	73
4.2.	Zielsetzung	73
4.3.	Ergebnisse und Diskussion	74
4.3.1.	Synthese der Monomere und Polymere	74
4.4.	Charakterisierung	75
4.5.	Elektrochemische Eigenschaften	76
4.6.	Ladungsträgerbeweglichkeit	77
4.7.	Optische Eigenschaften	78
4.8.	„bulk heterojunction“-Solarzellen	82
4.8.1.	Herstellung der Filme und Bauelemente	82
4.8.2.	Drehzahloptimierung bei der Schichtherstellung durch „spin coating“	82
4.8.3.	Einfluß der Temperaturbedingungen	83
4.9.	Zusammenfassung	86
5.	Alternierende Bisthiazol/Thiophen-Copolymere	87
5.1.	Einleitung	87
5.2.	Zielsetzung	88
5.3.	Synthese der Monomere und Polymere	89
5.4.	Charakterisierung	91
5.5.	Optische Eigenschaften	92
5.6.	Ladungsträgerbeweglichkeiten	94
5.6.1.	Aufbau und Arbeitsweise eines OFETs	94
5.6.2.	Diskussion der Transistorkennlinien	95
5.7.	Zusammenfassung	98
6.	Alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere auf CPDT-Basis	99
6.1.	Einleitung	99
6.2.	Zielsetzung	100
6.3.	Synthese der Monomere und Polymere	100
6.4.	Charakterisierung	107

6.5.	Optische Eigenschaften	107
6.6.	„bulk heterojunction“-Solarzellen	110
6.7.	Zusammenfassung	113
7.	Zusammenfassung und Ausblick	114
7.1.	Zusammenfassung	114
7.2.	Ausblick	117
8.	Experimenteller Teil	120
8.1.	Geräte	120
8.2.	Materialien	122
8.3.	Arbeitsvorschriften	123
8.3.1.	1,2-Bis(4'- <i>tert</i> -butyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (1)	123
8.3.2.	1,4-Dibromnaphthalin-2,3-diamin (2)	123
8.3.3.	4,7-Dibrombenzothiadiazol (3)	124
8.3.4.	3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (4)	124
8.3.5.	5,10-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin (5)	125
8.3.6.	5,8-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (6)	126
8.3.7.	Allgemeine Methode zur Herstellung statistischer Copolymere bestehend aus Fluoren- und 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl-biphenyl-4-yl)benzo- [g]chinoxalin-Bausteinen	127
8.3.7.1.	Statistisches Copolymer mit 2 % 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl- biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin-Bausteinen (7.1)	127
8.3.7.2.	Statistisches Copolymer mit 5 % 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl- biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin-Bausteinen (7.2)	128
8.3.7.3.	Statistisches Copolymer mit 15 % 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl- biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin-Bausteinen (7.3)	128
8.3.8.	Allgemeine Methode zur Herstellung statistischer Copolymere bestehend aus Fluoren- und 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin- Bausteinen	129
8.3.8.1.	Statistisches Copolymer mit 2 % 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl- biphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen (8.1)	129
8.3.8.2.	Statistische Copolymere mit 5 % 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl- biphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen (8.2)	130
8.3.8.3.	Statistische Copolymere mit 15 % 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butyl- biphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen (8.3)	130

8.3.9.	Octadecan-9,10-dion (9)	131
8.3.10.	4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-octyl-phenyl)-[1,2,3,]-dioxoborolan (10)	131
8.3.11.	1,2-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (11)	132
8.3.12.	5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (12)	133
8.3.13.	5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (13)	133
8.3.14.	2-(Tri- <i>n</i> -butylstannyl)thiophen (14)	134
8.3.15.	2,3-Dioctyl-5,8-bis(thiophen-2-yl)chinoxalin (15)	135
8.3.16.	2,3-Bis(4'- <i>tert</i> -butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (16)	136
8.3.17.	2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (17)	137
8.3.18.	2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (18)	138
8.3.19.	2,3-Bis(4'- <i>tert</i> -butyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (19)	139
8.3.20.	2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (20)	140
8.3.21.	Poly[(9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(2,3-dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin)] (21)	141
8.3.22.	Poly[(9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(2,3-bis(4'- <i>tert</i> -butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin)] (22)	142
8.3.23.	Poly[(9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin)] (23)	143
8.3.24.	Allgemeine Synthesevorschrift für distannylierte Oligothiophene	144
8.3.24.1.	2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (24.1)	144
8.3.24.2.	5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (24.2)	145
8.3.25.	Poly[(2,5-thienylen)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin)] (25)	145
8.3.26.	Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-chinoxalin)] (26)	146
8.3.27.	Poly[(2,2':5',2'')-terthiophen-5,5''-diyl)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)chinoxalin)] (27)	147
8.3.28.	Poly[(2,2':5',2'',5'',2''')-quarterthiophen-5,5'''-diyl)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin)] (28)	147
8.3.29.	Poly[(2,5-thienylen)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (29)	148
8.3.30.	Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (30)	149
8.3.31.	Poly[(2,2':5',2'')-terthiophen-5,5''-diyl)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (31)	149
8.3.32.	Poly[(2,2':5',2'',5'',2''')-quarterthiophen-5,5'''-diyl)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (32)	150
8.3.33.	3-Bromundecan-2-on (33)	150

8.3.34.	4,4`-Dinonyl-2,2`-bisthiazol (34)	151
8.3.35.	5,5`-Dibrom-4,4`-dinonyl-2,2`-bisthiazol (35)	151
8.3.36.	Poly[2,5-thienylen- <i>alt</i> -5,5`-(4,4`-dinonyl-2,2`-bisthiazol)] (36)	152
8.3.37.	Poly[(2,2`-bithiophen-5,5`-diyl)- <i>alt</i> -5,5`-(4,4`-dinonyl-2,2`-bisthiazol)] (37)	153
8.3.38.	2-Hydroxy-1,2-dithien-3-yl-ethanon [3,3`-Theonin] (38)	153
8.3.39.	1,2-Dithien-3-yl-ethan-1,2-dion [Thenil] (39)	154
8.3.40.	Dithienyl-hydroxy-essigsäure [3,3`-Thenilsäure] (40)	155
8.3.41.	4H-Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b`</i>]dithiophen-4-carbonsäure (41)	155
8.3.42.	4H-Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b`</i>]dithiophen (42)	156
8.3.43.	4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b`</i>]dithiophen (43)	157
8.3.44.	4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b`</i>]dithiophen (44)	157
8.3.45.	4,7-Bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (45)	158
8.3.46.	4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (46)	159
8.3.47.	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b`</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (47)	159
8.3.48.	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b`</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -5,8-bis(thien-2-yl)-2,3-dioctylchinoxalin] (48)	160
8.3.49.	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b`</i>]dithien- <i>alt</i> -4,7-bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol] (49)	161
8.3.50.	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b`</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -5,5`-(4,4`-dinonyl-2,2`-bisthiazol)] (50)	162
9.	Anhang	163
9.1.	Danksagung	163
9.2.	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	166
9.2.1.	Allgemein	166
9.2.2.	Verbindungen	167
9.3.	Publikationen zu dieser Arbeit	169
9.4.	Literaturverzeichnis	170

1. Allgemeine Einleitung

1.1. Halbleitende organische Materialien

Polymere sind von Menschen seit jeher in Form von Holz, Knochen, Häuten und Naturfasern verwendet worden. Seit Anfang der Industrialisierung im letzten Jahrhundert begann auch die Entwicklung synthetischer Polymere. Obwohl die organische Chemie als wissenschaftliche Disziplin bis in das 18. Jahrhundert zurückreicht, ist die Polymerwissenschaft eine Errungenschaft des 20. Jahrhunderts. Herrmann Staudinger entdeckte während der 20er Jahre das Konzept der makromolekularen Verbindungen und wurde 1953 mit dem Nobelpreis für seinen großen Beitrag zum Verständnis der Polymere geehrt. Dass präparativ hergestellte Polymere ein enormes Potential für die Industrie darstellen, wurde im Jahre 1935 von Wallace Carothers gezeigt, der das erste synthetische Polyamid unter den Handelsnamen Nylon® erfunden hat (*Abbildung 1*).

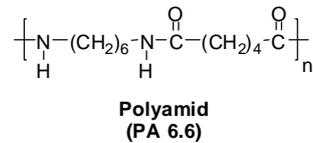


Abbildung 1: Struktur des Polyamids 6.6 (Nylon®).

Dass heutzutage synthetisch hergestellte Polymere wie Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder Polystyrol (PS) (*Abbildung 2*) nicht mehr aus unserem Leben wegzudenken sind, wird durch ihre Herstellung im Millionen-Tonnen-Maßstab verdeutlicht.^[1] Im Vergleich dazu werden flüssigkristalline Polymere^[2,3] oder leitende bzw. halbleitende Polymere,^[4] die zum Bau von opto-elektronischen Bauelementen eingesetzt werden, nur im Kilogrammmaßstab hergestellt. Allerdings ist zu erwarten, dass die produzierten Mengen in den nächsten Jahren deutlich steigen werden.

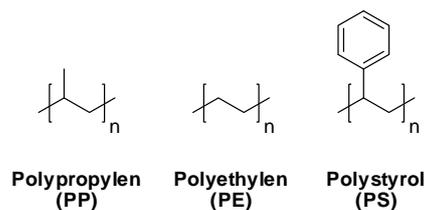


Abbildung 2: Strukturen synthetischer Polymere.

Kunststoffe sind vor allem als Isolatoren bekannt, so werden sie im Alltag zur Isolation von elektrischen Leitern gebraucht oder als Gehäuse verwendet. Mit der Entdeckung von leitfähigen Polymeren durch Shirakawa *et al.*^[5] im Jahre 1977, die später als vierte Generation polymerer Materialien bezeichnet wurden, erweiterte sich auch das Anwendungsfeld. Im Jahre 2000, wurden Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa und Alan G. MacDiarmid (*Abbildung 3*) mit dem Chemie-Nobelpreis für die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere geehrt. Ihre Arbeit beschreibt die Überführung des Polyacetylens (*Abbildung 4*) als polymerem Halbleiter in ein elektrisch leitfähiges Material durch so genanntes „doping“ in ihre oxidierte bzw. reduzierte Form. Dieser Prozess ist in Analogie zur n- oder p-Dotierung anorganischer Halbleiter zu sehen.^[6]



Abbildung 3: Chemienobelpreisträger im Jahre 2000: Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa (von links nach rechts).

Die Elektronenkonfiguration π -konjugierter Polymere wie z. B. des Polyacetylens führt zu einem ungepaarten π -Elektron pro Kohlenstoffatom. Diese Elektronen bilden durch Orbitalüberlappung der p_z -konfigurierten Kohlenstofforbitale π -Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen, was zu einer Delokalisierung der Elektronen entlang des Polymerrückgrats führt und somit eine Bewegung von Ladungsträgern ermöglicht. Analog zu den anorganischen Halbleitern besitzen auch die organischen Halbleiter eine bandähnliche Elektronenstruktur, nur das hier oft nicht von π -Valenz- und π^* -Leitungsband gesprochen wird, sondern vom höchsten besetzten Molekülorbital (engl. *highest occupied molecule orbital*, *HOMO*) und vom niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecule orbital*, *LUMO*). Die elektronische Struktur leitfähiger Polymere hängt auch von der Kettensymmetrie ab, d. h. der Art und der Zahl der Atome innerhalb der Wiederholungseinheit. Solche Polymere können halbleitende oder sogar metallische Eigenschaften aufweisen. Der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO wird als Bandlücke (E_g) bezeichnet.

Im Laufe der Zeit etablierte sich die Forschung elektrisch leitfähiger Polymere, da diese eng mit der Entwicklung der organischen Elektronik verbunden ist. 1990 führte die Entdeckung der Elektrolumineszenz von Poly(*para*-phenylenvinylen) (PPV) und dessen Verwendung als aktive Schicht in Leuchtdioden auf Polymerbasis (PLED) durch Burroughes *et al.*^[7] zu einer neuen Technologie, die einen großen Aufschwung der organischen Halbleiter-Forschung zur Folge hatte. Serdar Sariciftci entdeckte 1992 den ultraschnellen photoinduzierten Elektronentransfer von halbleitenden Polymeren zu organischen Akzeptoren wie Fulleren (C₆₀).^[8] Diese Entdeckung führte zur Entwicklung polymerer Photodetektoren und Photovoltaikzellen. Neben den polymeren lichtemittierenden Dioden (PLED),^[9] den Photodetektoren,^[10] und den Photovoltaikzellen^[11,12,13] gibt es weitere Anwendungsmöglichkeiten der halbleitenden Polymere für elektronische Bauelemente, wie z. B. organische Feldeffekt-Transistoren^[14,15,16] und Polymer-Laser.^[17,18,19,20] In *Abbildung 4* ist eine Reihe von Strukturen verwendeter bzw. in der Literatur beschriebener π -konjugierter Polymere dargestellt. Eine Veränderung ihrer physikalischen Eigenschaften, wie z. B. der Emissionsfarbe bzw. der Bauelementeffizienz, kann u.a. durch Manipulation ihrer chemischen Struktur erfolgen.

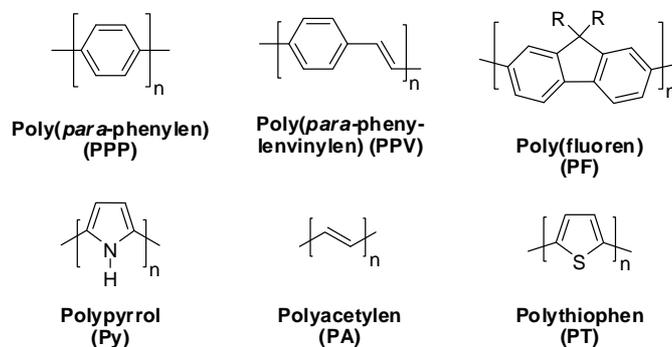


Abbildung 4: Beispiele einiger Strukturen konjugierter Polymere.

Das Poly(*para*-phenylen) (PPP) kann als der Vorreiter für blau elektrolumineszierende Polymere angesehen werden. Jedoch ist unsubstituiertes PPP wenig löslich und nur schwer prozessierbar. Um dieses Löslichkeitsproblem zu umgehen, wurden flexible Alkylseitenketten in die Struktur eingebaut.^[21] Ein lösliches π -konjugiertes PPP-Derivat stellen alkylsubstituierte Polyfluorene (PF) dar, die wegen ihrer besonderen Eigenschaften, wie z. B. der effizienten blauen Emission, verbunden mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit, und der guten Prozessierbarkeit in den letzten zwei Jahrzehnten auf großes wissenschaftliches Interesse gestoßen sind und Anwendung in der Industrie gefunden haben.^[22] Die in *Abbildung 4* dargestellten Strukturen π -konjugierter Polymere gehören zu der Klasse der sogenannten

Homopolymere, die nur aus einem Monorbaustein aufgebaut sind. Durch strukturelle Kombinationen mit Comonomeren ist der Aufbau von statistischen, alternierenden und Blockcopolymeren möglich, die zu verbesserten elektronischen Eigenschaften, wie Bauelementlebensdauer, Bauelementeffizienz, Emissionsfarbe usw., führen können.

Eine der bedeutendsten Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Elektronik war die Entdeckung elektrolumineszierender Polymere. Eingesetzt in Bauelemente besitzen diese Vorteile, wie z. B. eine hohe mechanische Festigkeit bei gleichzeitiger Biegsamkeit, niedrige Herstellungskosten und durch chemische Modifikationen der Polymerstruktur einstellbare Eigenschaften, die für die Herstellung großflächiger Anzeigen bzw. leichter und flexibler Bildschirme geeignet sind. Diese organischen Halbleiterbauelemente konkurrieren mittlerweile mit anorganischen Halbleitern wie z. B. AlInGaP (Aluminium-Indium-Gallium Phosphid), die bisher den Markt der Leuchtdioden beherrschen.^[23] Im Vergleich zu flüssigkristallinen Anzeigelementen (engl. *liquid crystal displays*) weisen Displays aus organischen Leuchtdioden einige Vorteile auf. Da sie selbstleuchtend sind, benötigen sie keine Hintergrundbeleuchtung und somit weniger Energie, was besonders für mobile Displays (Notebooks, Mobiltelefone) von Vorteil ist. Neben der Möglichkeit der Lichtemission bei verschiedenen Wellenlängen, ist die Leuchtdichte oder der Bildkontrast unabhängig vom Blickwinkel.



Abbildung 5: Prototyp eines OLED-Displays (links). Kommerzielle Anwendung für OLED-Displays (mitte; Fotos: Pioneer Autoradio, Kodak Digitalkamera, Motorola Mobiltelefon. Sony Fernseher (rechts).

Ein weiterer Vorteil der OLED-Displays gegenüber den LC-Displays ist, dass durch ihre extrem flache Bauweise (einige 100 nm) besonders großflächige und flexible Bauelemente möglich erscheinen. Bis zum jetzigen Zeitpunkt werden alle für die Herstellung von Vollfarbdisplays erforderlichen Leistungsmerkmale noch nicht hundertprozentig erfüllt. Größtes Problem für den kommerziellen Einsatz ist momentan die Langzeit- und

Temperaturstabilität. Jedoch wurden schon einige Produkte (*Abbildung 5*) auf der Basis von organischen Leuchtdioden auf den Markt gebracht.

1.2. Organische lichtemittierende Dioden (OLEDs)

Organische lichtemittierende Leuchtdioden (OLEDs) auf der Basis von Polymeren wurden wie schon im *Kapitel 1.1* erwähnt, erstmals im Jahre 1990 von Burroughes *et. al.*^[7] vorgestellt. Im Gegensatz zu Schichten aus elektrolumineszenten kleinen Molekülen, die durch aufwendige Verfahren wie Vakuumabscheidung (CVD, engl. *Chemical Vapor Deposition*) aufgebracht werden, lassen sich halbleitende Polymere einfach aus Lösung wie z. B. durch Aufschleudern (engl. *spin coating*) als dünne Filme auf großen Flächen kostengünstig auftragen, was für die Herstellung von großflächigen LED-Anzeigen von Vorteil ist. Kurz nach der Entdeckung des ersten elektrolumineszierenden PPVs [Poly(*para*-phenylenvinylens)] von Burroughes und seinen Mitarbeitern, wurde von Heeger *et al.*^[24] das löslichere MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenvinylen]) vorgestellt (*Abbildung 6*). MEH-PPV lieferte in einem ITO/MEH-PPV/Ca-Aufbau eine externe Elektrolumineszenz-Quantenausbeute von 1,0 %.^[25]

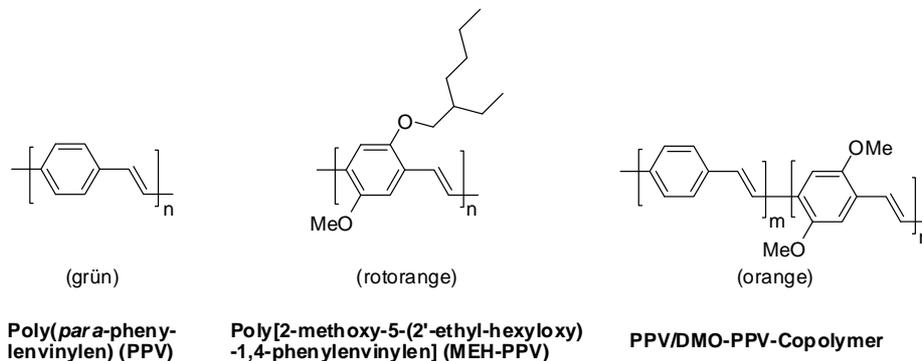
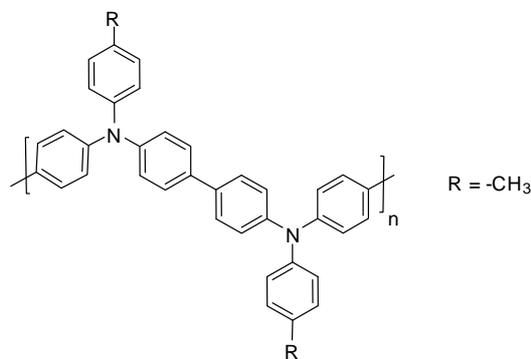


Abbildung 6: Strukturen einiger PPV-Derivate.

Die externe EL-Quantenausbeute beschreibt das Verhältnis zwischen injizierten Elektronen und emittierten Photonen, und ist etwa um den Faktor $1/5$ kleiner als der Wert für die interne Quantenausbeute. Wegen der leichten Oxidierbarkeit der Substanz konnte das MEH-PPV nicht kommerziell genutzt werden, deshalb wurden statistische Copolymere, wie z. B. aus PPV- und DMO-PPV- [Poly(2,5-dimethoxy-1,4-phenylenvinylene)]-Bausteinen entwickelt, um eine Verbesserung der Bauelementeigenschaften zu erzielen. So konnte durch den Einbau der DMO-PPV-Einheiten in das PPV-Polymerrückgrat die interne Elektrolumineszenz-Quantenausbeute mit 0,3 %, im Vergleich zu reinem PPV (0,01 %), in einer Einschicht-Diode (Al-Al₂O₃/Polymer/Al-Aufbau) um das 30-fache erhöht werden.^[26]

Ein weiteres sehr interessantes Material zur Herstellung blau emittierender, hocheffizienter organischer Leuchtdioden stellen Polyfluoren-Homopolymere dar (*Abbildung 8*). Im Jahre 1998 wurde von Grice *et al.*^[29] in einer Zweischicht-Leuchtdiode mit dem lichtemittierenden Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) (PFO) (Photolumineszenz-Quantenausbeute im Festkörper: 53 %) und einem polymeren Triphenyldiamin-Derivat (Poly-TPD) als löchertransportierende Schicht bei einer Betriebsspannung von 20 V eine OLED-Leuchtdichte von 600 cd/m², eine Lichteffizienz von 0,25 cd/A und eine Leistungseffizienz von 0,004 lm/W erreicht. Die Verwendung von löchertransportierenden Materialien (*Abbildung 9*) dient zur Steigerung der Effizienz einer Leuchtdiode.



Poly(N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin) (Poly-TPD)

Abbildung 9: PolyTPD als löchertransportierendes Material (HTL, engl. Hole Transport Layer).

Neben PF-Homopolymeren wurden auch PF-Copolymere synthetisiert, um die Effizienz von OLEDs zu erhöhen bzw. die Farbe des emittierten Lichtes durch Einbau von Comonomeren zu verändern (*Abbildung 8*). Poly(9,9'-di-*n*-octylfluoren-*alt*-bithiophen) (PFT2) lieferte eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von 12 %. Im Vergleich dazu, betrug die PL-Quantenausbeute von reinem PFO 53 %. Durch den Einbau der Bithiophen-Einheit in das PF-Rückgrat konnte die Bandlücke von 2,93 eV auf 2,48 eV erniedrigt werden.^[30] Zur Leistungssteigerung von Leuchtdioden kann neben der Optimierung der elektrolumineszierenden Polymere auch eine Optimierung des Diodenaufbaus erfolgen. So konnte in einer Veröffentlichung von Zhu *et al.*^[31] mit einer optimierten ITO-Elektrode und Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-*co*-benzothiadiazol (F8BT) als grün emittierendem Polymer in einem ITO/HTL/Polymer/Ca/Ag-Aufbau bei einer Betriebsspannung von 15 V eine Leuchtdichte von $4,36 \cdot 10^4$ cd/m² und eine Effizienz von 4,14 cd/A erreicht werden. Die

interne Elektrolumineszenz-Quantenausbeute kann bei einigen Polymeren bis zu 100 % betragen.^[32]

1.2.1. Aufbau und Arbeitsweise einer OLED

In einer klassischen Monoschicht-Leuchtdiode befindet sich ein dünner Film der aktiven Schicht zwischen zwei Elektroden, von denen eine transparent sein muss, um das emittierte Licht durchzulassen. Als transparente Anode wird hier meist Indium-Zinnoxid (ITO), seltener ein π -konjugiertes Polymer, oder eine Kombination aus beiden Materialien verwendet. Nachdem das aktive Polymer auf die ITO-Anode aufgeschleudert wurde, werden Metalle mit einer niedrigen Austrittsarbeit wie Aluminium, Magnesium oder Calcium aufgedampft (*Abbildung 10*).

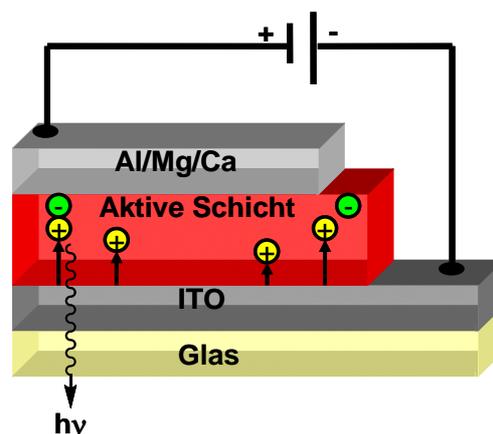


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer organischen Leuchtdiode (OLED).

Beim Anlegen einer Spannung werden entgegengesetzt geladene Ladungsträger von den Elektroden in die aktive Schicht injiziert, was bedeutet, dass Elektronen in das LUMO (Bildung von Radikalanion) und Löcher in das HOMO (Bildung von Radikalkationen) in das elektrolumineszierende Polymer übergehen (*Abbildung 11*). Unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes wandern die Ladungen innerhalb der Schichten, bis ein Radikalanion mit einem Radikalkation rekombiniert. Bei der Rekombination der Ladungen entstehen Elektron-Loch-Paare, sogenannte Excitonen, die sich in Singulett- und Triplettzuständen befinden können.

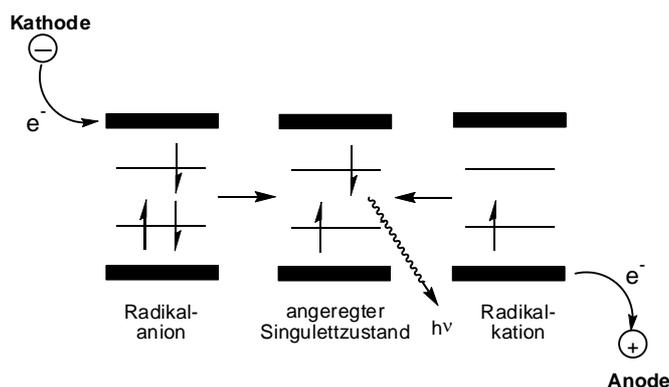


Abbildung 11: Elektrolumineszenz in einem Polymer unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes.

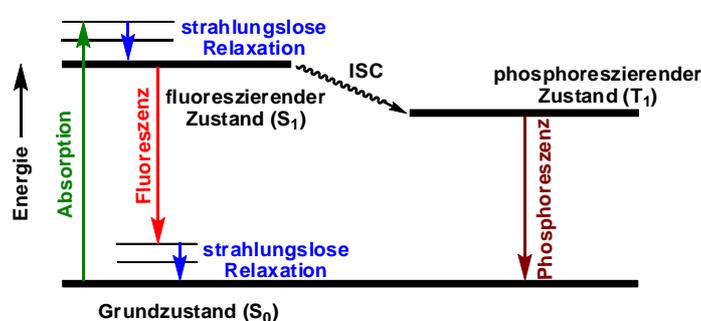


Abbildung 12: Jablonski-Diagramm (ISC = Internal System Crossing).

Von den resultierenden Singulett- und Triplettzuständen können aus Gründen der Spinerhaltung nur die Singulettzustände Fluoreszenzlicht emittieren (Abbildung 12). Bei der Fluoreszenz erfolgt die Emission eines Lichtquants zwischen zwei Zuständen gleichen Spins. Da keine Änderung der Multiplizität erfolgt, ist dieser Übergang spinerlaubt. Im Gegensatz zur Fluoreszenz erfolgt bei der Phosphoreszenz die Rückkehr in den Grundzustand von einem Triplettzustand aus, also zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität. Dieser Übergang ist nach der Spinauswahlregel $\Delta S \neq 0$ verboten. Da die Bildungswahrscheinlichkeit der Singulettzustände sich nach der Spinstatistik zu $\frac{1}{4}$ errechnet, kann die interne Elektrolumineszenz-Quantenausbeute maximal nur 25 % betragen. Die interne Quantenausbeute ist die Zahl der pro injiziertem Elektron emittierten Photonen. Externe Quantenausbeuten sind um den Faktor $2n^2$ kleiner als interne, wobei n der Brechungsindex des Polymers ist.^[33] Bei einem Polymer mit einem typischen Brechungsindex von 1,4 beträgt der Faktor ca. 4, d.h. externe Quantenausbeuten (EQEs) solcher Polymere können bis zu etwa 5 % betragen.

Neben der internen und externen Quantenausbeute stellt auch die Leistungseffizienz (lm/W) eine wichtige Kenngröße von organischen Leuchtdioden dar. Als Leistungseffizienz wird der Quotient aus der Leuchtdichte B (cd/m^2) und dem Produkt aus der Stromdichte J (A/m^2) und der Spannung U (V) bezeichnet. Die Leistungseffizienz η wird durch folgende *Gleichung 1* definiert:

$$\textbf{Gleichung 1: } \eta = \frac{\pi \cdot B}{J \cdot U}$$

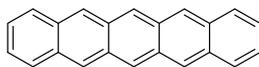
1.3. Organische Solarzellen

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse an der Entwicklung neuer Methoden für die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrischen Strom stark angestiegen, da die Stromerzeugung mit Solarzellen basierend auf kristallinem Silizium, das im aufwendigen Tiegelziehverfahren (Czochralski-Verfahren) hergestellt werden muß, sehr kostspielig ist. Organische Solarzellen sollten nicht nur kostengünstiger in der Herstellung sein, sondern sich auch durch ihre mechanische Flexibilität (*Abbildung 13*) und sowie die leichte Herstellung der Dünnschicht-Bauelemente durch einfache Druckverfahren oder durch Sublimation auszeichnen.



Abbildung 13: Bild einer flexiblen, organischen Solarzelle.

Ein weiterer Vorteil organischer Materialien ist, das sie in dünnen Schichten Absorptionskoeffizienten^[34] bis zu $10^5 \cdot \text{cm}^{-1}$ besitzen können.^[35] Auch die erreichten Ladungsträgerbeweglichkeiten (z. B. $\mu_h = 0,6 - 1,7 \cdot \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ für Pentacen^[36]) (*Abbildung 14*) können mit denen von amorphem Silizium (ca. $\mu_e = 4 \cdot 10 \cdot \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) konkurrieren.



Pentacene

Abbildung 14: Struktur des Pentacens.

Bisher wurden sowohl organische, halbleitende Moleküle als auch halbleitende Polymere in organischen Solarzellen angewendet, wobei diese in Loch- und/oder Elektronenleiter eingeteilt werden. Als Beispiele für p- leitende (lochleitende) Materialien, die als Elektronendonoren fungieren, sind das Kupferphthalocyanin (CuPC), das Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), das Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinyl] (MDMO-PPV) und Polytriarylamin (PTAA) zu erwähnen (*Abbildung 15*). Im Gegensatz dazu sind

Materialien wie Perylen, C₆₀-Fulleren bzw. PCBM [1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl][6,6]C₆₁] als Fulleren-Derivat n-leitend (elektronenleitend) und somit Elektronenakzeptoren (*Abbildung 15*).

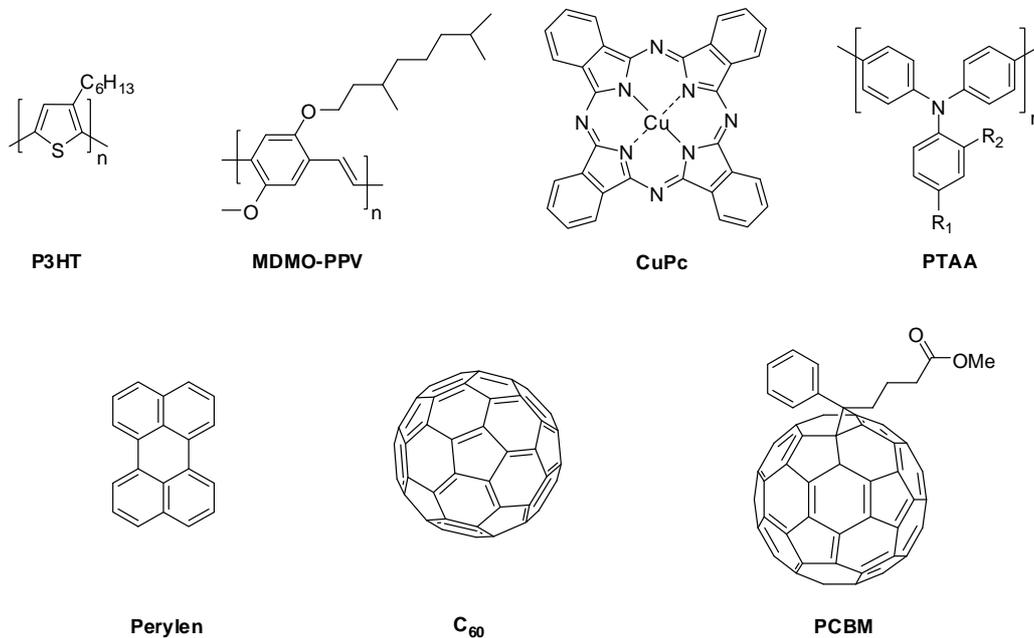


Abbildung 15: Beispiele für organische Halbleiter, die in organischen Solarzellen angewendet worden sind. (Oben: p-leitende Materialien; unten: n-leitende Materialien)

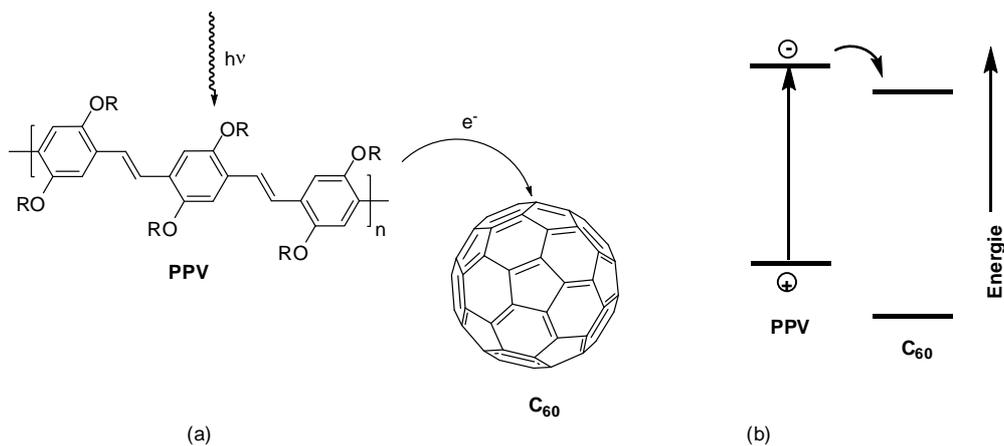


Abbildung 16: (a) Darstellung des photoinduzierten Ladungstransfers. (b) Anordnung der Energielevel von Donor (PPV) und Akzeptor (C₆₀), nach Anregung eines Elektrons in den angeregten Zustand des PPVs wird dieses zum C₆₀-Akzeptor übertragen.

In organischen Solarzellen werden freie Ladungsträger durch photoangeregten Elektronentransfer von einem p-leitenden Halbleiter zu einem n-leitenden Halbleiter erzeugt. Zweischicht-Bauelemente aus einer organischen Donor- und einer Akzeptorschicht können

mit einem Bauelement, das aus zwei anorganischen Halbleiterschichten aufgebaut ist, verglichen werden, wie es z. B. für Silizium-basierte Solarzellen realisiert wird. Hierbei werden die beiden Schichten durch Eindotieren von Fremdatomen wie Phosphor (p-leitend) oder Bor (n-leitend) modifiziert und damit ihre Leitfähigkeit so verändert, dass bevorzugt Elektronen oder Löcher transportiert werden.^[37]

In *Abbildung 16* ist eine solche Elektronendonator/Elektronenakzeptor-Kombination zu sehen. Hier fungiert Buckminster-Fulleren C_{60} als Elektronenakzeptor und ein PPV-Derivat als Elektronendonator.^[38,39] Da die Löslichkeit von reinem Fulleren sehr gering ist, wurde von Wudl *et al.*^[40] PCBM (*Abbildung 15*) als lösliches C_{60} -Derivat eingeführt, das weitgehend in Polymer/Fulleren-Solarzellen Verwendung gefunden hat.

1.3.1. Arbeitsweise einer organischen Solarzelle

Organische Halbleiter besitzen meist eine relativ große Bandlücke, so dass sie nur eine kleine Menge des einfallenden Sonnenlichtes absorbieren können (*Abbildung 17*).

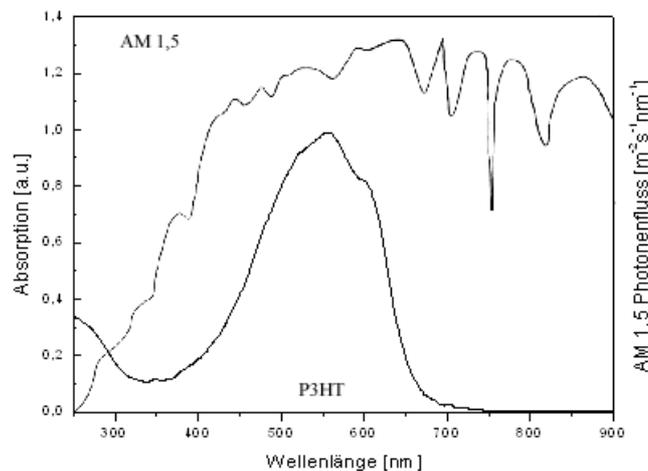


Abbildung 17: Absorptionsspektrum von P3HT (gemessen im Film) im Vergleich mit dem Spektrum der terrestrischen Sonnenstrahlung (AM 1,5).

Bei einer Bandlücke des Halbleiters von 1,1 eV (1100 nm) können maximal 77 % der Sonnenstrahlung absorbiert werden.^[41] Da die Mehrheit der organischen Halbleiter eine Bandlücke von über 2 eV (620 nm) besitzt, können nur maximal 30 % der einfallenden Photonen zur Energiegewinnung genutzt werden.^[41] Durch zusätzliche, reflektierende Schichten kann die Menge an absorbierten Photonen erhöht werden.^[41] Ziel der Forschung ist es, organische Materialien mit einer optimalen Bandlücke herzustellen, um die Absorption an

Photonen zu maximieren. Die Absorption von Photonen, die zur Bildung gebundener Elektron/Loch-Paare (Excitonen) führt, bedingt noch nicht die Bildung von freien Ladungsträgern. Es wird angenommen, dass nur 10 % der Excitonen zu freien Ladungsträgern führen.^[42] Die Dissoziation der Excitonen kann durch lokale elektrische Felder an der p-n-Grenzschicht erleichtert werden. Der photoinduzierte Energietransfer kann aber nur dann stattfinden, wenn die Excitonen während ihrer Halbwertszeit die Grenzschicht überhaupt erreichen. Andernfalls erfolgt ein strahlender oder strahlungsloser Zerfall der Excitonen. Die Diffusionslänge für Excitonen in organischen Molekülen und Polymeren beträgt etwa < 10 nm.^[43] Ein Vermischen von organischem Halbleiterpolymer mit Elektronenakzeptoren wie z. B. Fulleren in einem Blend führt dazu, dass eine sogenannte „bulk heterojunction“-Morphologie mit sehr großer interner Grenzfläche entsteht, an der aus Excitonen freie Ladungsträger generiert werden. Der photoinduzierte Ladungstransfer ist mit 45 fs um drei Größenordnungen schneller als andere konkurrierende Relaxationsprozesse.^[44] Bei einer effizienten Solarzelle müssen die generierten Ladungsträger dann innerhalb ihrer Halbwertszeit zu den Elektroden transportiert werden. Die Triebkraft dafür ist der Gradient der chemischen Potentiale von Elektronen und Löchern, der an der p-n-Grenzschicht aufgebaut wird. Dieser Gradient wird durch die Differenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Donors und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Akzeptors festgelegt. Dieses interne elektrische Feld legt die maximale Leerlaufspannung (engl. *open circuit voltage*, V_{oc}) fest, und trägt somit zu einer feldinduzierten Bewegung der Ladungsträger bei. Die Ladungsträger werden dann von den Elektroden aus dem System entzogen.^[45,46] Die ITO-Elektrode ist dabei dem HOMO-Niveau des konjugierten Donorpolymers angepasst. Als Gegenelektrode wird meist eine Aluminium-Elektrode mit einer geringeren Austrittsarbeit von $\phi = 4,3$ eV verwendet, die dem LUMO-Niveau des Elektronenakzeptors PCBM angepasst ist.

Unter der Annahme eines feldgetriebenen Ladungstransports ist die treibende Kraft für den Ladungstransport durch das interne Feld V_{oc}/L der Solarzelle gegeben. L steht hierbei für die Schichtdicke der aktiven Schicht (Absorberschichtdicke). Mit dieser Voraussetzung legen die Ladungsträger eine mittlere freie Driftlänge d_m zurück, welche sich aus der folgenden Gleichung 2 ergibt;

$$\text{Gleichung 2: } d_m = \mu\tau \frac{V_{oc}}{L}$$

Hierbei ist μ für die Ladungsträgerbeweglichkeit ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) und τ die Lebensdauer der Ladungsträger (s). Als Voraussetzung für einen verlustfreien Transport der Ladungsträger muss $d_m > L$ sein.

1.3.2. Aufbau einer organischen Solarzelle

Der Aufbau organischer Solarzellen ähnelt dem Aufbau organischer Leuchtdioden. Die organische Solarzelle wird ebenfalls in einer Art Sandwich-Struktur hergestellt. Als Substrat (Trägermaterial) wird eine transparente leitfähige Elektrode, wie z. B. ein mit Indium-Zinn-Oxid (*engl. indium tin oxide, ITO*) beschichtetes Glas, verwendet. Neben ITO, können auch andere dotierte Oxide wie Zink-Indium-Oxid oder Gallium-Indium-Oxid für diesen Zweck verwendet werden. Auf die ITO-Elektrode wird das wasserlösliche PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)poly(styrolsulfonat)) aufgetragen. Die PEDOT:PSS-Schicht verbessert nicht nur die Oberflächenqualität der ITO-Elektrode, sondern erleichtert auch die Injektion/Extraktion von Löchern. Danach wird die aktive Schicht auf die PEDOT:PSS-Schicht aufgeschleudert oder im Hochvakuum abgeschieden. Als letztes wird die Al-Elektrode aufgedampft. Nachfolgend sollen zwei Aufbauarten von Solarzellen vorgestellt werden, zum einem die Doppelschicht-Solarzelle und zum anderen die „bulk heterojunction“-Solarzelle.

1.3.2.1. Aufbau einer Doppelschicht-Solarzelle

In einer Doppelschicht-Solarzelle^[13] (Abbildung 18) befinden sich zwei dünne, planare Schichten, bestehend jeweils aus einem Donor- und Akzeptormaterial, zwischen der PEDOT:PSS beschichteten ITO-Elektrode und einer Metall-Elektrode (z. B. Aluminium).

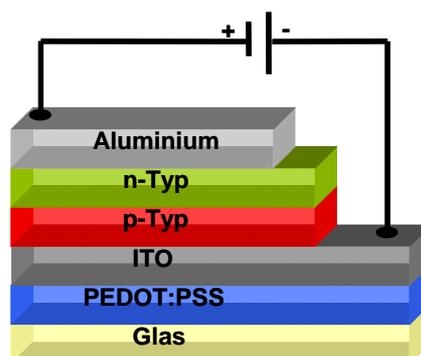


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Zweischicht Heterojunction Solarzelle.

Im Gegensatz zu Bildung eines klassischen p/n-Überganges, das p- und n- dotierte Halbleiter mit freien Ladungsträgern zur Ausbildung eines elektrischen Feldes an der Grenzfläche voraussetzt, resultiert der Ladungstransfer im undotiertem Donor- und Akzeptor-Material in der Differenz des Ionisierungspotentials des Donors und der Elektronenaffinität des Akzeptors. Durch Absorption eines Photons von (z. B. dem Donormaterial) wird ein Elektron vom HOMO in das LUMO angeregt. Befindet sich ein Akzeptormolekül in räumlicher Nähe, findet ein Elektronentransfer in das LUMO des Akzeptors statt, wenn folgende *Gleichung 3* erfüllt wird:

$$\textbf{Gleichung 3: } I_{D^*} - A_A - U_C < 0$$

Hierbei steht I_{D^*} für das Ionisierungspotential des angeregten Zustand des Donors (D^*), A_A für die Elektronenaffinität des Akzeptors und U_C für die effektive Coulomb-Wechselwirkung.^[47] Hierbei können nur die generierten Excitonen, die sich ca. 10-20 nm von der Donor-Akzeptor-Grenzschicht befinden, diese erreichen, um dissoziieren zu können. Der Rest der absorbierten Photonen geht durch Rekombination verloren. In einer Doppelschicht-Solarzelle konnte eine Leistungseffizienz von $\eta = 3,6 \%$ mit einem Kupferphthalocyanin/ C_{60} -Paar erreicht werden.^[48,49]

1.3.2.2. Aufbau einer „bulk heterojunction“-Solarzelle

Die Bezeichnung „bulk heterojunction“ steht für ein Gemisch aus Donor- und Akzeptorkomponenten (*Abbildung 19*). Donor und Akzeptor bilden ein interpenetrierendes Netzwerk mit Nanometer-Dimensionen. Der Abstand zwischen den Grenzflächen ist bevorzugt im Bereich der Diffusionslänge der Excitonen. Durch die Vergrößerung der internen Grenzfläche konnte der Wirkungsgrad organischer Solarzellen verbessert werden.^[13] Hierbei ist die Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten über das gesamte Volumen der aktiven Schicht verteilt, so dass die Ladungsgeneration im gesamten Absorbervolumen stattfindet. Damit die separierten Ladungsträger zu den jeweiligen Elektroden gelangen, müssen die Verläufe der Löcher und Elektronen transportierenden Phasen (Pfade) durchgehend sein. Mit anderen Worten, die Löcher- und Elektronenphasen müssen ein durchgehendes, sich durchdringendes Netzwerk im Nanobereich bilden. Die Ausbeute an freien Ladungsträgern kann bei einer „bulk heterojunction“-Solarzelle bei nahezu 100 % liegen.

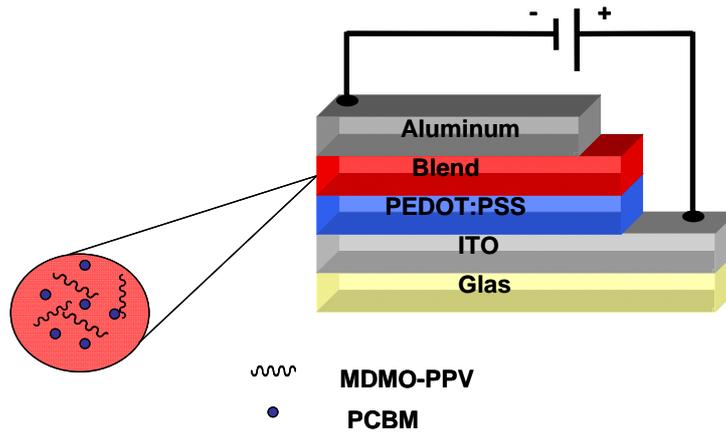


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Donorpolymer/Fulleren „bulk heterojunction“-Solarzelle. Die aktive Schicht befindet sich zwischen der ITO-Elektrode, die mit einer p-leitenden PEDOT:PSS-Schicht beschichtet ist, und der Al-Elektrode.

In *Abbildung 20* ist die Strom-Spannung-Kennlinie einer Solarzelle abgebildet.^[50] Es ist deutlich zu erkennen, dass im Dunklen nahezu kein Strom fließt, solange an den Elektroden keine höhere Spannung als die Leerlaufspannung (V_{oc}) angelegt wird. Diese Art der Schaltung wird *forward bias* genannt und wird üblicherweise im Betrieb von LEDs verwendet. Bei Bestrahlung einer Solarzelle fließt der Strom in die entgegengesetzte Richtung; die Schaltung wird dann als *reverse bias* bezeichnet. Die Strom-Spannung-Kennlinie (durchgezogene Linie), wird von dem Bauteil erzeugt, wenn es beleuchtet wird (*Abbildung 20*). Die Schnittpunkte mit der Abszisse und der Ordinate ergeben die Werte für die Leerlaufspannung (V_{oc}) und für die Kurzschlussstrom (I_{sc}). Der „maximum power point“ (P_{max}) ist der Punkt der Strom-Spannung-Kennlinie einer Solarzelle, an dem die größte Leistung entnommen werden kann. Wird P_{max} durch das Produkt von I_{sc} und V_{oc} dividiert, erhält man den sogenannten Füllfaktor. Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle wird durch folgende *Gleichung 4* und *5* definiert:

$$\text{Gleichung 4: } \eta = \frac{V_{oc} * I_{sc} * FF}{P_{in}}$$

$$\text{Gleichung 5: } FF = \frac{I_{mpp} * V_{mpp}}{I_{sc} * V_{oc}}$$

Hierbei ist V_{oc} die Leerlaufspannung, I_{sc} die Kurzschlussstrom, FF ist der Füllfaktor und P_{in} ist die einfallende Lichtintensität. Für Testzwecke wird P_{in} auf 1000 Wm^{-2} normiert. Dieser

Wert entspricht der Sonnenintensität auf der Erde bei einem Einfallswinkel von 45° (AM 1,5).

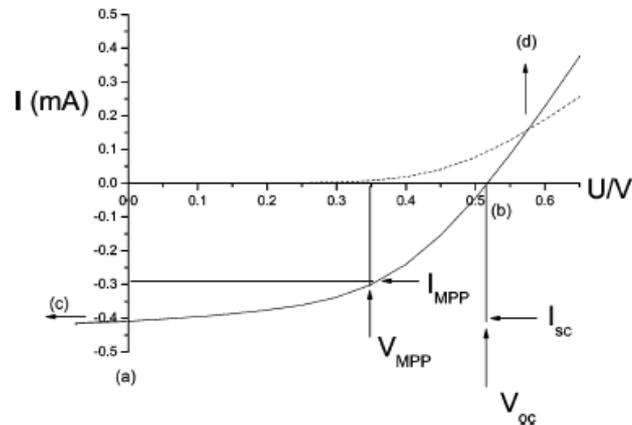


Abbildung 20: Strom-Spannungs-Kennlinie (I - U -Kennlinie) einer organischen Solarzelle (im Dunklen: gestrichelte Linie, Beleuchtet: durchgezogene Linie).

Neben dem Wirkungsgrad η stellt auch die externe Quantenausbeute (EQE) einen wichtigen Parameter für die Leistung einer Solarzelle dar. Als externe Quantenausbeute wird das Verhältnis der Anzahl der erzeugten freien Ladungsträger zur Anzahl der absorbierten Photonen vom Halbleitermaterial bezeichnet (Gleichung 6).

$$\text{Gleichung 6: } EQE [\%] = \frac{\text{Zahl der erzeugten Ladungsträger}}{\text{Zahl der auftreffenden Photonen}}$$

1.4. Low bandgap“-Polymere für „bulk heterojunction“-Solarzellen

Seit einigen Jahren besteht ein starkes Forschungsinteresse an der Entwicklung von organischen Molekülen^[51,52] bzw. konjugierten Polymeren^[53,54,55,56,57] als neue Halbleitermaterialien für photovoltaische Anwendungen. Dabei spielte die Entwicklung von Polymeren mit kleiner Bandlücke (> 2 eV), den so genannten „low bandgap“-Polymeren, eine entscheidende Rolle, die in der Kombination mit Fullerenen einen ultraschnellen, photoinduzierten Energietransfer an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche zeigen.^[44] Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über verschiedene Polymerklassen und über die Anforderungen an diese Materialien geben, damit sie als Solarzellenmaterialien eingesetzt werden können.

Brabec *et al.*^[58] publizierte im Jahre 2002 ein alternierendes PTPTB-Copolymer, das aus einer elektronenarmen 2,1,3-Benzothiadiazol-Einheit (B) und einer elektronenreichen *N*-Dodecyl-2,5-bis(2'-thienyl)pyrrol-Einheit (TPT) bestand (Abbildung 21). Die Synthese von PTPTB erfolgte durch eine Pd-katalysierte Stille-Kreuzkupplungsreaktion von 2,5-Bis(5-trimethylstannyl-2-thienyl)-*N*-dodecylpyrrol und 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol.^[59,60] Trotz einer niedrigen Bandlückenenergie von 1,7 eV, konnte die „bulk heterojunction“-Solarzelle mit dem PTPTB:PCBM-System eine Effizienz von nur $\eta = 1$ % erreichen. Begrenzt wurde die Effizienz u.a. durch den niedrigen Füllfaktor von $FF = 0,37$.

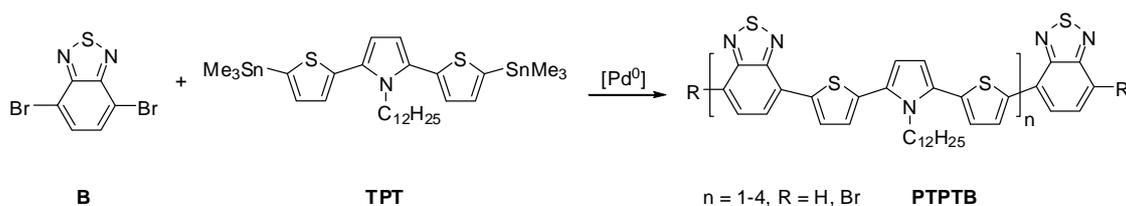


Abbildung 21: Herstellung von PTPTB.

Eine weitere interessante Klasse von Copolymeren stellen Polyfluoren-Copolymere dar, die aufgrund ihrer hohen Ladungsträgемобilitäten und ihrer guten Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen in der Photovoltaik Anwendung gefunden haben.^[61,62] Svensson *et al.*^[63] synthetisierten im Jahre 2003 ein Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl)-*alt*-(4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol)] (PFDTBT) (Abbildung 22), indem sie dibromfunktionalisiertes 4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol (DTB) mit 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren (F) umsetzten. Dabei wurde eine

Effizienz von $\eta = 2,2 \%$ für daraus aufgebaute „bulk heterojunction“-Solarzellen bestehend aus einem PFDTBT/PCBM-Blend erhalten.

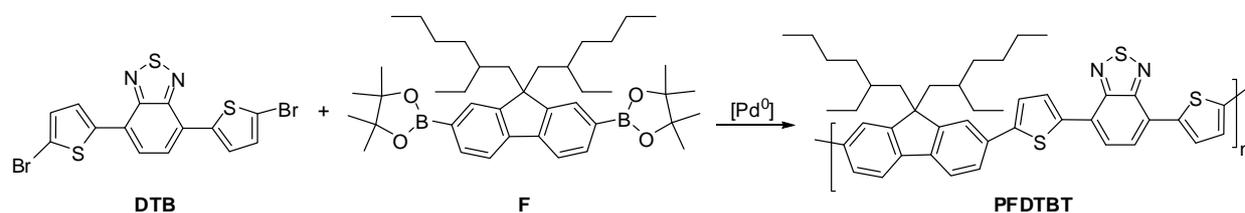


Abbildung 22: Herstellung von PFDTBT.

Als weiteres „low bandgap“-Polymer soll hier sogenanntes APFO-Green 2 vorgestellt werden. Dieses alternierende Copolymer wurde 2003 von Zhang *et al.*^[64] mittels einer Pd-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung aus 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-dioctyl-fluoren und 5,7-Bis(5-bromthien-2-yl)-2,3-diphenyl-thieno[3,4-*b*]pyrazin hergestellt (Abbildung 23). Solarzellen basierend auf dem APFO-Green 2/PCBM-System zeigten eine Effizienz von nur $\eta = 0,9 \%$. Die niedrige Effizienz war wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit des APFO-Green 2 zurückzuführen. Zhang *et al.*^[65] berichtete, dass nach Soxhlet-Extraktion mit Chloroform nur 5 % des Polymers löslich waren und das Molekulargewicht durch Gelpermeationschromatographie (engl. *size exclusion chromatography*; SEC) nicht gemessen werden konnte, da auch in 1,2,4-Trichlorbenzol Aggregate gebildet wurden.

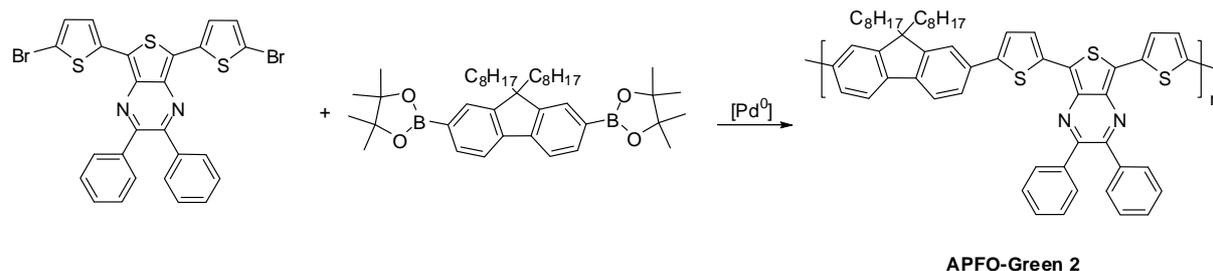
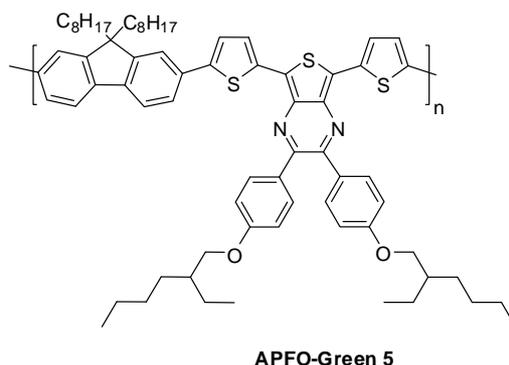


Abbildung 23: Herstellung von APFO-Green 2.

Um das Löslichkeitsproblem zu umgehen, wurde im Jahr 2006 von Zhang *et al.*^[65] ein lösliches APFO-Green 2-Derivat (APFO-Green 5) synthetisiert, das zusätzlich zwei löslichkeitsvermittelnde verzweigte Alkoxy-Seitenketten an der Thieno-[3,4-*b*]pyrazin-Einheit trägt (Abbildung 24). Durch den Einbau der Alkoxy-Seitenkette wurde der Wirkungsgrad der „bulk heterojunction“-Solarzellen von $\eta = 0,9 \%$ auf $2,2 \%$ erhöht.



APFO-Green 5

Abbildung 24: Struktur von APFO-Green 5.

Im gleichen Jahr veröffentlichte Ashraf *et al.*^[66] ein weiteres „low bandgap“-Polymer (P2) (Abbildung 25), das durch Umsetzung des elektronenreichen 3,4-Didodecyl-2,5-diethynylthiophens (M2) mit dem elektronenarmen 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazin (M4) in einer Pd-katalysierten Sonogashira-Kupplung hergestellt wurde. Durch die Einführung einer Ethineinheit zwischen der Thienopyrazin-Einheit und der alkylsubstituierten Thiophen-Einheit wird die Planarisierung der Polymerkette erleichtert. In „bulk heterojunction“-Solarzellen wurde ein Wirkungsgrad von $\eta = 2,37\%$ bestimmt.

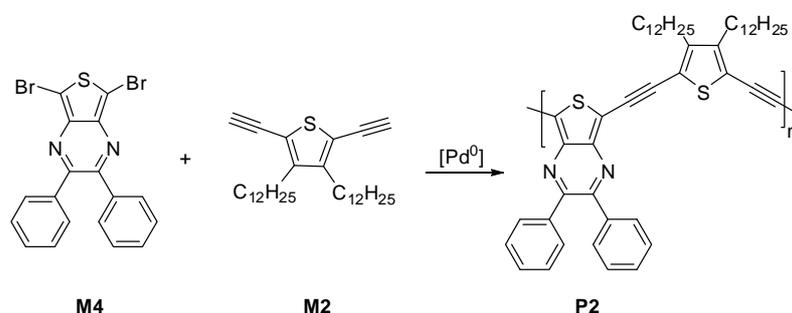


Abbildung 25: Herstellung von P1.

Eine besondere Klasse von „low bandgap“-Polymeren sind regioreguläre Poly(3-alkylthiophene), besonders Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) (Abbildung 15).^[16] Ein Wirkungsgrad von ca. 4,4 % in „bulk heterojunction“-Solarzellen aus Poly(3-hexylthiophen)/PCBM-Blends wurde von Li *et al.*^[67] erstmals im Jahre 2005 erreicht, indem die P3HT/PCBM-Blends bei unterschiedlich langen Zeiten getempert wurden. Für P3HT wurde durch Tempern eine Absorptionsverschiebung zu kleineren Energien beobachtet.^[68] Hierbei erfolgt ein Übergang zu einer flacheren, höher geordneten Struktur des Polymerrückgrates. Dieser Strukturumwandlungsprozess wird vom temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen abstoßenden und anziehenden sterischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten kontrolliert. Die Zunahme der intermolekularen Wechselwirkungen

zwischen den Polymerketten führt zu einer Erniedrigung der Bandlücke.^[69] Der Einfluss des Molekulargewichtes von Poly(3-hexylthiophen) auf die Solarzellenleistung wurde von Schilinsky *et al.*^[70] untersucht. Hierbei wurden maximale Effizienzen für die P3HT/PCBM „bulk heterojunction“-Solarzellen für zahlenmittlere Molekulargewichte (\overline{M}_n) von > 10.000 g/mol erreicht. Kleinere Molekulargewichte führten zu einer Verringerung der Lochbeweglichkeiten, und somit zu schlechteren Effizienzen, die durch eine Abnahme des π -stackings in der P3HT-Phase erklärt wird.

Eine andere Möglichkeit der Effizienzsteigerung ist ein Wechsel des Akzeptormaterials. Die Leistungseffizienzen von MDMO-PPV/Fulleren-Solarzellen konnte auf bis zu $\eta = 3 \%$ gesteigert werden, indem PC₆₁BM durch das asymmetrische PC₇₁BM ersetzt wird.^[71,72] Die Verwendung von asymmetrischen C₇₀-Fullerenen erhöht die Absorption im sichtbaren Bereich, was zu einer besseren Überlappung mit dem Sonnenspektrum, verglichen mit dem C₆₁-Analog, führt.

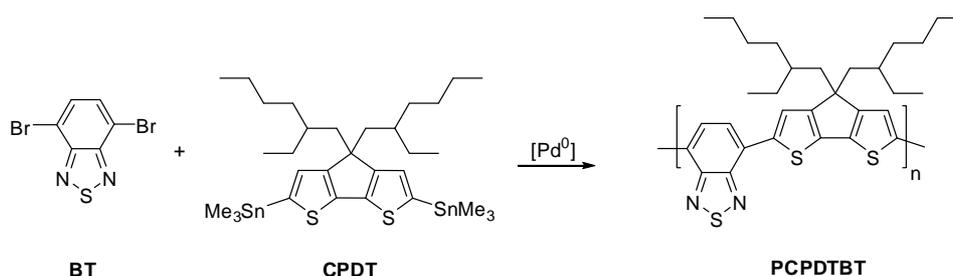


Abbildung 26: Herstellung von PCPDTBT.

Unter Verwendung von Cyclopentadithiophen-Bausteinen wurden von Mühlbacher *et al.*^[73] neue „low bandgap“-Copolymere synthetisiert. Der 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-Baustein besitzt gegenüber einem Thiophen-Baustein den Vorteil, dass eine Löslichkeitssteigerung durch Alkylierung der 4-Position des CPDTs erreicht werden kann, ohne dass eine signifikante Verdrillung zwischen den Donor- und Akzeptoreinheiten, wie sie bei alkylsubstituierten Thiophenbausteinen im Falle einer 2,2'-Verknüpfung zu beobachten ist, stattfindet. PCPDTBT wurde durch eine Stille-Reaktion von 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol und Bis(trimethylstannyl)-4,4-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen erhalten. Das PCPDTBT-Copolymer besitzt hohe Ladungsträgermobilitäten von $\mu_h = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, eine Bandlücke von 1,6 eV und eine gute Prozessierbarkeit. Durch die Kombination dieser Eigenschaften und durch die Nutzung von PC₇₁BM konnte die Effizienz auf 3,2 % gesteigert werden ($EQE > 25 \%$).^[71,73]

Für die Effizienz einer Solarzelle ist neben der Größe der Bandlücke auch die Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus wichtig. Zum einen wird durch die Energiedifferenz zwischen dem niedrigstem unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Elektronenakzeptors (1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl[6,6]C₆₁; PCBM) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Elektronendonors (z. B. „low bandgap“-Polymer)^[74,75], die Leerlaufspannung (V_{oc}) festgelegt, die möglichst hoch sein soll. Zum anderen resultiert aus der Lage des LUMO-Niveaus die treibende Kraft, die den Elektronentransfer vom Polymer zum PCBM ermöglicht. Hierbei muss das LUMO-Niveau des Elektronendonors ca. 200 meV höher als das des Elektronenakzeptors liegen, damit die Dissoziation der Excitonen an der Donor-Akzeptor-Grenzschicht erfolgen kann.^[76,77] In der *Abbildung 27* sind einige Beispiele der Energieniveaus verschiedener Polymere aufgeführt, wobei auch das Energieniveau eines „idealen“ Elektronendonors für eine Kombination mit PCBM abgebildet ist.

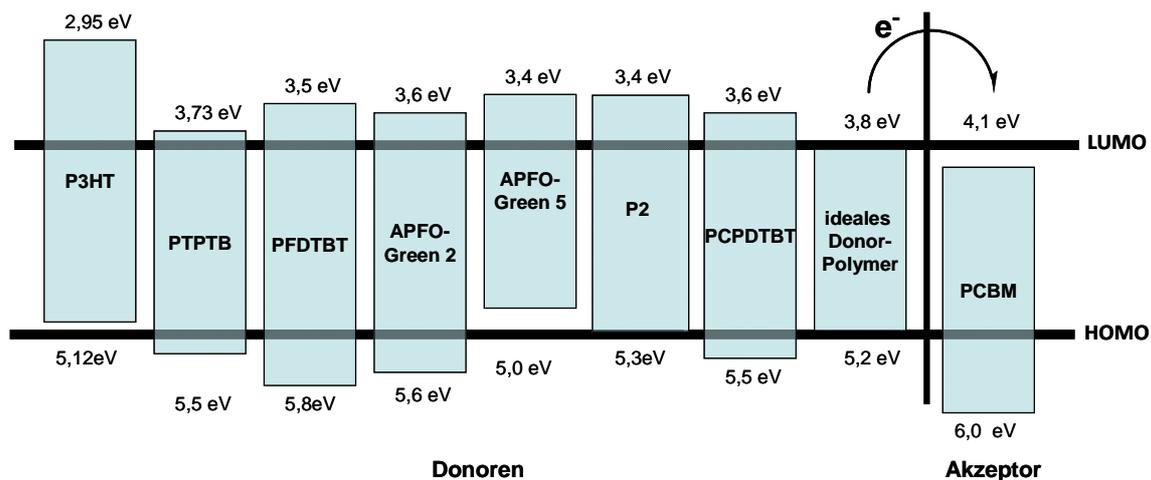


Abbildung 27: HOMO- und LUMO-Energieniveaus für ein ideales Donor-Polymer im Vergleich mit den HOMO-LUMO-Niveaus von P3HT, PTPTB, PFDTBT, APFO-Green 2, APFO-Green 5, PCPDTBT, PCBM.

Eine weitere Erniedrigung der Bandlücke des Donors hat zur Folge, dass einerseits durch das Herabsetzen des Oxidationspotentials (HOMO) eine Reduzierung der Leerlaufspannung V_{oc} resultiert, und andererseits durch die Herabsetzung des Reduktionspotentials (LUMO) die Triebkraft für einen Elektronentransfer zum Akzeptor verringert wird.

1.5. Synthesemethoden

Zu den wichtigsten Synthesemethoden zur Darstellung von konjugierten Monomeren und Polymeren gehören Übergangsmetall-katalysierten C-C-Kreuzkupplungsreaktionen. Im Allgemeinen werden Kreuzkupplungsreaktionen als eine Reaktion zwischen einer aktivierten Arylverbindung ($X = -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{I}, \text{OTf}, -\text{OTos}$) mit geeigneter Abgangsgruppe und einem negativ polarisiertem Kohlenstoffatom (Carbanion) angesehen. Trotz der erhöhten Basizität des Chlors konnten in jüngster Zeit auch technisch leicht zugängliche Arylchloride eingesetzt werden.^[78] Als Nucleophile kommen neben metallorganischen Reagenzien wie z. B. Bor- (Suzuki-Miyaura), Magnesium- (Kumada-Tamao), Zink- (Negishi), Zinn- (Stille) und Siliziumverbindungen (Hiyama), auch C-H-acide Derivate wie z. B. terminale Alkine (Sonogashira) zum Einsatz.

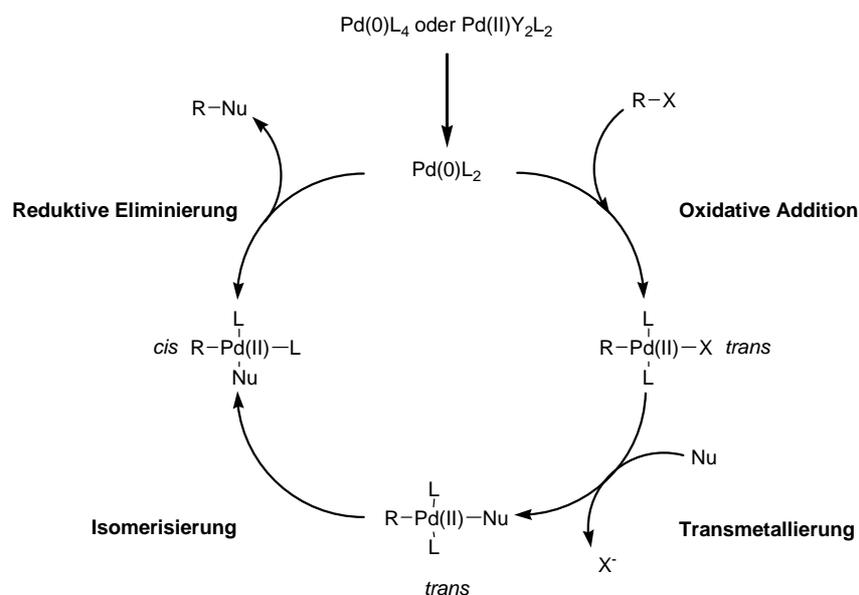


Abbildung 28: Allgemeiner Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplung.

Unter der großen Vielfalt von Übergangsmetallkomplexen, die in den Kreuzkupplungsreaktionen verwendet wurden, haben sich vor allem Palladium- und Nickel-Komplexe durchgesetzt. In den letzten zehn Jahren wurde auf dem Gebiet der Kreuzkupplungsreaktionen intensiv geforscht, so dass inzwischen auch Kreuzkupplungen zwischen Kohlenstoff- und Heteroatomen möglich sind.^[79,80,81] In *Abbildung 28* ist der anerkannte Katalysemechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit Palladiumkomplexen vereinfacht dargestellt.^[82] Im ersten Schritt entsteht aus dem eingesetzten Metallkomplex durch Ligandenaustauschprozesse und/oder Reduktionsprozesse die aktive Katalysatorspezies

Metall(0)L₂. Hierbei müssen die Liganden einerseits an der die Metall(0)L₂-Spezies stark genug koordinieren, damit die niedrige Oxidationsstufe des elektronenreichen Nickel(0)- oder Palladium(0)-Zentrums durch π -Rückbindung stabilisiert werden kann, und andererseits muss ihre Koordination auch schwach genug sein, um freie Koordinationsstellen für die eintretenden Substituenten zur Verfügung zu stellen. Wird ein Metall(II)- anstelle eines Metall(0)-Katalysators eingesetzt, muss dieser vorher noch reduziert werden, bevor das Metall in die Arylhalogenid-Bindung insertiert. Als nächstes reagiert ein Arylhalogenid mit der Metall(0)L₂-Spezies unter Bildung eines stabilen *trans*-konfigurierten Komplexes, wobei das Metall in die Oxidationsstufe +2 oxidiert wird. Der entstandene Metall(II)-halogenidkomplex bildet nun einen 16-Elektronen-Komplex. Nach der *oxidativen Addition* folgt die *Transmetallierung*, bei der ein Austausch des Halogenids gegen den organischen Rest erfolgt. Bei metallorganischen Verbindungen mit Bor und terminalen Alkinen erfolgt dieser Schritt nur unter Zusatz von Basen. Durch die *trans/cis*-Isomerisierung wird der Schritt der *reduktiven Eliminierung* eingeleitet. Nach der reduktiven Eliminierung des organischen Kupplungsprodukts, wird die Metall(0)-Spezies (18 Elektronen) wieder erhalten. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die *oxidative Addition* oder die *Transmetallierung* angenommen.^[83]

1.5.1. Suzuki-Miyaura-Kupplung

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung^[84,85] stellt neben der Heck-^[86] und Stille-Reaktion^[87,88] eine der gebräuchlichsten Kreuzkupplungsreaktionen Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen dar. Unter ihr versteht man eine Kreuzkupplung zwischen einem Alkyl-, Vinyl- oder Arylboran mit einem Aryl- oder Vinylhalogenid, -triflat oder -enolphosphat unter Palladium-Katalyse und basischen Bedingungen. Umsetzungen, die durch diese Kreuzkupplungsmethode möglich werden, sind in der *Abbildung 29* abgebildet.

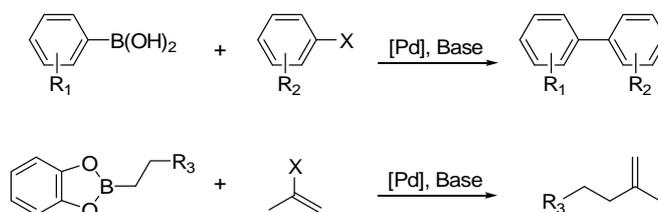


Abbildung 29: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zur Knüpfung von C-C-Bindungen.

Die elektrophilen Spezies können als Substituenten (X) Iod, Brom, Triflat oder Chlor tragen. Das Nucleophil kann eine freie Boronsäure, ein Dialkyl- oder cyclischer Boronsäureester sein (Abbildung 30).

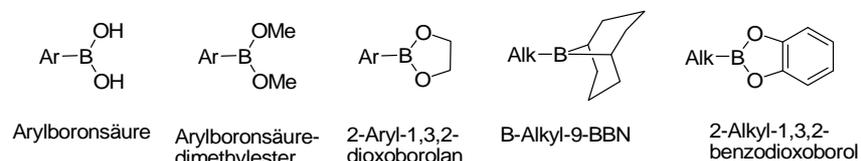


Abbildung 30: Auswahl von Bornucleophilen für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.

Im Vergleich zu anderen Reaktionen liegt die Stärke der Suzuki-Miyaura-Reaktion^[89] in der schonenden Reaktionsführung und der Vielseitigkeit bei der Synthese von Aryl- bzw. Alkylkomponenten, und in der geringen Toxizität der Bor-Nebenprodukte^[90] (im Gegensatz zu Stannylverbindungen).^[91] Der gängigste Weg, die Aryl- bzw. Alkylborankomponente herzustellen, ist die Alkylierung eines Bor-Elektrophils mit einem Aryl- bzw. Alkyl-Lithium- oder einem Grignard-Reagens. Im Allgemeinen sind sterisch ungehinderte, elektronenreiche Borane und elektronenarme Vinyl- und Arylhalogenide oder triflate die reaktivsten Partner für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen.^[92,93,94] Ein häufiges Problem bei Kupplungsreaktionen von Organometallverbindungen, die an einem sp^3 -C-Atom metalliert sind und über Wasserstoffatome in β -Stellung verfügen, ist die Neigung des Alkyl-Palladium-Komplexes, eine β -Hydrid-Eliminierung statt der reduktiven Eliminierung einzugehen.^[95] Wie schon erwähnt, ist ein Basen-Zusatz unentbehrlich für Suzuki-Miyaura-Reaktionen, da sie an mehreren Stellen des Katalysezyklus beteiligt ist. Bei der Transmetallierung erfolgt die Hydrolyse der Organopalladium(II)-Halogenid-Spezies zur reaktiveren Organopalladium(II)-Hydroxid-Verbindung. Die bedeutendste Rolle besitzt die Base durch eine Addition an die Bor-Spezies. Tetravalentes Bor verstärkt den anionischen Charakter des organischen Rests. Durch den Basen-Zusatz erfolgt außerdem eine Komplexbildung von Nebenprodukten und die Regenerierung des Katalysators.

1.5.2. Stille-Kupplung

Die Stille-Reaktion^[86,87,88,96] hat sich neben der Suzuki-Reaktion als eine der effizientesten und selektivsten palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion etabliert. Bei der Stille-Reaktion wird ein Arylhalogenid mit einer Stannylverbindung unter Palladiumkatalyse gekuppelt (*Abbildung 31*).

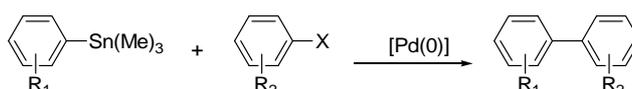


Abbildung 31: Aryl-Aryl-Kreuzkupplung nach Stille.

Die ersten Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Kupplungen von Organozinnverbindungen mit organischen Elektrophilen stammen von Eaborn^[97] und Kosugi^[98,99,100] im Jahr 1976/1977. 1978 wurde von Stille *et al.*^[101] aufgrund der umfassenden synthetischen und mechanistischen Studien diese Reaktion zur einer Standardmethode der organischen Synthesechemie gemacht. Die Stille-Kupplung ist eine besondere effiziente Methode zur Umwandlung von hoch funktionalisierten Molekülen, da sie gegenüber den meisten funktionellen Gruppen eine große Toleranz aufweist. Außerdem sind die Stannylverbindungen relativ hydrolyse- und oxidationsbeständig.^[102] Der einzige Nachteil der Stannylverbindungen liegt in ihrer hohen Toxizität. Für industrielle Anwendungen ist diese Reaktion nicht sonderlich attraktiv, da durch eine umweltgerechte Entsorgung der Reagenzien und Nebenprodukte ein Kostenanstieg hervorgerufen wird.

1.5.3. Yamamoto-Kupplung

Eine weitere wichtige Reaktion stellt die Nickel(0)-initiierte Kondensation von zwei halogenierten Aromaten dar, die nach einem „Katalysezyklus“ aufgezeigt in *Abbildung 32* verläuft. Von Semmelhack *et al.*^[103,104] wurde als erstes die Kupplung zweier Arylhalogenide unter Benutzung eines Ni(COD)₂-Katalysators [Bis(1,5-Cyclooctadien)-nickel] in stöchiometrischen Mengen beobachtet. Diese sogenannte Yamamoto-Kupplung stellt eine präparativ milde Variante zur drastischen, Kupfer-katalysierten Ullmann-Kupplung dar.^[105] Erst durch den Einsatz von 2,2'-Bipyridyl (bpy) wurden von Yamamoto *et al.*^[106,107,108] hohe

Ausbeuten an Biaryl unter sehr milden Reaktionsbedingungen erhalten. Detaillierte Untersuchungen zu dieser Kreuzkupplungsreaktion wurden von Semmelhack,^[103] Yamaoto^[109] und Kochi^[110] durchgeführt, vor allem um den Mechanismus des Katalysezyklus aufzuklären.

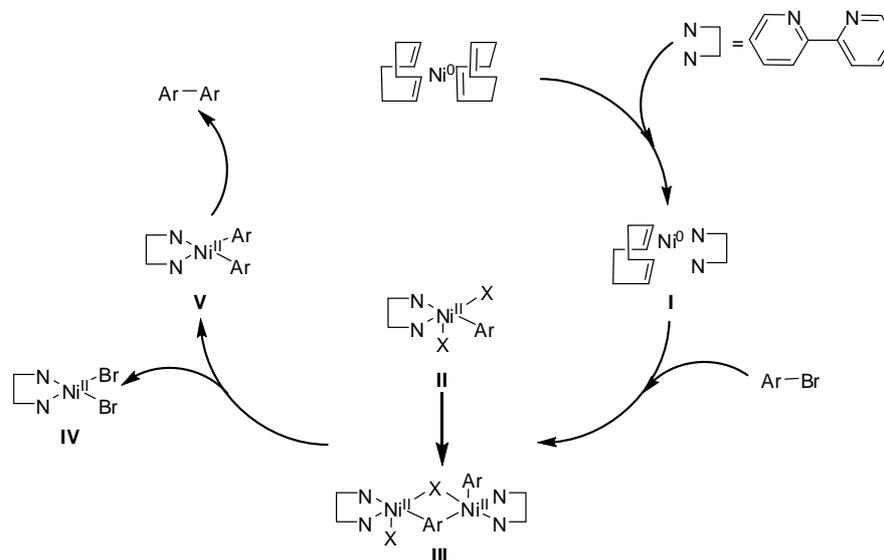


Abbildung 32: Schema einer Übergangsmetallinitiierten C-C-Kupplungsreaktion nach Yamamoto.

Bei der Yamamoto-Kupplung findet zuerst ein Ligandenaustausch statt, bei dem ein COD-Molekül durch ein bpy-Molekül verdrängt wird (**I**). Anschließend erfolgt der oxidative Einbau des Arylhalogenids in den Ni(0)-Komplex **II**, der sofort zum Komplex **III** dimerisiert. Durch die folgende Disproportionierung des Komplexes werden die Komplexe **IV** und **V** erhalten. Die reduktive Eliminierung des Biaryls aus dem entstandenen Komplex **V** schließt den pseudokatalytischen Zyklus. Da der Komplex **IV** als Ni(II)Br₂ aus dem Katalysezyklus ausscheidet, wird hier die strenge Definition eines Katalysators verletzt. Durch den Zusatz von aktiviertem Zink^[111,112] kann jedoch die Ni(II)Br₂-spezies wieder reduziert und als Ni(0) dem Katalysezyklus wieder zugeführt werden.

2. Statistische Fluoren/Chinoxalin-Copolymere

2.1. Einleitung

Eine der wichtigsten Substanzklassen der halbleitenden Polymere stellen die Polyfluorene (PF)^[22,113] dar, die sich vor allem auf dem Gebiet der Polymer-Leuchtdioden^[114,115] als geeignet erwiesen haben. Polyfluorene besitzen neben einer hohen Effizienz in Photolumineszenz und Elektrolumineszenz eine hohe thermische Stabilität.^[30] Die blaue Emission^[61,116] von Polyfluoren kann durch den Einbau von Akzeptoren-Bausteinen in das PF-Rückgrat von blau, nach grün, gelb und rot verschoben werden. Auf diesem Wege lassen sich auch PF-Copolymere synthetisieren, die weißes Licht emittieren.^[123] Der Einbau von Akzeptorbausteinen in das Polyfluoren-Rückgrat führt zur Erniedrigung der LUMO-Energieniveaus bzw. zu einer Erhöhung des Elektronenakzeptor-Charakters der resultierenden Copolymere. Die Akzeptorbausteine sind dabei z. B. Benzothiadiazol,^[117] Pyridin,^[118] Naphthoselenadiazol,^[137] Dithienopyridin,^[119] Diphenylchinoxalin^[120] oder N,N'-Diphenyl-perylentetra-carbonsäurediimid^[121] (Abbildung 33).

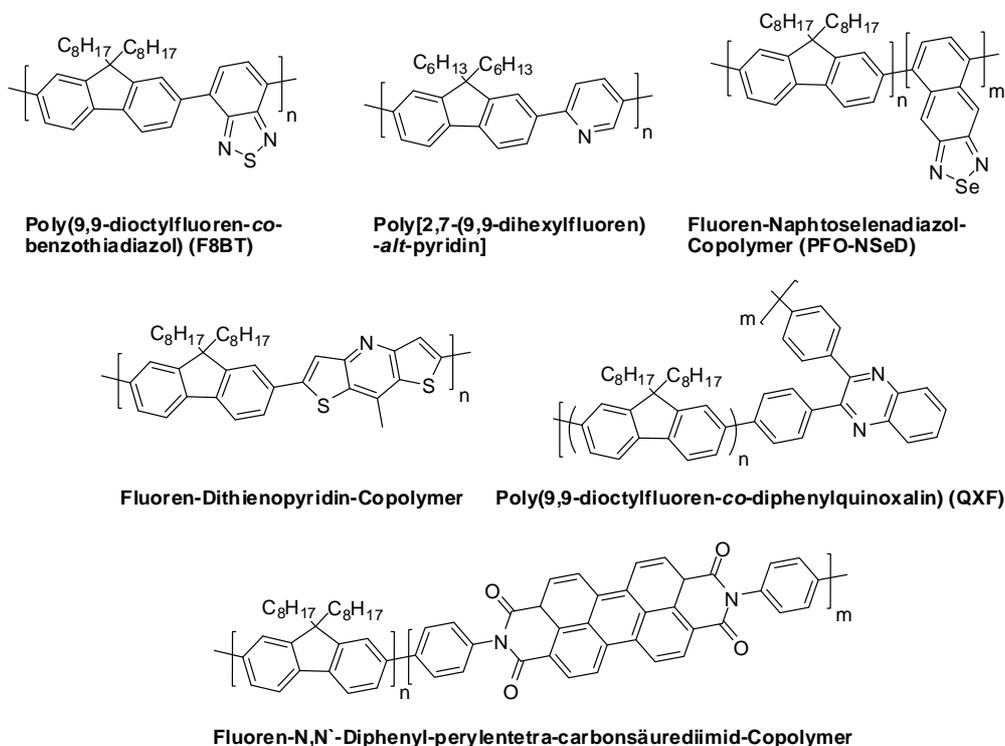


Abbildung 33: Strukturen Fluoren-basierter, alternierender und statistischer Copolymere mit Akzeptorbausteinen wie Benzothiadiazol, Pyridin, Naphthoselenadiazol, Dithienopyridin, Diphenylchinoxalin oder N,N'-Diphenyl-perylentetra-carbonsäurediimid.

Der Einbau der Akzeptorbausteine kann generell statistisch oder alternierend erfolgen. Während in statistischen Copolymeren der Akzeptorgehalt über einen großen Bereich variiert werden kann,^[120,122] ist dieser in alternierenden Copolymeren^[123,124,125] meist bei einem Verhältnis von 1:1 fixiert. Auf diese Weise lassen sich Bandlücken und somit die Energieniveaus der lichtemittierenden angeregten Zustände besonders der statistischen Copolymere systematisch variieren.^[126]

Unter den Akzeptorbausteinen haben sich besonders auch Chinoxalin-Comonomereinheiten^[120,125,127] bewährt. Diese Bausteine ermöglichen es, die Bandlücke der Polyfluoren-basierten Copolymere so zu verändern, dass sie Licht von blauer bis gelb-oranger Farbe emittieren. Es hat sich zudem herausgestellt, dass statistische Polyfluoren-Copolymere mit Chinoxalin-Einheiten^[120] höhere OLED-Effizienzen (EQE > 1 % Photonen pro Elektron) im Vergleich zu alternierenden Copolymeren (EQE ca. 0,013 % Photonen pro Elektron) ergeben.^[128] Durch den Einbau der Chinoxalin-Einheiten verbessert sich der Elektronentransport im Material. Diese Eigenschaften machen derartige Fluoren/Chinoxalin-Copolymere zu interessanten Kandidaten für eine Anwendung in Mehrschicht-PLEDs.^[120]

Eine alternative Methode, die Farbe des emittierten Lichtes zu variieren, stellt die Darstellung von Copolymeren mit phosphoreszenten^[129,130,131,132,133] Übergangsmetallkomplexen als Akzeptor-Baustein dar. Ebenfalls möglich sind Blends mit anorganischen Nanokristallen verschiedener Größe und Emissionsfarbe, eingebettet in eine Polyfluoren-Matrix.^[134,135] In allen erwähnten Beispielen findet ein Energietransfer vom angeregten Zustand der Oligo- oder Polyfluoren-Komponente zu einem organischen, metallorganischen oder anorganischen Akzeptor statt.

2.2. Zielsetzung

In diesem Kapitel wird die Herstellung zweier Serien statistischer Fluoren-Copolymere mittels der Yamamoto-Kupplungsreaktionen^[130] beschrieben. In der ersten Serie werden 9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren- mit 2,3-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[*g*]chinoxalin-Bausteinen, und in der zweiten Serie mit 2,3-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen, copolymerisiert. Der Gehalt an Akzeptor-Bausteinen der zwei Serien reicht von 2, über 5, bis hin zu 15 mol %. Die chemische Charakterisierung der statistischen Copolymere erfolgte mittels NMR und GPC. Zusätzlich wurde neben den optischen Eigenschaften auch die Morphologie der statistischen Copolymere in dünnen Schichten untersucht. Anschließend

wurden die Materialien als Emitterschicht in organischen Leuchtdioden getestet. Durch den Einbau einer zusätzlichen Zwischenschicht aus Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-[1,4-phenylen-(4-*sec*-butylphenylimino)-1,4-phenylen] (TFB) zwischen der ITO-Anode und emittierendem Polymer konnte die Betriebsspannung (engl. *onset-voltage*) reduziert und die Lichtausbeute erhöht werden.

2.3. Synthese der Monomere und Polymere

Zur Herstellung der statistischen Fluoren-Copolymere wurde 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren mit den Comonomeren 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin (**5**) bzw. 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**6**) umgesetzt. Das für die Polymersynthese benötigte 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren wurde nach der Methode von Nothofer^[136] hergestellt, indem 2,7-Dibromfluoren unter basischen Bedingungen bisalkyliert wurde.

Nachfolgend soll die Synthese der Schlüsselbausteine 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin und 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin beschrieben werden. Eine wichtige Vorläuferverbindung zur Herstellung von 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin und 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin ist das 1,2-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion. 1,2-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (**1**) wurde mittels einer Pd-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion zwischen den kommerziell erhältlichen Verbindungen 4,4'-Dibrombenzil und 4-*tert*-Butylphenylboronsäure unter Zusatz von KOH in THF hergestellt (*Abbildung 34*).

Für die Vorläuferverbindung **1** erscheint im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett für die Protonen der *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 1,29$ ppm. Durch die Integration der aromatischen Protonen, die jeweils bei $\delta = 7,45, 7,54, 7,71$ und $8,01$ ppm als Dubletts mit den Kopplungskonstanten $^3J = 8,64$ Hz und $^3J = 8,13$ Hz zu sehen sind, konnte ein Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen von 16:18 ermittelt werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die erwarteten 11 Signale nichtäquivalenter Kohlenstoffe bei $\delta = 31,6, 34,9, 126,4, 127,3, 127,7, 130,9, 131,7, 136,4, 147,7, 152,4$ und bei $194,5$ ppm zu erkennen. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak von **1** bei $m/z = 474$ (M^+) gefunden.

Als nächstes erfolgte die Synthese von 1,4-Dibromnaphthalin-2,3-diamin (**2**) nach der Methode von Yang *et al.*^[137] Hierbei wurde Naphthalin-2,3-diamin mit Brom in Essigsäure

bei Raumtemperatur umgesetzt. Das resultierende 1,4-Dibromnaphthalin-2,3-diamin (**2**) wurde als Feststoff in 88%iger Ausbeute erhalten. Im folgenden Reaktionsschritt wurde 1,2-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (**1**) mit 1,4-Dibromnaphthalin-2,3-diamin (**2**) 12 Stunden bei 130 °C in Essigsäure umgesetzt. Das erhaltene 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[*g*]chinoxalin (**5**) wurde mittels Säulenchromatographie mit *n*-Hexan/THF als Eluent im Verhältnis 19:1 aufgereinigt. Der gelbe Feststoff wurde mit einer Ausbeute von 63 % isoliert.

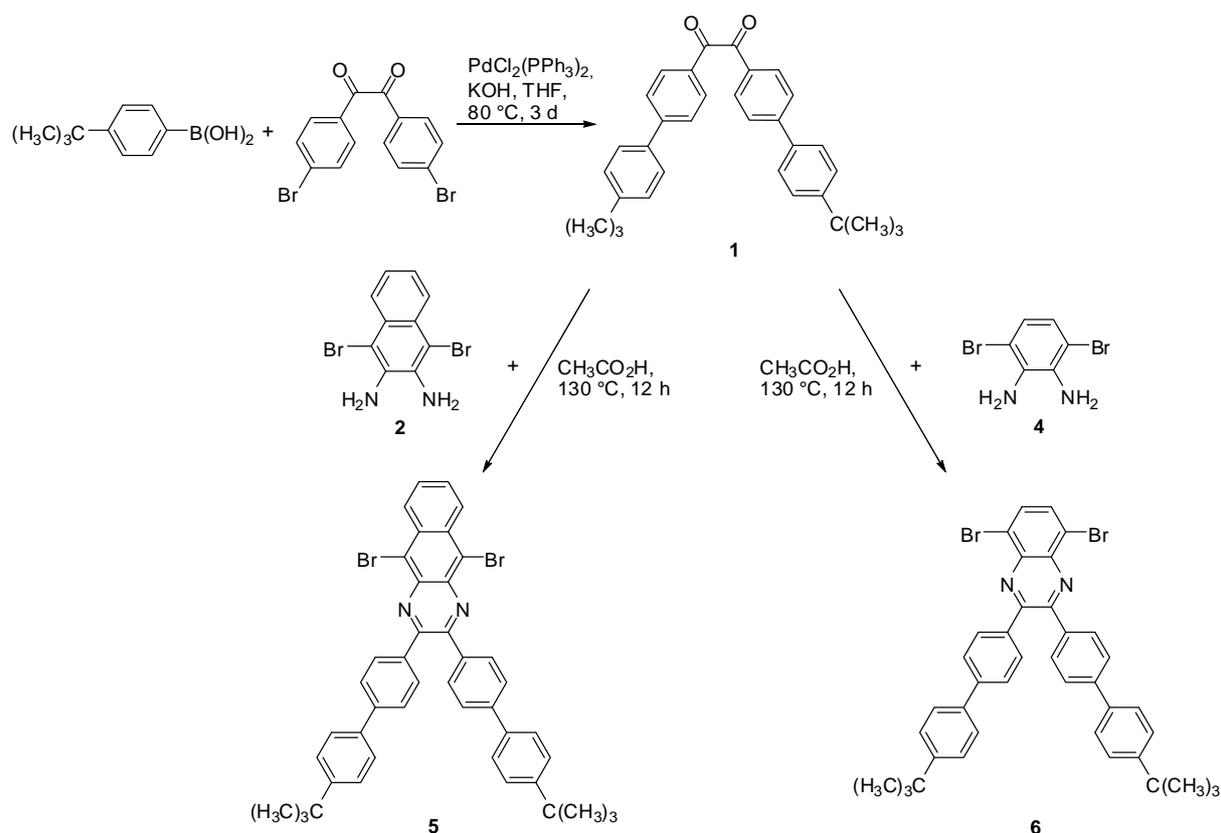


Abbildung 34: Darstellung von 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[*g*]chinoxalin (**5**) und 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**6**).

Die NMR- und EI-Massenspektren weisen eindeutig auf die Bildung von 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[*g*]chinoxalin (**5**) hin. Im ^1H -NMR-Spektrum von **5** (Abbildung 35) erscheint das Signal der aliphatischen Protonen **g** der *tert*-Butylgruppen als Singulett bei $\delta = 1,29$ ppm. Die aromatischen Protonen **c**, **d**, **e** und **f** liegen als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8,64$ Hz vor, und lassen sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung eindeutig zuordnen.

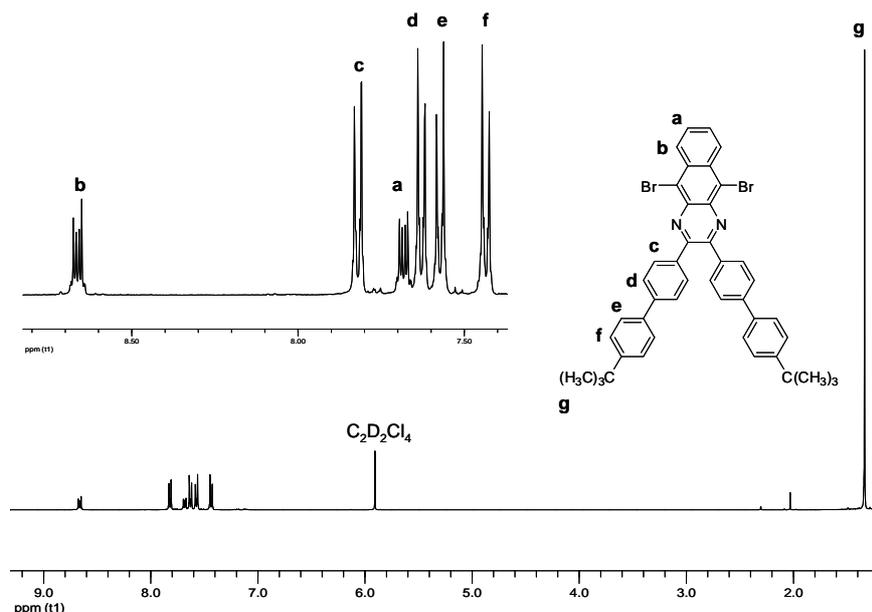


Abbildung 35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[*g*]chinoxalin (**5**).

Das Signal der Protonen **c** erscheint bei tieferem Feld bei $\delta = 7,79$ ppm, da diese aufgrund ihrer Kernumgebung weniger abgeschirmt sind. Durch den so genannten Dacheffekt lassen sich die Kopplungspartner der Protonen am Aromaten zuordnen. Die aromatischen Protonen **d**, **e** und **f** werden den Signalen bei $\delta = 7,62$, $7,58$ und $7,44$ ppm zugewiesen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können die Signale für die Protonen **a** und **b** über die Integration der Intensität bei $\delta = 7,70$ ppm ($^3J = 6,61$ Hz und $^4J = 3,05$ Hz) und $\delta = 8,65$ ppm ($^3J = 7,12$ Hz und $^3J = 3,56$ Hz) zugeordnet werden. Die 16 nichtäquivalenten Kohlenstoffatome werden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 31,6$, $34,8$, $124,7$, $126,2$, $127,0$, $127,1$, $129,0$, $128,7$, $131,1$, $133,4$, $136,2$, $136,8$, $137,0$, $142,5$, $151,4$ und $154,4$ ppm gefunden. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak von **4** bei 755 (M^+) detektiert.

Für die Synthese des 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalins (**6**) musste zuerst 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**4**) nach der Methode von Edlmann *et al.*^[138] hergestellt werden, bei der das 2,1,3-Benzothiadiazol in einer 62%igen HBr-Lösung unter Zusatz von Brom bei 130 °C zuerst in das 4,7-Dibrombenzothiadiazol (**3**) nach der Methode von Mancilha *et al.*^[139] umgewandelt wurde, und durch anschließende Reduktion mit NaBH_4 in das 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**4**) überführt wird. 4,7-Dibrombenzothiadiazol wurde als weiß-gelber Feststoff in 90%iger Ausbeute isoliert. Das Comonomer 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**6**) wurde abschließend hergestellt, indem das Diketon **1** mit 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**4**) in siedender Essigsäure umgesetzt wurde (Abbildung 34). Der weiße Feststoff wurde durch Umkristallisation aus *n*-Hexan aufgereinigt.

Für Verbindung **6** (die in 83%iger Ausbeute erhalten wurde) erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 36) erscheint das Signal der *tert*-Butylgruppen als Singulett bei $\delta = 1,29$ ppm, die der aromatischen Protonen **b**, **c**, **d** und **e** als Dubletts ($^3J = 8,13$ Hz) bei $\delta = 7,72, 7,60, 7,55$ und $7,42$ ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Signal für die aromatischen Protonen **a** dem Singulett bei $\delta = 7,87$ ppm zugeordnet werden. Die 12 nichtäquivalenten, aromatischen Kohlenstoffatome von **6** erscheinen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 124,0, 126,2, 127,0, 127,1, 131,0, 133,5, 136,7, 137,0, 139,5, 142,3, 151,4$ und $154,0$ ppm, die der aliphatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 31,6$ und $34,8$ ppm. Der Molekülpeak von **6** wird im EI-Massenspektrum bei $703,2$ (M^+) gefunden.

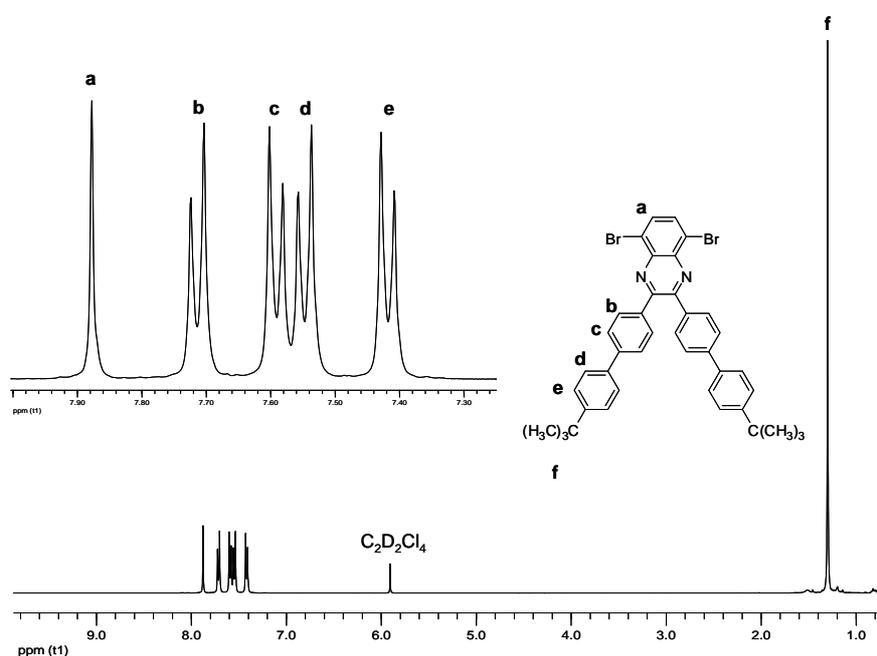
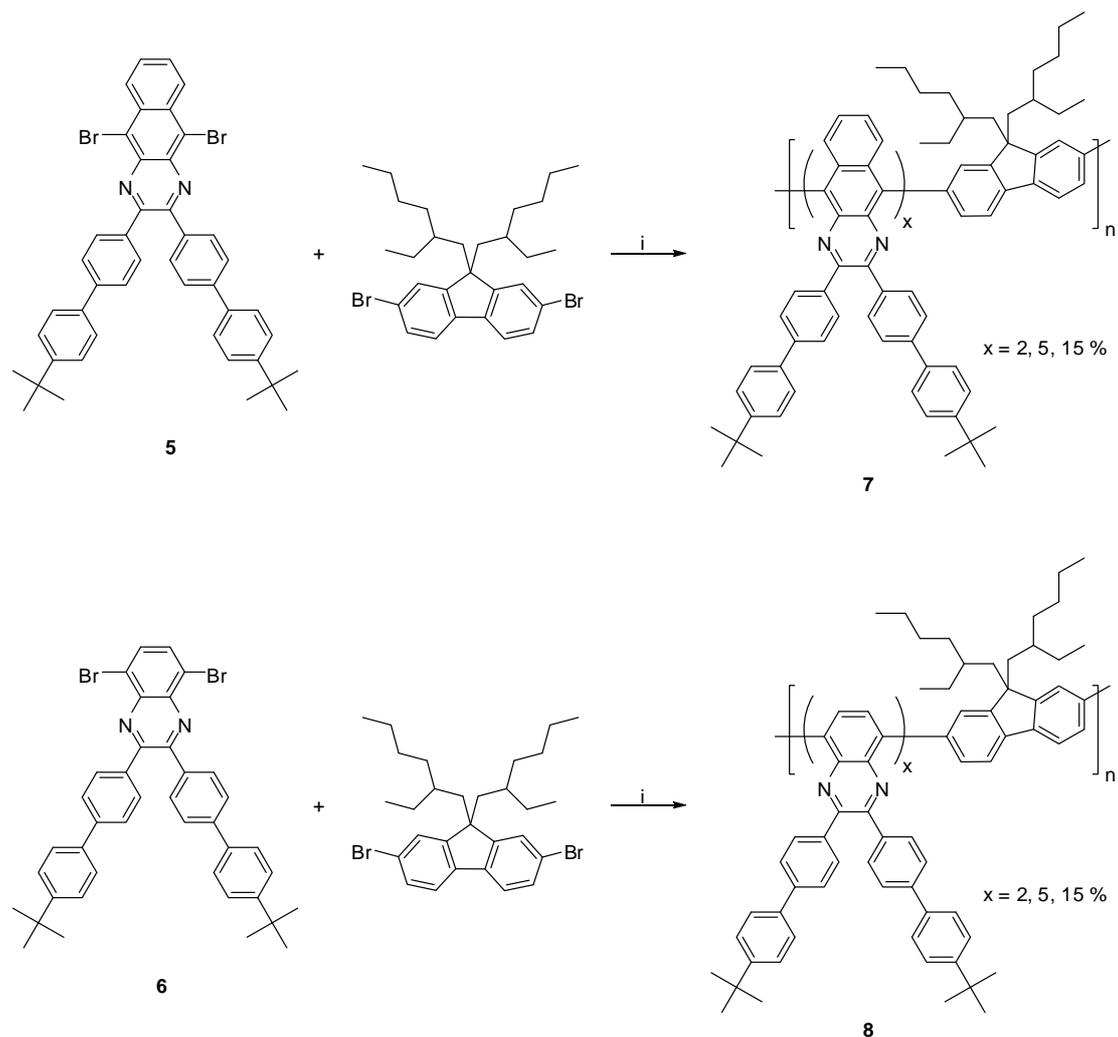


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**6**).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexylfluoren) und die Chinoxalin-Derivate **5** und **6** in π -konjugierte, statistische Copolymere mittels der Nickel(0)-katalysierten Polykondensation nach Yamamoto *et al.*^[140] eingebaut. Dabei wurden die beiden Comonomere unter Zugabe von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 2,2'-Bipyridyl in THF zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 3 Tage gerührt. Es wurden 2, 5 und 15 mol % 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo-[g]chinoxalin (**5**) zu 98, 95 und 85 mol % 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren zugegeben, um die Copolymere **7.1**, **7.2** und **7.3** zu erhalten (Abbildung 37).

Die statistischen Copolymere **8.1**, **8.2** und **8.3** wurden nach derselben Synthesevorschrift hergestellt, indem 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**6**) und 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren zur Reaktion gebracht wurden (*Abbildung 37*). Durch Extraktion mit Essigsäureethylester wurden niedermolekulare und oligomere Nebenprodukte entfernt. Die Polymere, die anschließend in Methanol ausgefällt wurden, sind in gängigen organischen Lösemitteln mittlerer Polarität wie Toluol oder THF löslich.



i, Ni(COD)₂, 2,2'-Bipyridyl, COD, THF, 80 °C, 3 d

Abbildung 37: Darstellung statistischer Copolymere bestehend aus 9,9-Bis(2-ethylhexyl)-fluoren- und 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[*g*]chinoxalin- (**7.1-7.3**) bzw. 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen (**8.1-8.3**).

Da die ¹H-NMR-Spektren der Copolymere **7.1-7.3** sehr ähnlich sind, wird im Rahmen dieser Arbeit nur das Spektrum des Copolymeren **7.1** diskutiert. Für das Copolymer **7.1** erscheinen fünf Signale für die aliphatischen Protonen bei $\delta = 0,60-0,68$, $0,94$, $1,32$, $1,49$ und $2,12$ ppm. Für die aromatischen Protonen erscheinen zwei Multipletts bei $\delta = 7,66$ und $7,80$ ppm. Durch

den Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Copolymeren **7.1** mit dem der Monomerverbindung **5** kann das Signal bei $\delta = 1,32$ ppm der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe der 2,3-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin-Einheit zugewiesen werden.

Für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere **8.1-8.3** wird ebenfalls hier nur das Spektrum des Copolymeren **8.1** diskutiert. Für das Copolymer **8.1** erscheinen fünf Signale für die aliphatischen Protonen bei $\delta = 0,60-0,68, 0,95, 1,36, 1,53$ und $2,69$ ppm. Für die aromatischen Protonen erscheinen zwei Multipletts bei $\delta = 7,66$ und $7,80$ ppm. Durch den direkten Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Copolymeren **7.1** mit dem der Monomerverbindung **6** kann das Signal bei $\delta = 1,36$ ppm der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe der 2,3-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin-Einheit zugeschrieben werden.

2.4. Charakterisierung

Mit Hilfe der GPC (*Gel-Permeations-Chromatographie*) soll in diesem Abschnitt zunächst der Einbau der PF- und Chinoxalin-Einheiten in das Polymer-Rückgrat im Copolymeren **7.3** überprüft werden. Durch UV/Vis-Dedektion bei 380 nm (PF-Absorption) bzw. 450 nm (Akzeptor-Absorption) wurde überprüft, ob beide Bausteine in das Copolymer (*Abbildung 38*) eingebaut sind. Bei genauer Betrachtung von *Abbildung 38* fällt auf, dass die Elutionskurven nicht identisch verlaufen. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass der Einbaugrad der Akzeptoreinheiten mit steigendem Molekulargewicht leicht abnimmt.

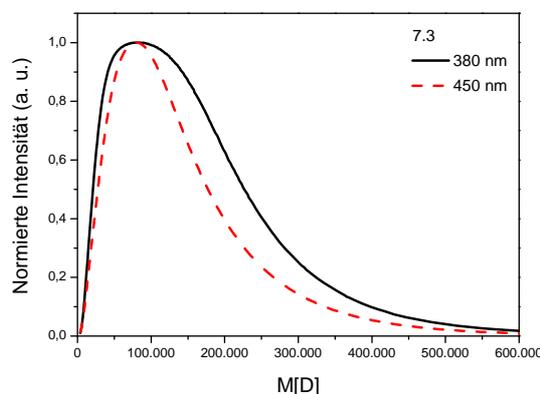


Abbildung 38: GPC-Analyse des statistischen Copolymeren **7.3**. Die Präsenz der Donor- (380 nm, schwarz) und Akzeptoreinheiten (450 nm, rot) im Copolymer wird durch die weitgehende Übereinstimmung der GPC-Kurven belegt.

Die Molekulargewichte (\bar{M}_n) der Copolymere **7.1**, **7.2** und **7.3** betragen 93.000, 88.000 und 49.000 g/mol mit einer Polydispersität (\bar{M}_w/\bar{M}_n) von 2,10, 2,01 und 1,90. Die Molekulargewichte (\bar{M}_n) der Copolymere **8.1**, **8.2** und **8.3** betragen 169.000, 108.000 und 163.000 g/mol mit einer Polydispersität (\bar{M}_w/\bar{M}_n) von 1,61, 2,07 und 1,66 (*Tabelle 1*).

Copolymer	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	PD
7.1	93.000	195.000	2,10
7.2	88.000	178.000	2,01
7.3	49.000	91.000	1,90
8.1	169.000	272.000	1,61
8.2	108.000	224.000	2,07
8.3	163.000	271.000	1,66

Tabelle 1: Molekulargewichte der Copolymere 7.1-7.3 und 8.1-8.3.

Beim Vergleich der Molekulargewichte fällt auf, dass die Copolymere **7.1-7.3** niedrigere Werte als die Copolymere **8.1-8.3** besitzen. Dies kann daran liegen, dass bei der Herstellung der Copolymere **7.1-7.3** sterische Effekte stärker in Erscheinung treten. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse, konnte der tatsächliche Gehalt an Chinoxalin-Einheiten bestimmt werden (*Tabelle 2*). Der Akzeptorgehalt nach NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse weicht teilweise von den eingesetzten Monomeranteilen ab.

Copolymer	Monomeranteil [%]	NMR [%]	EA [%]
7.1	2	1,9	-
7.2	5	7,6	9,3
7.3	15	14,3	19,7
8.1	2	2,6	-
8.2	5	11,4	14
8.3	15	15,2	17

Tabelle 2: Gefundener Akzeptorgehalt der statistischen Copolymere 7.1-7.3 und 8.1-8.3.

Besonders bei den statistischen Copolymeren **7.2** und **8.2** wurde ein höherer Anteil an Chinoxalin-Einheiten gefunden. Der höhere Gehalt an Benzo[g]chinoxalin- und Chinoxalin-Einheiten in den Copolymeren könnte mit einer höheren Reaktivität der Akzeptor-Monomere erklärt werden.

2.5. AFM-Aufnahmen

Nachfolgend wurden erste Untersuchungen der Morphologie von Filmen des statistischen Fluorencopolymeren **7.3** durch *Atomic Force Microscopy* (AFM) durchgeführt (*Abbildung 39*). Die Filme wurden durch Schleuderbeschichtung einer Copolymerlösung (3 mg/ml in Chloroform) auf einen Quartzträger aufgetragen. Die AFM-Bilder ($3 \times 3 \mu\text{m}$) von dem Copolymer **7.3** besitzen eine nur schwach strukturierte, defektfreie Filmoberfläche (Korngröße beträgt ca. 60 nm; der quadratische Mittelwert [engl. *root mean square* (rms)] der Rauigkeit beträgt ca. 0,67 nm) ohne jegliche Ausbildung von Domänen.

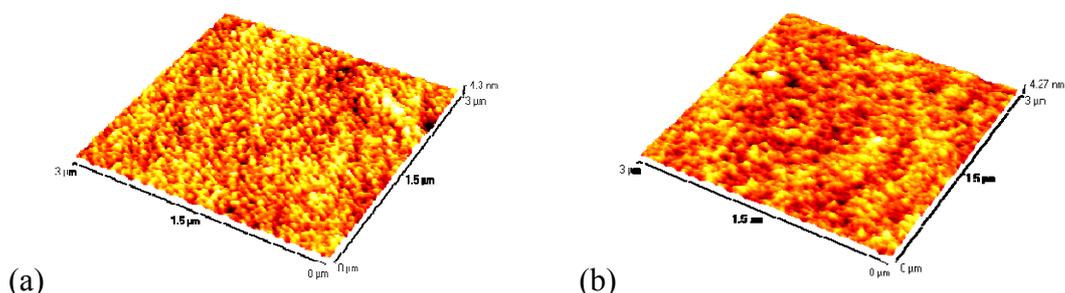


Abbildung 39: AFM-(engl. *atomic force microscopy*) Aufnahmen von Filmen des statistischen Copolymeren **7.3** vor (links) und nach 4stündiger Temperung bei 200 °C (rechts). Ungetempert: Der quadratische Mittelwert der Rauigkeit (rms) beträgt 0,67 nm. Getempert: Der quadratische Mittelwert der Rauigkeit (rms) beträgt 0,57 nm.

Nach vierstündiger Temperung bei 200 °C erscheinen die Körner weniger strukturiert. Der quadratische Mittelwert der Rauigkeit beträgt nur noch ca. 0,57 nm. Dies lässt vermuten, dass die statistischen Polymere nach der Temperung homogenere Filme bilden könnten.

2.6. Optische Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Absorptions- und Emissionsspektren der statistischen Fluorencopolymere **7.1-7.3** [Abbildung 40 (a-c)] und **8.1-8.3** [Abbildung 40 (e-g)] sowohl im Film (gestrichelte Linie) als auch in einer Chloroform-Lösung (durchgezogene Linie) gemessen. Die Absorptionsmaxima der Copolymere liegen bei 380-385 nm, die dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von PF entsprechen. Die Bandlücken E_g^{opt} wurden nach der de Broglie-Gleichung aus den Absorptionsspektren der Polymere ermittelt. Die Verwendung der de Broglie-Gleichung zur Ermittlung der Bandlücke wird in *Kapitel 6.5* ausführlich beschrieben. Die Copolymere **7.1-7.3** und **8.1-8.3** besitzen in Chloroform-Lösung eine Bandlücke E_g^{opt} von 3,00-2,98 eV und im Film eine Bandlücke E_g^{opt} von 2,97-2,95 eV (Tabelle 3). Im Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) werden zwei Banden beobachtet. Die erste wird den Poly- bzw. Oligofluoren-Donoreinheiten ($\lambda_{\text{em,max}}$ ca. 420 nm), die zweite von Chinoxalin-Akzeptoreinheiten ($\lambda_{\text{em,max}}$ ca. 500-545 nm) durch Energietransfer von den Donor-Einheiten erzeugt.

Copolymer	$\lambda_{\text{abs,Lsg.}}$ [nm]; E_g^{opt} [eV]	$\lambda_{\text{abs,Film}}$ [nm]; E_g^{opt} [eV]	$\lambda_{\text{em,Lsg.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm)	$\Phi_{\text{PL,Lsg.}}$ (%)	$\lambda_{\text{em,Film}}$ [nm] ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm)
7.1	385; 3,00	380; 2,95	419, 435 (sh), 465 (sh), 500 (sh),	54	422, 442, 474, 507
7.2	382; 2,99	370; 2,96	415, 437 (sh), 463 (sh), 545	63	548
7.3	381; 2,99	367; 2,97	533	63	550
8.1	385; 3,02	376; 2,97	416, 440 (sh), 470 (sh), 508	56	493
8.2	380; 2,99	375; 2,97	513	59	505
8.3	380; 2,98	373; 2,96	508	66	509

Tabelle 3: Optische Eigenschaften der Copolymere **7.1-7.3** und **8.1-8.3** in Lösung (CHCl_3) und im Film. Legende: $\Phi_{\text{PL,Lsg.}}$ = die Quantenausbeute der Photolumineszenz beschreibt das Verhältnis der Anzahl der emittierten und absorbierten Photonen.

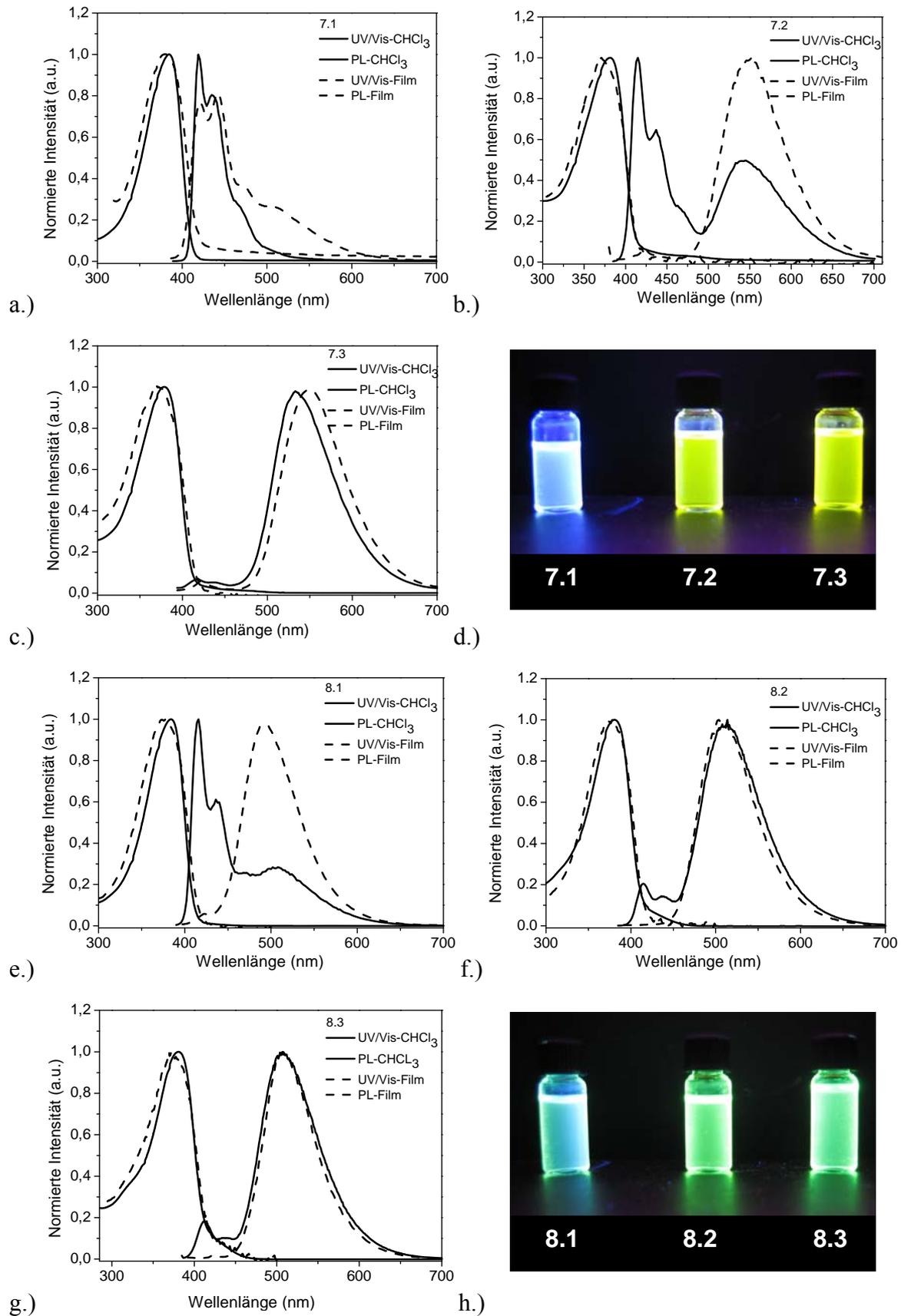


Abbildung 40: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von 7.1-7.3 (a-c) und 8.1-8.3 (e-g) in Chloroform-Lösung ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$) und im Film ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$). Fotografien der angeregten Chloroformlösungen von 7.1-7.3 (d) und 8.1-8.3 (h).

Die berechneten Emissionsquantenausbeuten^[141] (in Lösung) reichen von 54 % bis 66 %. Die zweite Emissionsbande tritt bei gleicher Wellenlänge wie die Emissionsbande von 9-Fluorenon ($\lambda_{em,max} = 535 \text{ nm}$)^[142] auf. Durch Oxidation entstandene Ketodefekte^[143,144] in Polyfluoren verursachen derartige gelb-grüne Emissionen bei 530-600 nm. In degradierten Polyfluorenen steigt die Intensität dieser Bande mit zunehmendem Gehalt an Fluorenoneinheiten. Für die untersuchten Copolymere **7.1-7.3** [Abbildung 40 (a-c)] und **8.1-8.3** [Abbildung 40 (e-g)] führt eine Abnahme des Fluorengehalts (d.h. Zunahme des Akzeptorgehalts) zu einer Intensitätszunahme der zweiten Emissionsbande. Zudem verschieben sich die Emissionsmaxima der zweiten Bande zu größeren Wellenlängen mit zunehmendem Gehalt an Akzeptor-Einheiten. Bei weiterer Betrachtung fällt auf, dass die zweiten Emissionsmaxima der Copolymere **7.2** und **7.3** im Vergleich zu denen von **8.2** und **8.3**, eine leichte bathochrome Verschiebung aufzeigen, was auf die Strukturen der jeweiligen Akzeptor-Comonomere zurückzuführen sein sollte. Die beschriebene Emissions-Bande bei 500-545 nm resultiert somit aus einem intramolekularen Energietransfer von der Poly- bzw. Oligofluoreneinheiten zu den Chinoxalin-Akzeptoreinheiten, mit anschließendem strahlendem Zerfall des angeregten Singulett-Zustands der Akzeptoreinheit.

Abbildung 40 (a-c, e-g) illustriert den Energietransfer zwischen Donor- zur Akzeptoreinheiten. Im Film kann zusätzlich zum intramolekularen Energietransfer (Intra-Kettentransfer) auch ein intermolekularer Energietransfer stattfinden. Die Energietransferrate hängt sowohl von Fluoren/Chinoxalin-Verhältnis als auch vom Ausmaß der intermolekularen Wechselwirkungen ab. Für Copolymere mit hohem Akzeptorgehalt (z. B. **7.3** und **8.3**) findet auch in verdünnter Lösung ein nahezu kompletter Energietransfer statt, da die blaue Emission des Polyfluorens vollständig unterdrückt wird. Im Film kommt es auch für kleine Akzeptoranteile zu vollständigem intermolekularem Förster-Energietransfer.^[145,146]

2.7. OLED-Untersuchungen

2.7.1. Herstellung der Filme und der Bauelemente

Aufgrund der optischen Eigenschaften der statistischen Fluorencopolymere **7.1-7.3** und **8.1-8.3** wurde ihre Eignung als halbleitende Emittermaterialien in OLEDs untersucht. Zur Herstellung der Einschicht-Bauelemente wurde das mit Poly(styrolsulfonat) dotierte Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT:PSS) auf vorgereinigtem und mit O₂-Plasma behandeltem Indium-Zinn-Oxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) aufgeschleudert. Die dabei erhaltene

Schichtdicke betrug 50 nm. Die PEDOT:PSS-Schicht wurde bei 110 °C für eine halbe Stunde getempert, um restliches Wasser zu entfernen. Danach wurde das in Toluol gelöste Polymer (10 mg/ml) auf die PEDOT:PSS-Schicht aufgeschleudert. Der entstandene Film wurde dann für 30 Minuten bei 80 °C getrocknet (Schichtdicke: 70 nm). Anschließend wurde eine Ca/Al-Elektrode im Hochvakuum aufgedampft.

Zur Herstellung von sogenannten Zweischicht-Bauelementen wurde Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-[1,4-phenylen-(4-*sec*-butylphenylimino)-1,4-phenylen] (TFB) mit einem Molekulargewicht von $\overline{M}_w = 100.000$ g/mol verwendet. Dazu wurde eine Lösung von TFB in Toluol (12 mg/ml) auf die vorgefertigte PEDOT:PSS-Schicht aufgeschleudert. Danach wurde der TFB-Film bei 200 °C für eine Stunde getempert. Der lösliche TFB-Part wurde durch Waschen (engl. *spin-rinsing*) mit Toluol entfernt. Wie schon bei dem Einschicht-Bauelement beschrieben, erfolgt das Aufschleudern eines in Toluol gelösten Polymers (10 mg/ml). Nach der Trocknung des Films für 30 Minuten bei 80 °C, wurde anschließend das eine Ca/Al-Elektrode im Hochvakuum aufgebracht. Mit Ausnahme der Auftragung der PEDOT:PSS-Schicht, wurden alle Prozesse unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

2.7.2. Ergebnisse der OLED-Messungen

Es wurden zwei unterschiedliche OLED-Konfigurationen hinsichtlich ihrer Leistungsmerkmale wie Stromdichte, Helligkeit und Lichteffizienz in der Gruppe von Prof. D. Neher im Institut für Physik in Potsdam untersucht. Die erste OLED-Konfiguration war ein sogenanntes Einschicht-Bauelement Glas/ITO/PEDOT:PSS/Copolymer/Ca/Al [Abbildung 41 (a)]. In dem hergestellten Bauelement betrug die Schichtdicke des Copolymeren etwa 70 nm. Die Elektrolumineszenz-Spektren der Einschicht-Bauelemente sind aus der Abbildung 41 (b) zu entnehmen. Wie aus der Abbildung 41 (b) zu erkennen ist, wirkt sich eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des organischen Halbleiters etwas auf die Elektrolumineszenz-Spektren aus. Die Emissionsmaxima verschieben sich von bläulich-weiß (für 8.1-8.3) zu grünlich-weiß (für 7.1-7.3) (Tabelle 4). Wie aus Tabelle 4 [Abbildung 41 (d), (f)] außerdem zu entnehmen ist, sinkt die Leistungseffizienz η mit zunehmendem Chinoxalin-Gehalt ab (Tabelle 5).

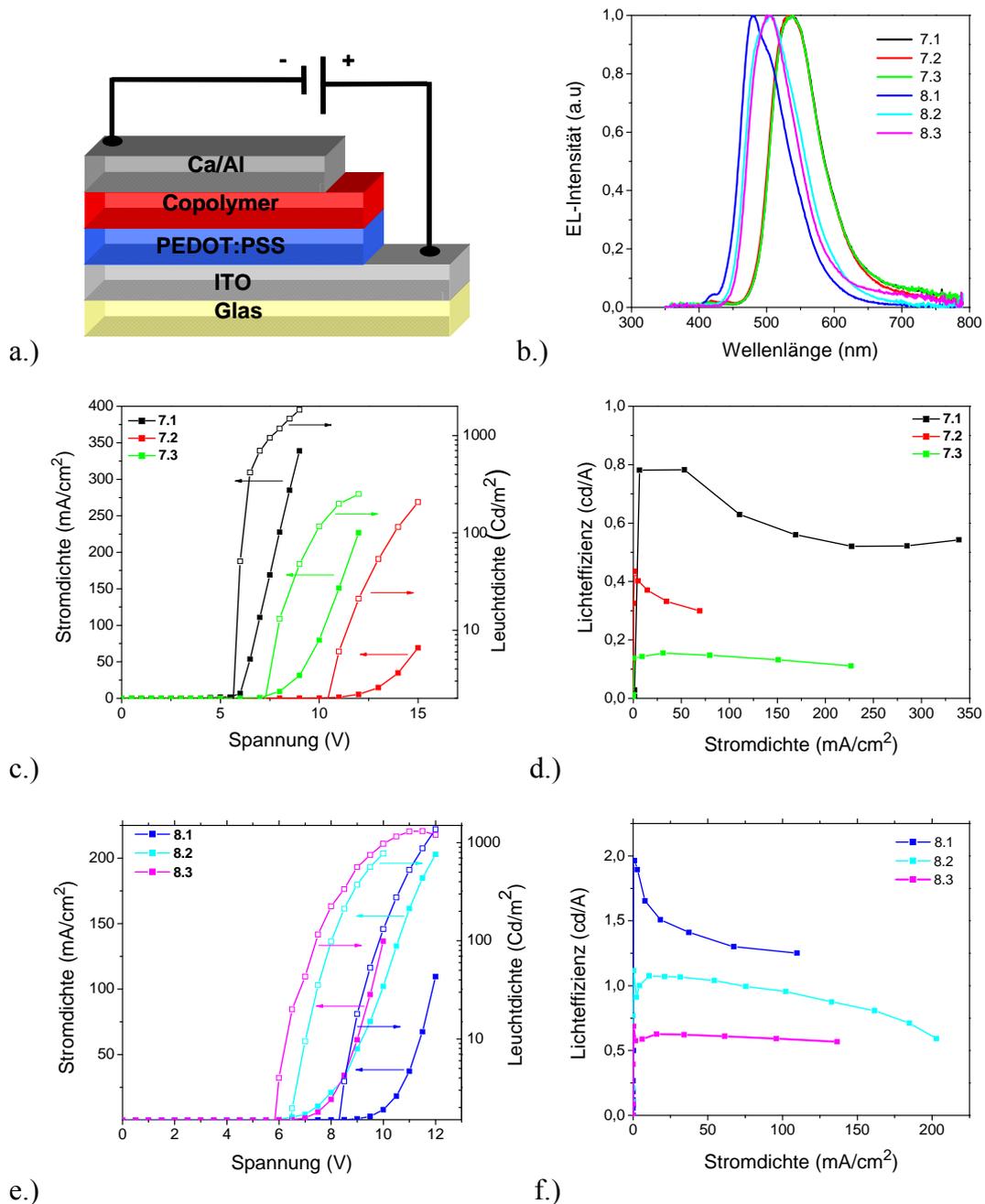


Abbildung 41: (a) OLED-Einschicht-Bauelement bestehend aus einer dünnen Schicht eines organischen Halbleiters. (b) Elektrolumineszenz-Spektren der Copolymere 7.1-7.3 und 8.1-8.3. (c) I-U-Kennlinie einer Einschicht-OLED mit Copolymer 7.1-7.3 als aktive Schicht: Stromdichte (mA/cm^2) (geschlossene Symbole) und Leuchtdichte (cd/m^2) (offene Symbole). (d) Lichteffizienz (geschlossene Symbole) einer Einschicht-OLED mit Copolymer 7.1-7.3 als aktive Schicht als Funktion der Stromdichte. (e) I-U-Kennlinie einer Einschicht-OLED mit Copolymer 8.1-8.3 als aktive Schicht: Stromdichte (mA/cm^2) (geschlossene Symbole) und Leuchtdichte (cd/m^2) (offene Symbole). (f) Lichteffizienz (geschlossene Symbole) einer Einschicht-OLED mit Copolymer 8.1-8.3 als aktive Schicht als Funktion der Stromdichte.

Copolymer	Kathode	Betriebsspannung [V] „onset-voltage“	$\lambda_{em,EL}$ [nm]	η_{max} [cd/A]
7.1	Ca/Al	6,0	535	0,78
7.2	Ca/Al	7,4	535	0,43
7.3	Ca/Al	12,0	535	0,15
8.1	Ca/Al	9,5	480	2,0
8.2	Ca/Al	7,0	505	1,1
8.3	Ca/Al	7,0	505	0,65

Tabelle 4: Elektrolumineszenzmaxima der Copolymere 7.1-7.3 und 8.1-8.3, bzw. „Onset“-Betriebsspannungen und maximale Lichteffizienzen η_{max} (cd/A) der OLED-Bauelemente.

Allgemein, ergaben die Copolymere **8.1-8.3** die besseren Werte für die Lichteffizienzen η . Leider waren die gemessenen Effizienzen der OLED-Bauelemente allgemein niedrig (maximal 2,0 cd/A) und die Betriebsspannung etwas hoch (minimal 6,0 V). Dies kann an der großen energetischen Barriere („Injektionsbarriere“) liegen, die die Ladungsträger überwinden müssen, um in den Halbleiter einzutreten. Bei Betrachtung der Resultate kann man schlussfolgern, dass für die Anwendung in organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) statistische Fluorencopolymere mit sehr niedrigem Akzeptorgehalt (> 2 %) als geeignet erscheinen.

Durch die Einführung einer Zwischenschicht können die Injektionsbarrieren an der Anode reduziert werden, was zu einer Reduzierung der „Onset“-Betriebsspannung (engl. *onset voltage*), zu einer Erhöhung der Helligkeit und zu einer Verbesserung der Lichteffizienz führen kann.^[147]

Als nächstes wurde deshalb ein Zweischicht-Bauelement der Struktur Glas/ITO/PEDOT:PSS/Zwischenschicht/Copolymer/Ca/Al (*Abbildung 42*) getestet. Für die Zwischenschicht wurde das Copolymer Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-[1,4-phenylen-(4-*sec*-butylphenylimino)-1,4-phenylen] (TFB)^[149] verwendet. Zuerst wurde die Zwischenschicht aufgetragen, um anschließend das emittierende Material darauf aufzuschleudern. Die Einbau der Zwischenschicht hat zur Folge, dass die Lochinjektionsbarriere auf der Seite der ITO-Anode erniedrigt wird (Bandlücke $E_g > 3$ eV). Das Ionisierungspotential (HOMO) von TFB beträgt etwa -5,33 eV. TFB ist nicht nur als guter Lochleiter bekannt, es soll zusätzlich vor direkter Excitonenlöschung (engl. *exciton quenching*) an der PEDOT:PSS Grenzfläche schützen.

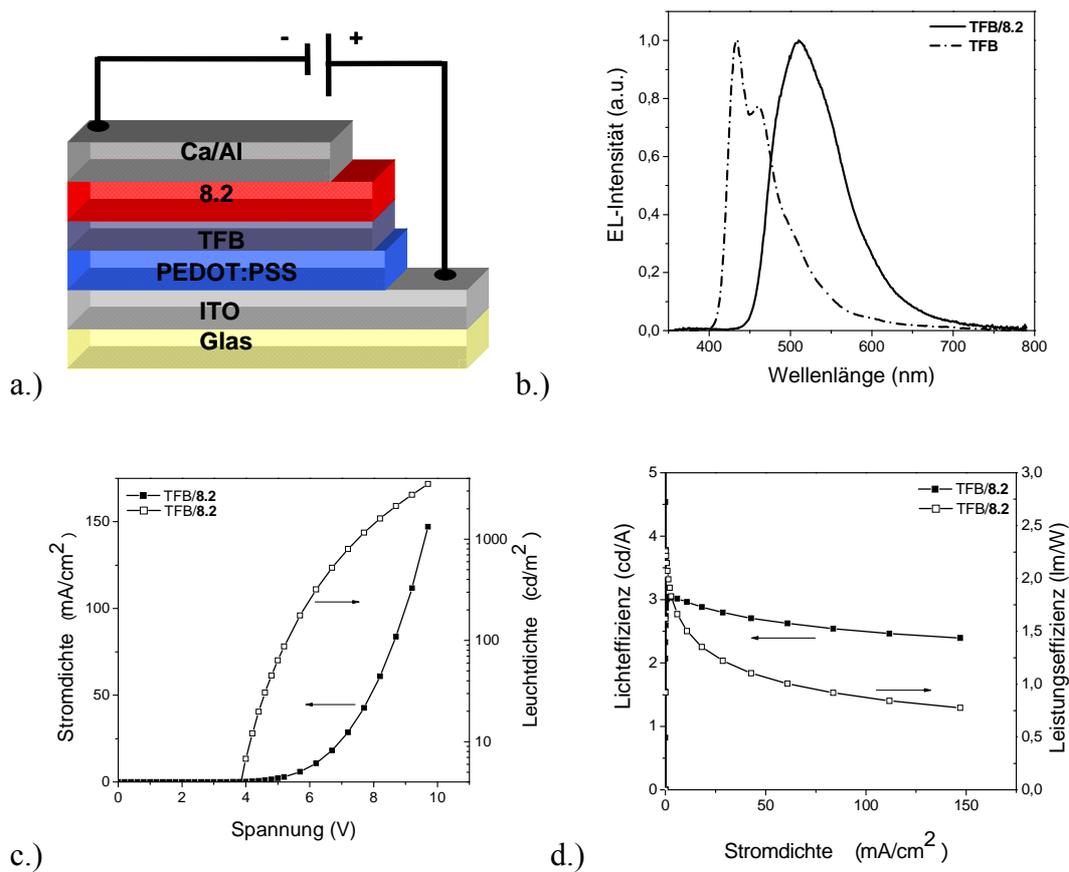


Abbildung 42: (a) OLED-Zweischicht-Bauelement bestehend aus einer dünnen Schicht eines organischen Halbleiters und einer TFB-Zwischenschicht. (b) Elektrolumineszenz-Spektren des Copolymeren **8.2** mit TFB-Zwischenschicht, verglichen mit dem EL-Spektrum eines OLED-Bauelementes aus reinem TFB. (c) I-U-Kennlinie einer Zweischicht-OLED mit Copolymer **8.2** als aktive Schicht: Stromdichte (mA/cm^2) (geschlossene Symbole) und Leuchtdichte (cd/m^2) (offene Symbole). (d) Licht- (geschlossene Symbole) und Energieumwandlungseffizienz (offene Symbole) einer Zweischicht-OLED mit Copolymer **8.2** als aktive Schicht als Funktion der Stromdichte.

Wie aus der *Abbildung 42 (b)* zu entnehmen ist, zeigen OLEDs mit TFB als Zwischenschicht nur Emissionen der statistischen Copolymere und **8.2**. Aus der *Tabelle 4* und der *Abbildung 42 (c, d)* geht hervor, dass ein OLED-Bauelement mit **8.2** als Emittor durch die Einbringung einer Zwischenschicht zu einer wesentlich höheren Effizienz von 3 cd/A (vorher 1,1 cd/A) und einer niedrigeren „Onset“-Betriebsspannung von 5,2 V (vorher 7,0 V) führt.

2.8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurden zwei Serien statistischer Copolymere bestehend aus Fluoren- und Chinoxalin-Einheiten vorgestellt. Dieses Konzept erlaubt es, die blaue Emission von reinem Polyfluoren zu längeren Wellenlängen zu verschieben. In der Lösung findet ein intramolekularer Energietransfer vom angeregten Zustand der Poly- bzw. Oligofluoren-Einheiten zu den Benzo[g]chinoxalin- bzw. Chinoxalin-Akzeptoreinheiten statt. Mit ansteigendem Akzeptorgehalt nimmt die Intensität der zweiten Emissionsbande bei $\lambda_{em,max} = 500-545$ nm zu, die durch den Energietransfer von Donor- zu den Akzeptoreinheiten hervorgerufen wird. Intermolekulare Wechselwirkungen im Film steigern den Energietransfer von den Donor- zu den Akzeptoreinheiten. In OLED-Einschicht-Bauelementen nimmt die Lichteffizienz mit steigendem Akzeptorgehalt ab. Um eine Steigerung der Lichteffizienzen zu erreichen, wurden OLEDs mit dünnen Zwischenschichten eines Lochleiter-Polymeren (TFB) (zwischen PEDOT:PSS und dem organischen Emitterpolymer) eingebracht. Mit solchen TFB-Zwischenschichten wurde die Lichteffizienz der OLED-Bauelemente für Copolymer **8.2** von 1,1 cd/A auf 3,0 cd/A erhöht.

3. Alternierende Fluoren/Dithienylchinoxalin-Copolymere

3.1. Einleitung

Zur Herstellung von Vollfarbbildschirmen (engl. *Full Color Displays*) werden elektrolumineszierende Materialien benötigt, welche die Farben Rot, Grün und Blau mit ausreichend hohen Effizienzen (20 lm/W), Leuchtdichten (200 cd/m^2) bei ähnlich großen Betriebsspannungen ($\approx 5 \text{ V}$) (engl. *driving voltage*) emittieren.^[148] Im Gegensatz zu Emittern der Farben Grün und Blau, besitzen Rot-Emitter bisher sehr niedrige Effizienzen. In der Praxis versucht man das Problem der niedrigen Effizienzen mit Hilfe einer Dotierung elektrolumineszierender Materialien zu beheben. Ein Beispiel dafür stellt die Verwendung von rot emittierenden Laserfarbstoffen wie Tetraphenylporphyrin (TPP),^[149] 3-(Dicyanomethylen)-5,5-dimethyl-1-(4-dimethylamino-styryl)cyclo-hexan (DCDDC)^[150] und 6,13-Diphenylpentacen (DPP)^[151] als Gast-Moleküle in organischen oder polymeren Matrizen dar (Abbildung 43). Dieser Ansatz führte zu externen Quantenausbeuten (EQEs) von bis zu 1,5 %. Der noch recht niedrige Wert für die Quanteneffizienz lag wahrscheinlich an der konzentrationsbedingten Selbstauslöschung der rot emittierenden Farbstoffmoleküle, deren Ursache in der starken Aggregationstendenz liegt.

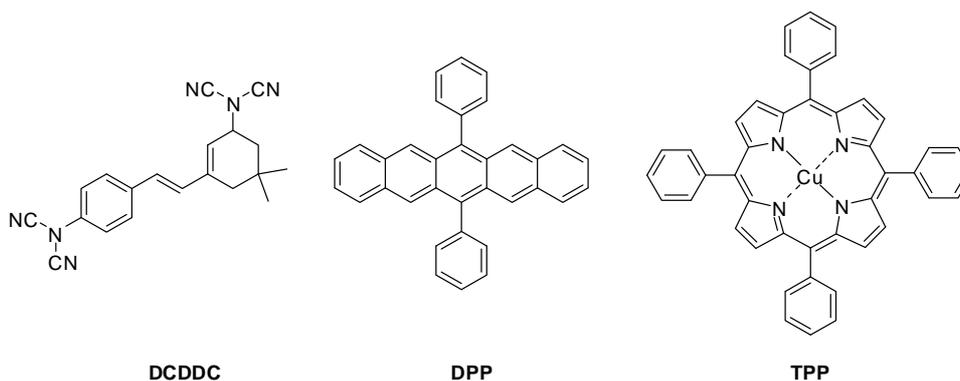


Abbildung 43: Strukturen von 3-(Dicyanomethylen)-5,5-dimethyl-1-(4-dimethylamino-styryl)cyclohexan (DCDDC), Tetraphenylporphyrin (TPP) und 6,13-Diphenylpentacen (DPP).

Eine andere Klasse von rot emittierenden Materialien stellen Copolymere dar, die sowohl elektronenarme als auch elektronenreiche Segmente aufweisen. Huang *et al.*^[152] beschreibt die Synthese eines rot emittierenden, statistischen Copolymeren (PCzDBT20) (Abbildung 44),

das mittels einer Kreuzkupplung zwischen *N*-(2-ethylhexyl)carbazol (EHCz) und 20 mol-% Dithienylbenzothiadiazol (DBT) hergestellt wird. Hierbei findet innerhalb der Kette ein effizienter Energietransfer von dem Oligocarbazol- (EHCz) zu den DBT-Segmenten statt.

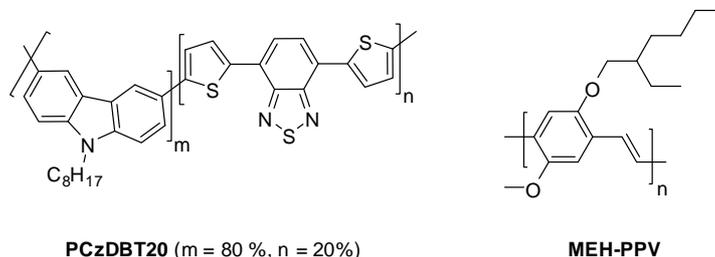


Abbildung 44: Struktur von PCzDBT20 und MEH-PPV.

Ein LED-Bauteil mit dem rot emittierenden PCzDBT20-Copolymer lieferte eine externe Quantenausbeute (EQE) von 0,3 %. Durch Herstellung von Blends aus Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinyl) (MEH-PPV) (Wirtpolymer) und PCzDBT20 (Gast-Polymer), konnten EQEs von bis zu 3,8 % für MEH-PPV/PCzDBT20-Blend im Verhältnis 240:1 erhalten werden. Die große Überlappung des Photolumineszenz-Spektrums von dem MEH-PPV und dem Absorptionsspektrum von PCzDBT20 impliziert einen effizienten intermolekularen Energietransfer vom MEH-PPV zum PCzDBT20. Diese Vermutung lässt sich durch die komplette Auslöschung des Emissionsspektrums des MEH-PPV-Wirtes belegen.^[153]

3.2. Zielsetzung

In diesem Kapitel soll die Synthese von neuartigen, alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymeren vorgestellt werden, die aus den elektronenarmen Chinoxalin- und elektronenreichen Thiophen-Bausteinen bestehen. 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthiophen-2-yl)chinoxalin, 2,3-Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin und 2,3-Bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin als Monomere werden zunächst in einer Stille-C-C-Kreuzkupplungsreaktion aufgebaut. Anschließend werden diese Monomere mit 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9'-di-*n*-octylfluoren in einer mikrowellenunterstützten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zu den alternierenden Copolymeren umgesetzt. Aus diesen rot emittierenden alternierenden Copolymeren sollen OLEDs hergestellt werden, bei denen die aktive Schicht entweder aus den Copolymeren allein

oder aus einer Mischung [Copolymer in Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-*co*-benzothiadiazol) (F8BT)] besteht.

3.3. Synthese der Monomere und Polymere

Um die alternierenden Fluoren/Bisthienylchinoxalin-Copolymere herzustellen, werden die bromfunktionalisierten Bisthienylchinoxalin-Monomere mit 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9'-di-*n*-octylfluoren in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion umgesetzt.

Zur Herstellung des 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalins (**12**) wurde als Ausgangsmaterial Octadecan-1,2-dion (**9**) benötigt, das nach der Methode von Kenning *et al.*^[154] in einer 32%iger Ausbeute synthetisiert wurde. Von diesem Molekül ausgehend war es möglich, über eine anschließende Kondensationsreaktion, die Verbindung **12** in 70%iger Ausbeute zu isolieren (Abbildung 45)

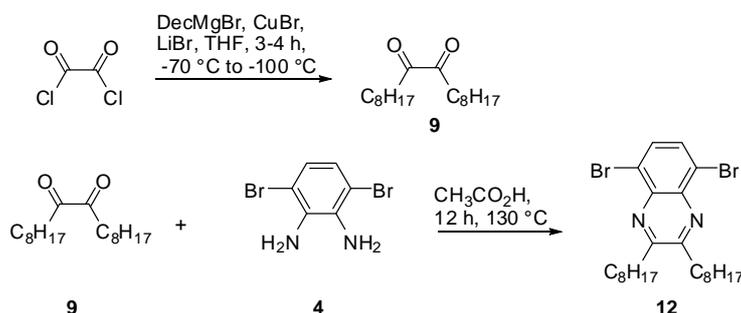


Abbildung 45: Darstellung von Octadecan-1,2-dion (**9**) und 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (**12**).

Im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **12** (Abbildung 46) erscheinen die Signale der zwei aromatischen Protonen **a** als Singulett bei $\delta = 7,81$ ppm. Durch Integration der Signale der aliphatischen Protonen der Octylseitenkette werden insgesamt 34 aliphatische Protonen erhalten. Die Protonen **b** erscheinen als Triplett bei $\delta = 3,07$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7,56$ Hz. Die Methylengruppe **c** besitzt eine Kopplungskonstante von $^3J = 7,45$ Hz und erscheint bei $\delta = 1,92$ ppm. Die Protonen der Methylengruppe **d-h** erscheinen als Multipllett im Bereich von $\delta = 1,52$ -1,30 ppm. Das Triplett bei $\delta = 0,91$ ppm rührt von den aliphatischen Protonen **i** der Methylengruppen her. Die Kopplung beträgt hier $^3J = 87,03$ Hz. Im ¹³C-NMR-Spektrum wurden 7 Signale der 8

nichtäquivalenten, aliphatischen Kohlenstoffe bei $\delta = 34,7, 31,9, 29,5, 29,2, 27,8, 22,7$ und $14,1$ ppm gefunden, die der aromatischen Kohlenstoffe bei $\delta = 123,4, 131,9, 139,3$ und $158,2$ ppm. Der Molekülpeak von **12** wird im EI-Massenspektrum bei $502 (M^+)$ gefunden.

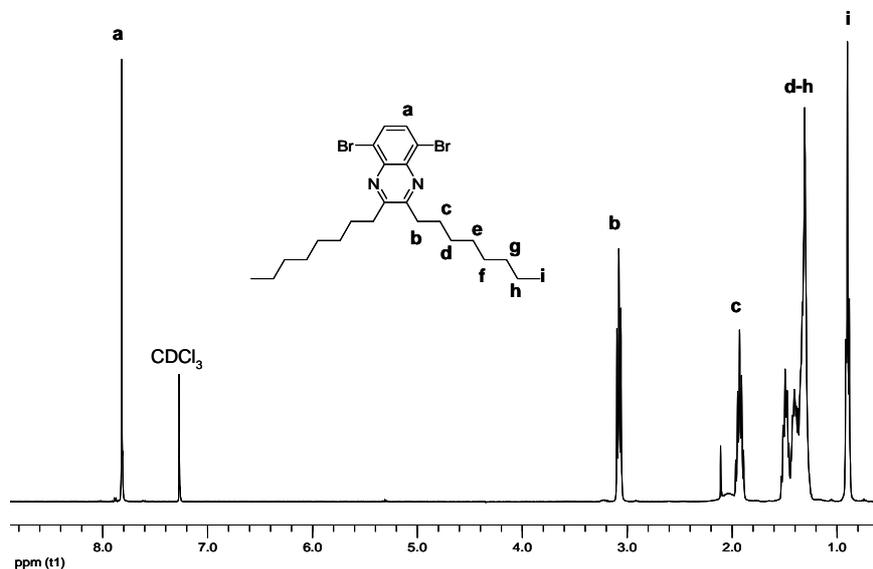


Abbildung 46: $^1\text{H-NMR}$ des 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalins (**12**).

Zur Herstellung des nicht kommerziell erhältlichen 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-octyl-phenyl)-[1,3,2]-dioxaborolans (**10**) (*Abbildung 47*), wurde das 1-(4-Bromphenyl)octan mit *n*-BuLi in *n*-Hexan bei -78°C lithiiert und solange mit THF versetzt, bis die Reaktionslösung klar erschien. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan versetzt. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan/Toluol (6/4) als Eluent wurde das Produkt **10** in 97%iger Ausbeute erhalten (*Abbildung 47*). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die aromatischen Protonen als zwei Dubletts bei $\delta = 7,76$ und $7,22$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7,62$ Hz, die aliphatischen Protonen finden sich im Bereich von $0,92$ - $2,65$ ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind 13 Signale der 14 nichtäquivalenten Kohlenstoffe bei $\delta = 14,1, 22,6, 24,8, 29,2, 29,3, 29,4, 31,3, 31,9, 35,2, 83,6, 127,9, 134,8, 146,4$ zu erkennen. Der Molekülpeak von **10** wird im EI-Massenspektrum bei $316 (M^+)$ gefunden.

Das 1,2-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (**11**) (*Abbildung 47*) wurde mittels einer Pd-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion zwischen dem 4,4'-Dibrombenzil und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-octyl-phenyl)-[1,3,2]-dioxaborolan (**10**) unter Zusatz einer wässriger K_3PO_4 -Lösung in THF hergestellt. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan/EtOAc als Eluent (19/1) wurde die Verbindung **11** in 51%iger Ausbeute erhalten. Für die Vorläuferverbindung **11** finden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die

Signale der Octylseitenkette im Bereich von 0,91-2,69 ppm, die der aromatischen Protonen bei jeweils $\delta = 7,31, 7,57, 7,75$ und $8,08$ ppm als Dubletts. Durch Integration der aromatischen Protonen, konnte wie erwartet ein Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen von 16:34 ermittelt werden. Die 9 aromatischen und Carbonyl-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen bei $\delta = 127,3, 127,4, 129,1, 130,5, 131,6, 136,8, 143,8, 147,6$ und $194,2$ ppm während die 8 aliphatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 14,1, 22,7, 29,2, 29,3, 29,5, 31,4, 31,9$ und $35,7$ ppm erscheinen. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak von **11** bei 293 (M^+) gefunden.

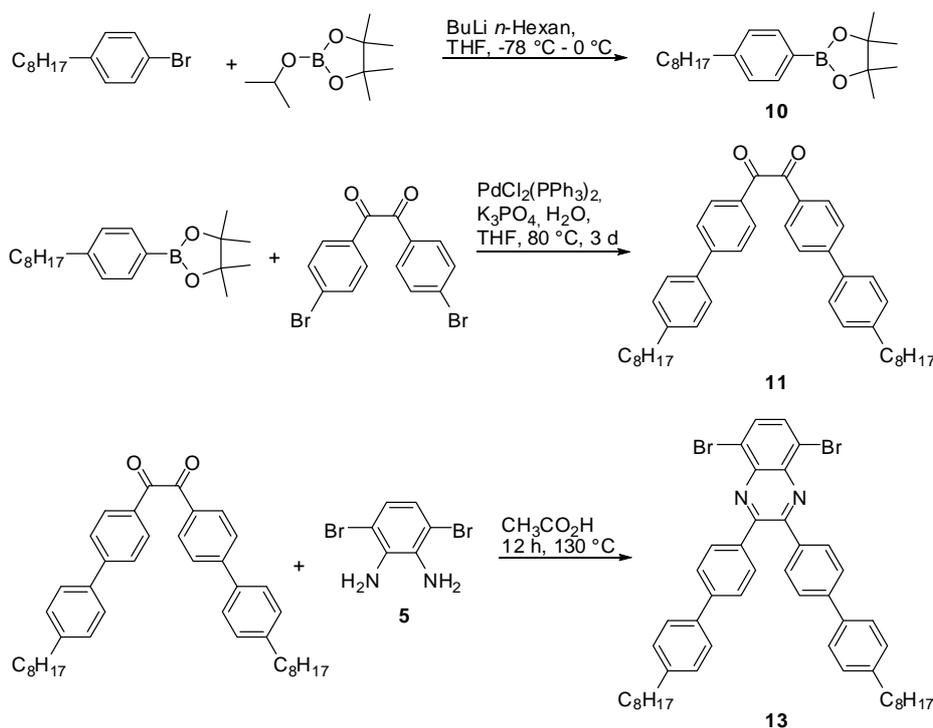


Abbildung 47: Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-octyl-phenyl)-[1,3,2]-dioxoborolan (**10**), 1,2-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (**11**) und 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**13**).

Die Synthese des 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalins (**13**) (*Abbildung 47*) erfolgte durch Umsetzung des 2-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dions (**11**) mit dem im *Kapitel 2.3* beschriebenen 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**4**) in Essigsäure. Nach Umkristallisation der Verbindung **13** wurde ein weißer Feststoff in 83%iger Ausbeute erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum (*Abbildung 48*) erscheinen die Signale der aromatischen Protonen **a** als Singulett bei $\delta = 7,87$ ppm. Die aromatischen Protonen **b**, **c**, **d** und **e** liegen als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8,13$ Hz vor, und lassen sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung zuordnen. Das Signal der Protonen **b** liegt bei tieferem Feld $\delta =$

7,71 ppm, da diese aufgrund ihrer Kernumgebung weniger abgeschirmt sind. Die Signale der aromatischen Protonen **c**, **d** und **e** liegen bei $\delta = 7,58$, $7,51$ und $7,21$ ppm. Die Protonen der Methylengruppe **f** erscheinen als Triplet bei $\delta = 2,59$ ppm mit einer Kopplungskonstante $^3J = 7,62$ Hz. Für die Methylengruppe **g** ergibt sich durch Kopplung mit der Methylengruppe **f** und **h** im Spektrum ein Quintett bei $\delta = 1,70$ ppm. Die Kopplungskonstante beträgt $^3J = 6,61$ Hz. Die Protonen der Methylengruppe **h-i** erscheinen als Multipllett im Bereich von $\delta = 1,18-1,25$ ppm. Die Methylgruppe **m** ergibt durch Kopplung mit der Methylengruppe **l** ein Triplet bei $\delta = 0,83$ ppm mit der Kopplungskonstante $^3J = 6,61$ Hz. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum sind die erwarteten 20 nichtäquivalenten Kohlenstoffsignale bei $\delta = 14,4$, $22,9$, $29,4$, $29,6$, $29,7$, $32,1$, $31,6$, $35,8$, $124,0$, $127,1$, $127,2$, $129,3$, $131,0$, $131,5$, $136,7$, $137,4$, $139,5$, $142,5$, $143,3$ und bei $159,9$ ppm zu erkennen. Der Molekülpeak von **13** wird im EI-Massenspektrum bei 816 (M^+) gefunden.

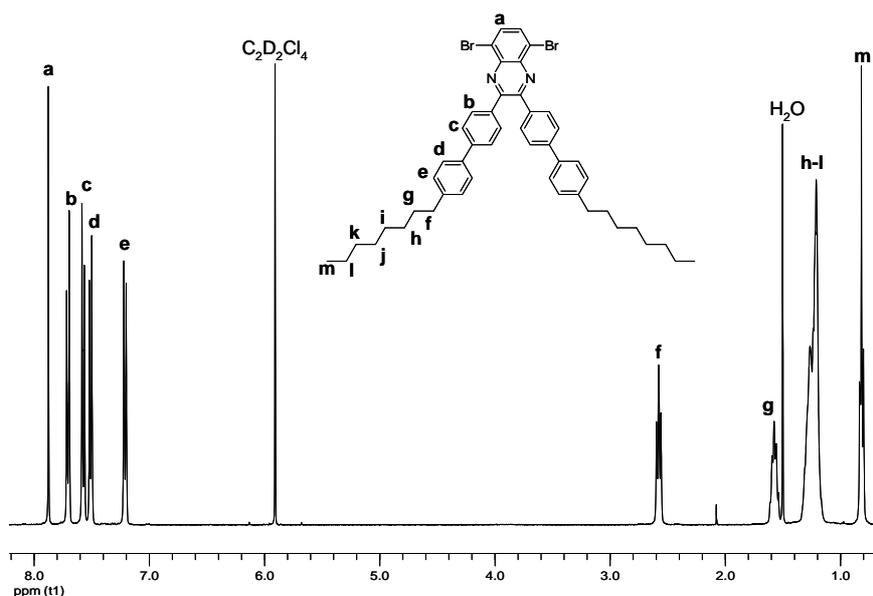
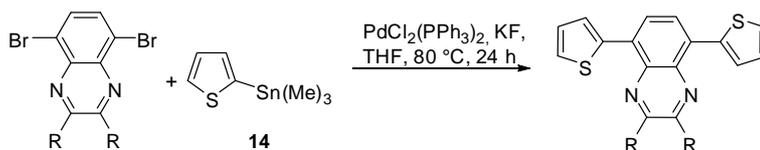


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektren des 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalins (**13**).

Die dibromfunktionalisierten Chinoxalin-Derivate wurden in einer Pd-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion mit 2-(Tri-*n*-butylstannyl)thiophen^[155] (**14**) unter Zugabe von KF und THF als Lösemittel in die entsprechenden Bisthienylchinoxalin-Derivate umgewandelt (Abbildung 49).



R = -C₈H₁₇ (**12**),
 -C₆H₄-C₆H₄-C(CH₃)₃ (**6**),
 -C₆H₄-C₆H₄-C₈H₁₇ (**13**)

R = -C₈H₁₇ (**15**),
 -C₆H₄-C₆H₄-C(CH₃)₃ (**16**),
 -C₆H₄-C₆H₄-C₈H₁₇ (**17**)

Abbildung 49: Darstellung von 2,3-Dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**15**), 2,3-Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**16**) und 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalins (**17**).

Die Aufreinigung von 2,3-Dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**15**) erfolgte mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid, indem als Eluent *n*-Hexan/Toluol (9/1) verwendet wurde. Die Verbindung **15** wurde in 60%iger Ausbeute erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 50) erscheinen die aromatischen Protonen an Position **a** als Singulett bei $\delta = 8,06$ ppm. Die aromatischen Protonen am **k**, **l** und **m** lassen sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung zuordnen. Das Signal für das H-Atom **k** liegt im Vergleich zu den aromatischen H-Atomen **l** und **m** bei tieferem Feld, da es sich in direkter Nähe zum Schwefelatom befindet und somit weniger abgeschirmt ist. Das H-Atom **k** erscheint im ¹H-NMR-Spektrum als Dublett von Dublett bei $\delta = 7,86$ ppm. Die Kopplungskonstanten betragen $^3J = 4,31$ Hz und $^4J = 0,80$ Hz. Es handelt sich hier um ein ABX-Spinsystem. Das Proton **m** liegt ebenfalls als Dublett von Dublett bei $\delta = 7,50$ ppm. Die Kopplungskonstanten betragen $^3J = 5,08$ Hz und $^4J = 0,78$ Hz. Durch Kopplung mit dem H-Atom **k** und **m** erscheint das H-Atom **l** als ein Multiplett bei $\delta = 7,18$ ppm. Die Protonen der Methylengruppe **b** erscheinen als Triplet bei $\delta = 3,10$ ppm mit einer Kopplungskonstante $^3J = 7,62$ Hz. Für die Methylengruppe **c** ergibt sich durch Kopplung mit der Methylengruppe **b** und **d** im Spektrum ein Quintett bei $\delta = 2,04$ ppm. Die Kopplungskonstante beträgt $^3J = 7,62$ Hz. Die Protonen der Methylengruppe **d-h** erscheinen als Multiplett im Bereich von $\delta = 1,25$ - $1,55$ ppm. Die Methylgruppe **i** ergibt durch Kopplung mit der Methylengruppe **h** ein Triplet mit der Kopplungskonstante $^3J = 7,12$ Hz. Die 8 nichtäquivalenten, aromatischen Kohlenstoffsignale erscheinen bei $\delta = 126,1, 126,4, 127,0, 128,3, 130,9, 137,3, 139,1$ und $155,5$ ppm während die aliphatischen bei $14,0, 22,7, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 31,9$ und $35,0$ ppm erscheinen. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak von **15** bei $517,8$ (M^+) gefunden.

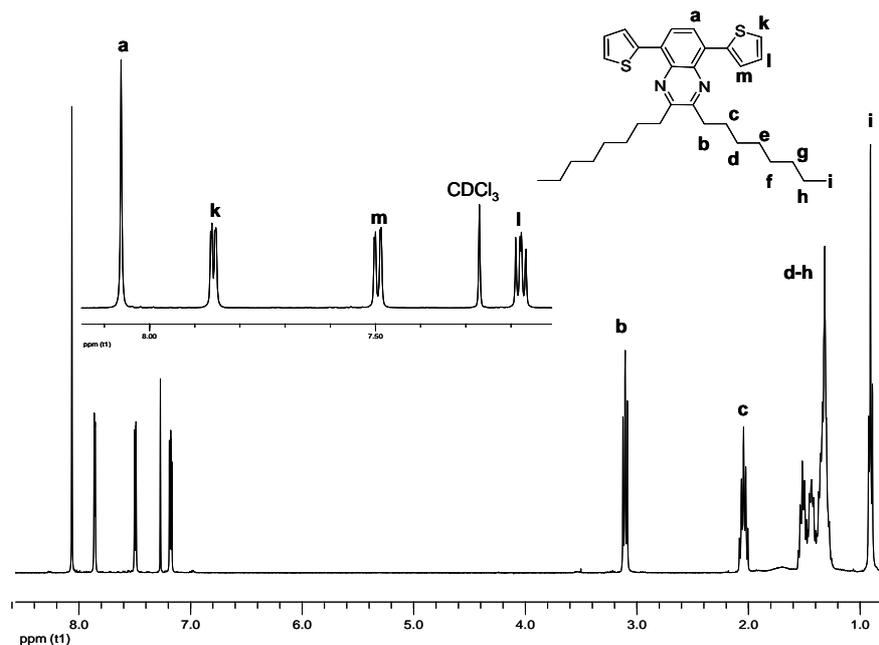


Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektrum des 2,3-Dioctyl-5,8-bis(thiophen-2-yl)chinoxalins (**15**).

Durch säulenchromatographische Aufreinigung von 2,3-Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**16**) mittels Aluminiumoxid, indem als Eluent *n*-Hexan/Toluol (9/1) verwendet wurde, wurde die Verbindung **16** in 60%iger Ausbeute erhalten. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum (*Abbildung 51*) ist klar zu erkennen, dass die Umsetzung mit dem 2-(Tri-*n*-butylstannyl)thiophen erfolgreich war. Durch Integrationsvergleich konnten die Signale für die H-Atome **g**, **h** und **i** ermittelt werden, die als Multipllett bei $\delta = 7,22$, $7,55$ und $7,91$ ppm erscheinen. Die Methyl-Gruppen **f** erscheinen als Singulett bei $\delta = 1,39$ ppm. Die Signale der aromatischen H-Atome **a**, **b**, **c**, **d** und **e** sind bei $8,16$, $7,89$, $7,66$, $7,63$ und $7,51$ ppm zu finden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden 17 Signale der 18 nichtäquivalenten Kohlenstoffsignale bei $\delta = 31,4$, $34,6$, $125,8$, $126,5$, $126,6$, $126,7$, $127,0$, $128,8$, $130,9$, $131,3$, $137,2$, $137,3$, $137,4$, $138,9$, $141,6$, $150,8$ und $151,4$ ppm gefunden. Der Molekülpeak von **16** wird im EI-Massenspektrum bei $711,2$ (M^+) gefunden.

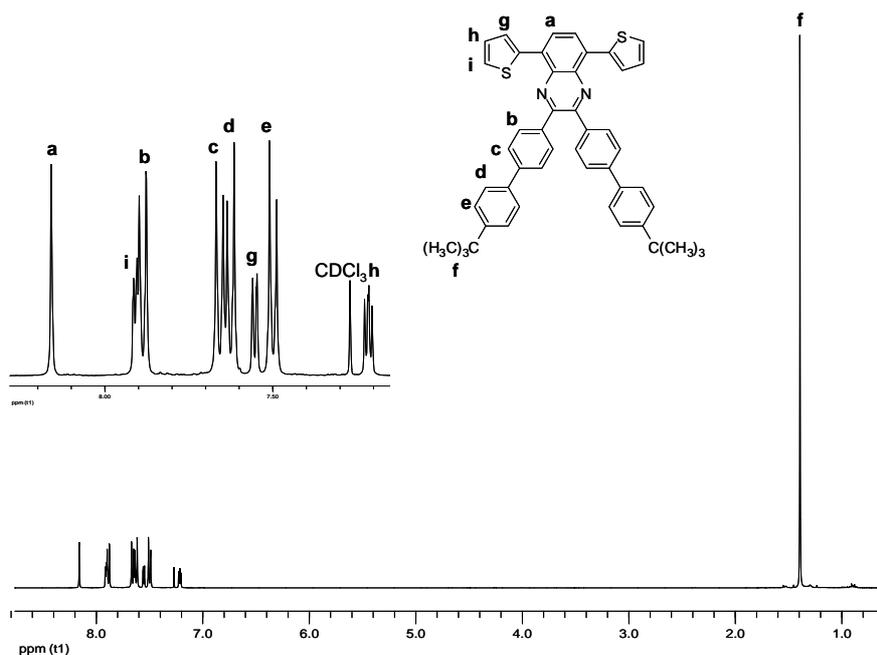


Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2,3-Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalins (**16**).

Die säulenchromatographische Aufreinigung des 2,3-Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalins (**17**) über Aluminiumoxid mit *n*-Hexan/EtOAc (9/1) als Eluent lieferte 80 % eines orangenen Feststoffes. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 52) finden sich die Signale der 34 aliphatischen Protonen im Bereich von 0,9-2,68 ppm. Die Signale der 6 H-Atome **o**, **p** und **q** erscheinen bei $\delta = 7,22$, 7,55 und 7,92 ppm. Die aromatischen Protonen **o** und **q** erscheinen im Spektrum als Dublett von Dublett. Die Kopplungskonstanten betragen $^3J = 5,08$ Hz und $^4J = 1,01$ Hz. Das H-Atom **a** erscheint als Singulett bei $\delta = 8,16$ ppm. Die aromatischen H-Atome **b**, **c**, **d** und **e**, die als Dubletts bei $\delta = 7,29$, 7,60, 7,66 und 7,90 ppm erscheinen, besitzen eine Kopplungskonstante von $^3J = 8,13$ Hz. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die erwarteten 24 nichtäquivalenten Kohlenstoffsignale bei $\delta = 14,1$, 22,7, 29,3, 29,4, 29,7, 31,5, 31,8, 35,6, 126,4, 126,6, 126,7, 126,9, 127,0, 128,8, 128,9, 130,9, 131,3, 137,2, 137,3, 137,7, 138,8, 141,7, 142,6 und 151,4 ppm zu erkennen. Der Molekülpeak von **17** wird im EI-Massenspektrum bei 822,3 (M^+) gefunden.

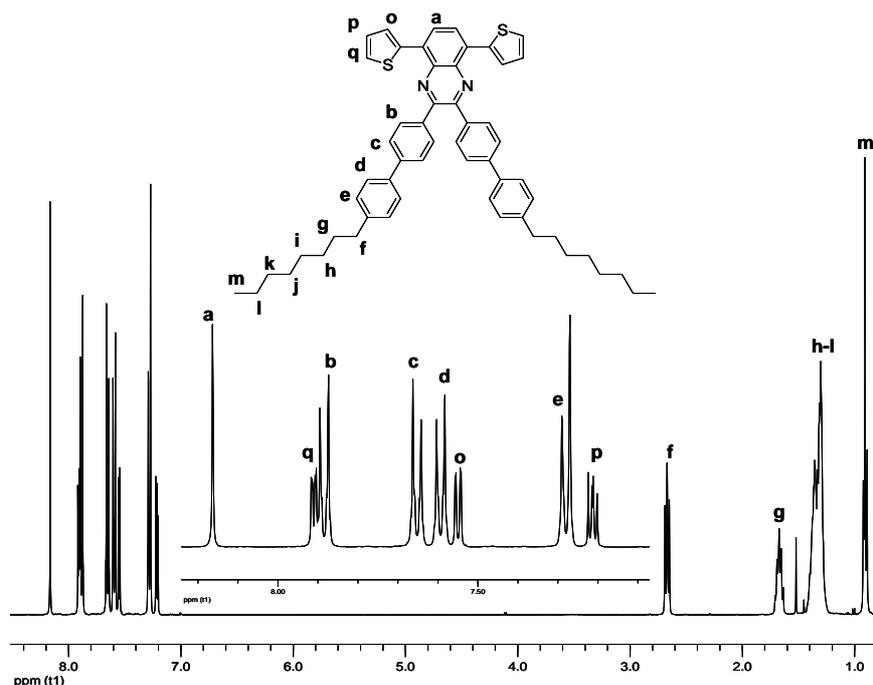
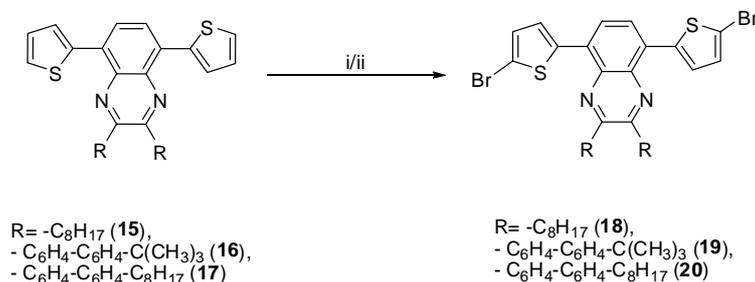


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum des 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalins (**17**).

Zur Herstellung der dibromfunktionalisierten Bisthienylchinoxalin-Derivate **18** und **20** wurde die Methode von Chaloner *et al.*^[156] verwendet (Abbildung 53). Dazu wurde die zu bromierende Verbindung in DMF gelöst und mit einer NBS/DMF-Lösung bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluss versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in Eis-Wasser geschüttelt, wobei sich ein oranger Feststoff bildete.



i, NBS, DMF, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ -RT, 6 h (**18**)/(**20**);
 ii, Benzyltrimethylammoniumbromid, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, DMF, $0\text{ }^\circ\text{C}$ - RT, 2,5 h (**19**)

Abbildung 53: Darstellung von 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**18**) 2,3-Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**19**) und mit 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**20**).

Nachdem das 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**18**) in Chloroform gelöst und erneut in Methanol ausgefällt wurde, konnten 80 % des Produktes isoliert werden. Die 8 nichtäquivalenten, aromatischen Kohlenstoffsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 54) erscheinen bei $\delta = 116,7, 124,2, 124,9, 128,8, 130,0, 136,3, 139,7$ und $155,7$ ppm während die 8 aliphatischen bei $14,1, 22,7, 28,0, 29,2, 29,6, 31,9, 32,1$ und $36,0$ ppm erscheinen. Durch Substitution des H-Atoms an Position **k** durch ein Br-Atom, erscheint ein neues ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 116,75$ ppm (C-Br). Der Substitutionseffekt hat zur Folge, dass sich das ^{13}C -NMR-Signal des betreffenden C-Atoms zu höherem Feld verschiebt. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak von **18** bei $675,3$ (M^+) gefunden.

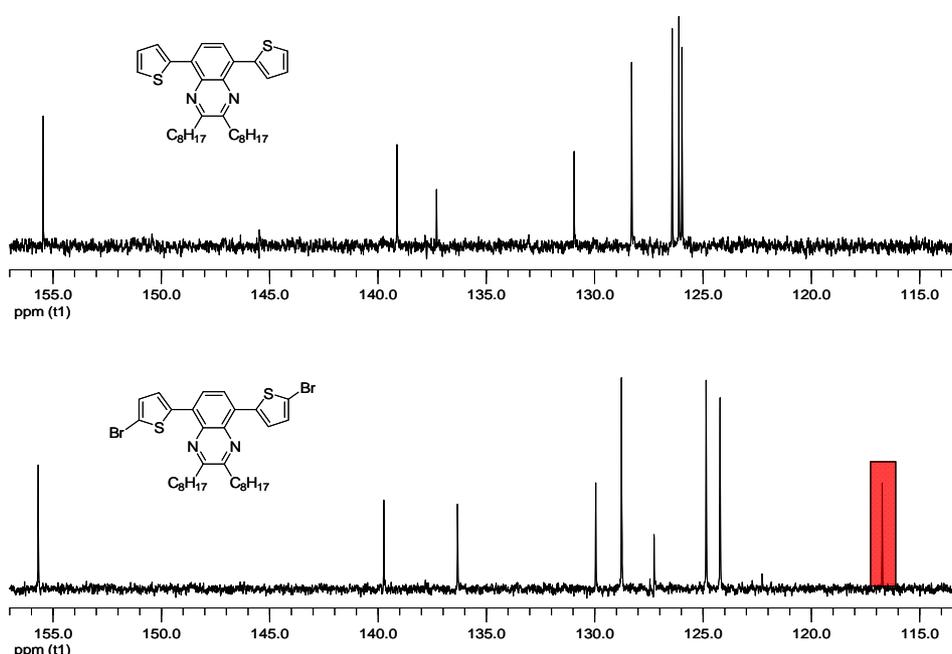


Abbildung 54: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von 2,3-Dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**15**) und 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**18**). Typisches Signal bei $\delta = 116,7$ ppm für das quarternäre, bromsubstituierte C-Atom (roter Balken).

2,3-Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**19**) wurde nach einer abgewandelten Methode von Okamoto *et al.*^[157] bromiert, indem Benzyltrimethylammoniumtribromid in Essigsäure zu einer Lösung aus Verbindung **16** in Essigsäure bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ getropft wurde (Abbildung 53). Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung des Produktes über Kieselgel mit *n*-Hexan/EtOH (9/1) als Eluent, wurde **19** als oranger Feststoff in 50 %iger Ausbeute erhalten. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 55) kann aufgrund des neuen Signals bei $\delta = 117,3$ ppm angenommen werden, dass die Umsetzung erfolgreich war. Die erwarteten 16 nichtäquivalenten Kohlenstoffsignale erscheinen bei $\delta = 31,6, 34,7,$

117,3, 126,1, 126,3, 126,9, 129,7, 131,1, 131,2, 137,1, 140,2, 141,9, 151,3 und 152,3 ppm. Der Molekülpeak von **19** wird im EI-Massenspektrum bei 869,3 (M^+) gefunden.

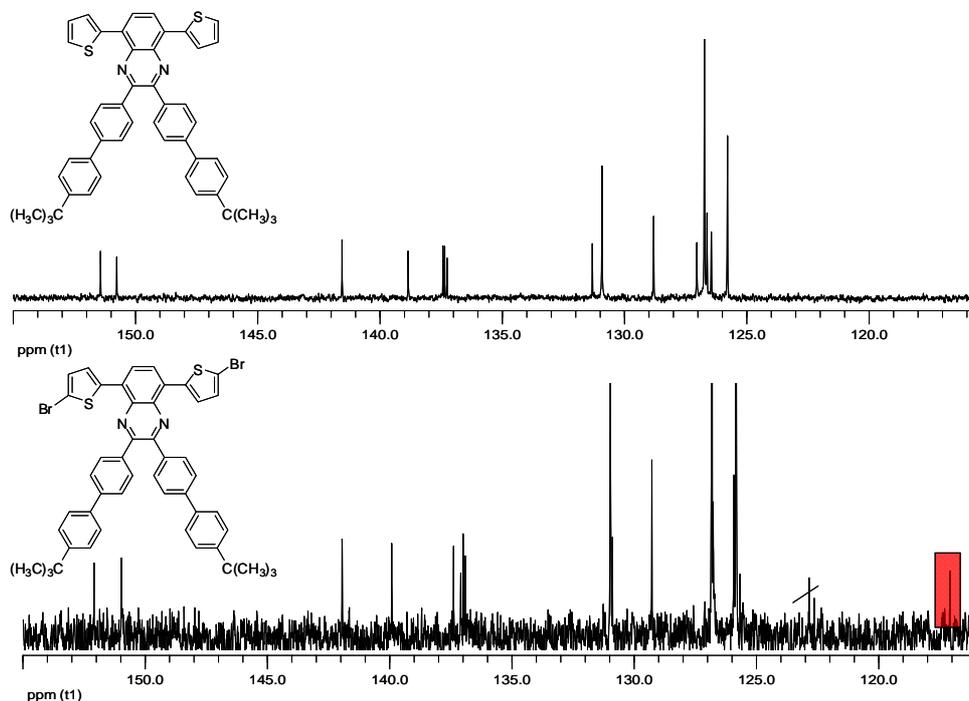


Abbildung 55: Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von 2,3-Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**16**) mit 2,3-Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**19**). Typisches Signal bei $\delta = 117,3$ ppm für das quarternäre, bromsubstituierte C-Atom (roter Balken).

Die Umsetzung von 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**17**) mit NBS lieferte das 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**20**) in 85 %iger Ausbeute (Abbildung 53). Zur Aufreinigung wurde der orange Feststoff in wenig Chloroform gelöst und in *n*-Hexan gefällt. Für Verbindung **20** finden sich im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 56) 16 nichtäquivalente, aromatische Kohlenstoffsignale bei $\delta = 117,1$, 125,6, 125,7, 126,8, 127,0, 128,9, 129,2, 130,6, 130,9, 136,7, 136,8, 137,5, 139,7, 141,9, 142,7, 151,9 ppm und 8 aliphatische Kohlenstoffsignale bei $\delta = 14,4$, 22,9, 29,5, 29,6, 29,7, 31,6, 32,1 und 35,8 ppm. Als Indiz dafür, dass die Bromierung der Verbindung an Position **q** erfolgreich war, kann das Auftreten des Signals bei $\delta = 117,13$ ppm herangezogen werden, das im DEPT-Spektrum als quartäres C-Atom identifiziert wird. Zusätzlich liefert das DEPT-Spektrum die Information, dass 7 aromatische CH-Gruppen vorhanden sind. Der Molekülpeak von **20** wird im EI-Massenspektrum bei 978,2 (M^+) gefunden.

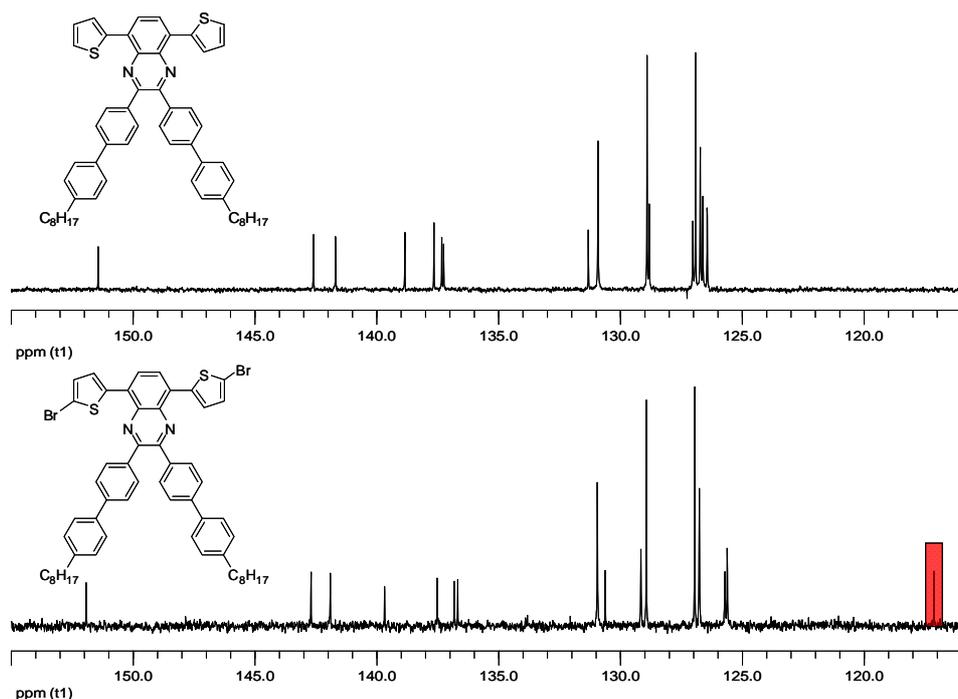


Abbildung 56: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**17**) mit 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**20**). Typisches Signal bei $\delta = 117,1$ ppm für das quarternäre, bromsubstituierte C-Atom (roter Balken).

Die Herstellung der alternierenden Copolymere **21-23** (Abbildung 57) erfolgte mittels einer mikrowellenunterstützten Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion der Monomer-Bausteine **18-20** mit 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-di-*n*-octylfluoren.

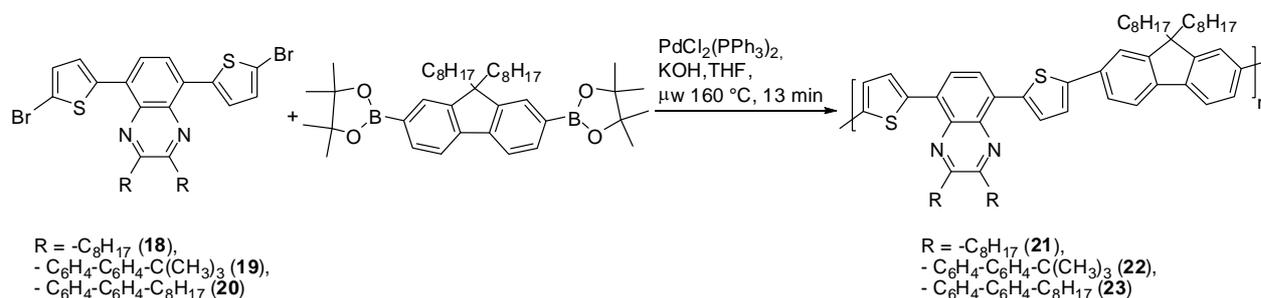


Abbildung 57: Mikrowellenunterstützte Polykondensation der Bisthienylchinoxalin-Derivate (**18-20**) mit 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-di-*n*-octylfluoren.

Da der Versuch, die alternierenden Copolymere unter konventionellen Bedingungen herzustellen, nicht so gute Ergebnisse lieferte, wurde der Weg der mikrowellenunterstützten

Synthese gewählt. Die Polykondensation erfolgte unter Zugabe von $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator und KOH als Base in THF bei 160 °C für 13 Minuten. Die Reaktion wurde unter inerten Bedingungen durchgeführt. Die Copolymere wurden mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOH bzw. Aceton gewaschen, um niedermolekulare Spezies (Oligomere, Nebenprodukte) zu entfernen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3-dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin)] (**21**) erscheinen vier Multipletts im Bereich von $\delta = 0,71-1,43, 2,10-1,98, 3,08$ und $7,11-8,05$ ppm. Die aromatischen Protonen erscheinen als Multipletts bei $\delta = 7,11-8,05$ ppm. Für Verbindung **21** finden sich im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum 17 nichtäquivalente, aliphatische Kohlenstoffsignale bei $\delta = 14,4, 14,5, 22,9, 23,0, 24,1, 25,3, 28,1, 29,6, 29,8, 29,9, 30,1, 30,4, 32,1, 32,3, 35,3, 40,4$ und 55,4 ppm.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3-bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin)] (**22**) erscheinen die Signale der H-Atome der Octylseitenketten der Fluoren-Einheit als Multipletts bei $\delta = 0,72, 1,04, 1,56$ und 2,08 ppm. Die Methyl-Gruppe der *tert*-Butyl-Einheit erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Singulett bei $\delta = 1,37$ ppm. Die aromatischen H-Atome sind im Bereich $\delta = 7,48-8,23$ ppm zu finden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich 10 aliphatische Signale bei $\delta = 11,3, 14,4, 22,9, 25,3, 29,5, 29,7, 31,7, 32,0, 34,8$ und 55,4 ppm. Die 22 nichtäquivalenten, aromatischen Kohlenstoffsignale finden sich bei $\delta = 120,6, 124,4, 126,1, 126,2, 126,3, 126,7, 126,8, 127,0, 128,1, 131,1, 131,2, 131,3, 136,9, 137,0, 137,1, 137,2, 137,5, 151,2, 151,3, 151,6, 152,0$ und 152,2 ppm.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3-bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalins)] (**23**) erscheinen die Protonensignale als Multipletts bei $\delta = 0,69-1,20, 1,58, 2,00, 2,57$ und $7,16-8,16$ ppm. Für Copolymer **23** finden sich Kohlenstoffsignale der Alkylketten bei $\delta = 15,5, 15,6, 23,9, 24,0, 26,3, 30,6, 30,7, 30,8, 31,3, 31,4, 32,8, 33,1, 33,2, 37,0$ ppm und der Aromaten bei $\delta = 127,7, 127,8, 127,9, 128,0, 128,1, 128,2, 130,1, 130,2, 132,3, 132,4, 144,2, 152,9$ und 153,1 ppm (nicht alle nichtäquivalente Kohlenstoffe detektiert).

3.4. Charakterisierung

Die Molekulargewichte der Copolymere **21-23** wurden mittels GPC gegen Polystyrol-Standard bestimmt. Die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion zur Herstellung der Copolymere **21-23** wurde sowohl konventionell als auch in der Mikrowelle durchgeführt.

Copolymer	Konventionelle Synthese ^a			Mikrowellen-unterstützte Synthese ^b		
	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	PD	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	PD
21^c	-	-	-	2.900	6.800	2,38
22	1800	3.200	1,75	12.300	48.000	3,89
23	5300	10.100	1,99	8.100	18.000	2,22

^a Konventionelle Synthese: 24 h; 80 °C.

^b Mikrowellen-unterstützte Synthese: 13 min; 160 °C.

^c Nur durch mikrowellenunterstützte Synthese erhältlich.

***Tabelle 5:** Molekulargewichte für Copolymere 21-23 abhängig von den Reaktionsbedingungen.*

Aus der *Tabelle 5* ist zu erkennen, dass die konventionelle Synthese nicht so gute Ergebnisse lieferte wie die mikrowellenunterstützte Synthese. Der Nachteil der mikrowellenunterstützten Synthese liegt darin, dass die Polymere eine breitere Molekulargewichtsverteilung besitzen. Die Molekulargewichte (\bar{M}_w) der Copolymere **21**, **22** und **23** betragen dabei 2.900, 12.300 und 8.100 g/mol mit einer Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n) von 2,38, 3,89 und 2,22.

Die Ursache für die breitere Molekulargewichtsverteilung bei der mikrowellenunterstützten Synthese kann darin liegen, dass z. B. durch die höheren Reaktionstemperaturen eine stärkere Bildung von Nebenprodukten auftritt.

3.5. Thermische Eigenschaften und Mikroskopieaufnahmen

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der alternierenden Copolymere **21-23** erfolgte über eine isotherme differentialkalorimetrische Messung (DSC). Hierbei wurde untersucht, in welchen Temperaturbereichen Phasenumwandlungen auftreten. Die DSC-Messungen wurden in einem Temperaturbereich für Verbindung **21** von 0 °C bis 270 °C und für Verbindung **22** und **23** von 0 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der *Tabelle 6* aufgeführt.

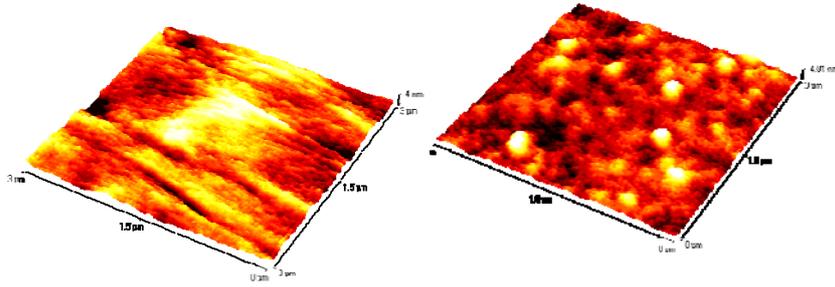
Copolymer	Glasübergangstemperatur T_g [°C]
21	55
22	101
23	99

Tabelle 6: Glasübergangstemperaturen der alternierenden Copolymere **21-23**.

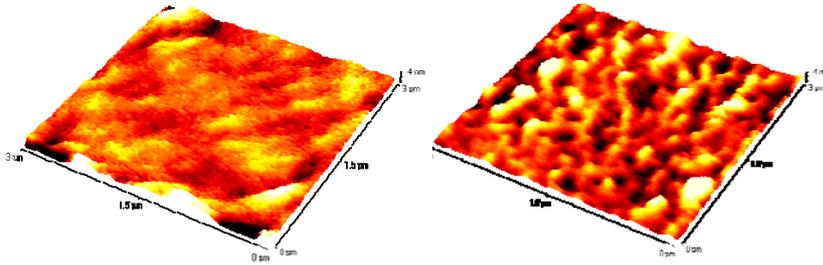
Beim Vergleich der Ergebnisse der alternierenden Copolymere erkennt man, dass die Copolymere **22** und **23** mit den Alkyldiphenyl-Resten an der Chinoxalin-Einheit eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur mit $T_g = 101$ bzw. $T_g = 99$ °C besitzen als das Copolymer **21** mit $T_g = 55$ °C, das an der Chinoxalin-Einheit direkt Alkylketten trägt. Die niedrigere Glasübergangstemperatur von **21** kann auch durch das niedrigere Molekulargewicht beeinflusst werden. Der Einfluss der Molekulargewichts auf die Glasübergangstemperatur wurde in der Literatur u.a. von schon Dalnoki-Veress *et al.*^[158] beschrieben.

Nachfolgend sind AFM- (*engl. Atomic Force Microscopy*) Aufnahmen von Filmen aus den Copolymeren **21-23** bzw. von Blends der Copolymere **21-23** mit F8BT vor und nach dreißigminütiger Temperung bei 80 °C und anschließender langsamer Abkühlung dargestellt (*Abbildung 58*). Die Filme wurden durch Aufschleudern einer Copolymer- bzw. Copolymer/F8BT-Lösung in Chlorbenzol auf Quarz-Träger hergestellt. Blends ähnlicher Zusammensetzung werden dann auch in dem in *Kapitel 3.7.* beschriebenen OLED-Experimenten untersucht.

F8BT + 3 Gew.-% alternierendes Copolymer **21**



F8BT + 3 Gew.-% alternierendes Copolymer **22**



F8BT + 3 Gew.-% alternierendes Copolymer **23**

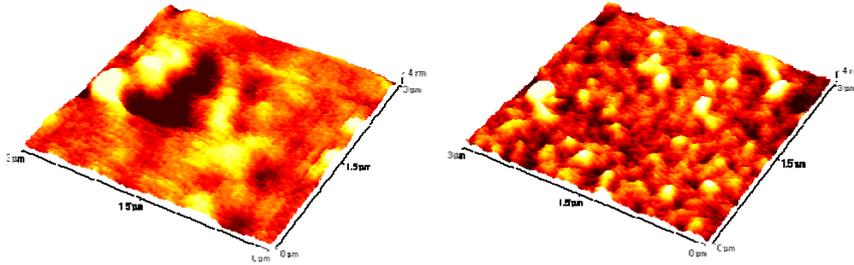


Abbildung 58: AFM-(engl. atomic force microscopy) Aufnahmen von Filmen Copolymer/F8BT-Blends (F8BT + 3 Gew.-% vom Copolymer) vor (links) und nach 30 min Temperung bei 80 °C (rechts). Ungetemperte Proben: Der quadratische Mittelwert der Oberflächenrauigkeit (rms) reicht von 0,39-0,84 nm. Getemperte Proben: Der quadratische Mittelwert der Oberflächenrauigkeit (rms) reicht von 0,60-1,50 nm.

Wie man aus der *Tabelle 7* erkennt, liegen die Rauigkeiten für die nicht getemperten Copolymer-Filme **21-23** im Bereich von 0,45-0,71 nm, für die getemperten Filme im Bereich von 0,33-0,83 nm. Die Rauigkeit der ungetemperten Copolymer/F8BT-Blends liegen im Bereich von 0,39-0,84 nm, die der getemperten im Bereich von 0,60-1,50 nm. Wie man erkennt, nimmt die Rauigkeit der Copolymer/F8BT-Blends nach dem Tempern signifikant zu, was auf eine Phasenseparation in den Copolymer/F8BT-Blends hindeutet.

Copolymer	Reines <i>alt</i> -Copolymer		Copolymer/F8BT-Blend	
	ungetempert RMS [nm]	getempert RMS [nm]	ungetempert RMS [nm]	getempert RMS [nm]
21	0,45	0,33 ^a	0,39	0,86
22	0,71	0,50	0,47	1,50
23	0,53	0,83	0,84	0,60

Tabelle 7: Quadratische Mittelwerte der Oberflächenrauigkeit der Filme aus den Copolymeren **21-23** und der F8BT/Copolymer-Blends (un- und getempert).

3.6. Optische Eigenschaften

Die Absorptions- und Emissionsspektren der alternierenden Copolymere wurden in Chloroform-Lösung gemessen (Tabelle 8). In den Absorptionsspektren der Copolymere **21-23** kann man eine Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von dem jeweiligen Rest an der Chinoxalin-Einheit erkennen. Beim Vergleich der Absorptionsspektren fällt auf, dass das langwelligste Absorptionsmaximum der Copolymere **21** und **22** im Gegensatz zu **23** eine deutlich geringere Intensität zeigt (Abbildung 59).

Die Absorptionsmaxima von Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3-bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin)] (**22**) liegen bei $\lambda_{\max} = 276, 356$ und 508 nm, die von Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-2,3-bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)-5,8-di(thien-2-yl)chinoxalin] liegen (**23**) bei $\lambda_{\max} = 276, 364$ und 538 nm, und die von Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-2,3-dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin] liegen (**21**) bei $\lambda_{\max} = 284, 365$ und 481 nm. Der Austausch der Alkyldiphenyl- durch die Alkylreste bewirkt eine Erniedrigung der Menge UV-absorbierender Chromophore bei kleineren Wellenlängen, so dass das UV/Vis-Spektrum (Abbildung 59) des Copolymeren **21** drei Absorptionsbanden mit etwa gleicher Intensität zeigt. Die ersten beiden Absorptionsbanden bei ca. 280 und ca. 360 nm werden den Chinoxalin-Chromophoren, die dritte Absorptionsbande bei ca. 450 nm dem konjugierten System der Hauptkette, zugeordnet.

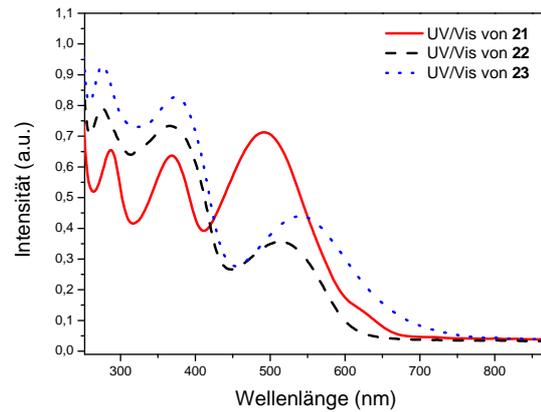


Abbildung 59: Absorptionsspektren der alternierenden Copolymere **21-23** in Chloroform-Lösung.

Der Vergleich der Absorptionsspektren der Copolymere **21**, **22** und **23** in Lösung (*Abbildung 59*) und in Film (*Abbildung 60*) zeigt eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbanden im Film. Die Rotverschiebung findet beim Copolymer **21** von 481 nach 529 nm, bei **22** von 508 nach 531 nm, und bei **23** von 538 nach 568 nm statt. Eine mögliche Ursache für die Rotverschiebung dieser Bande ist eine mögliche Planarisierung der Polymerketten beim Übergang in den aggregierten Zustand des Festkörpers. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) gemacht.^[69] Aus der *Abbildung 60* ist deutlich zu erkennen, dass das PL-Spektrum von F8BT (im Film) gut mit der langwelligen Absorptionsbande der Copolymere **21-23** (im Film) überschneidet. Durch diese spektrale Überlagerung kann ein intermolekularer Förster-Energietransfer^[149] von F8BT zum Copolymer **21-23** stattfinden.

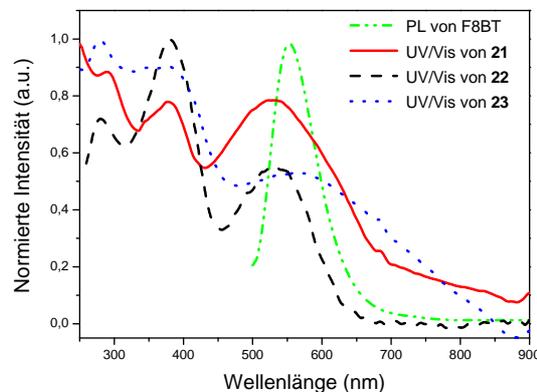


Abbildung 60: Normierte Absorptionsspektren der alternierenden Copolymere **21-23** und Photolumineszenzspektrum von F8BT im Film.

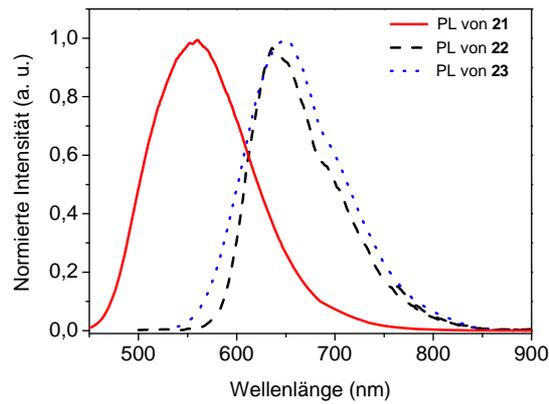


Abbildung 61: Normierte Emissionsspektren der alternierenden Copolymere **21-23** in Chloroform-Lösung ($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$).

Die Copolymere **22** und **23** zeigen (Abbildung 61) relativ scharfbandige Photolumineszenzbanden mit Emissionsmaxima bei $\lambda_{\text{max,PL}} = 650 \text{ nm}$ für **22** und $\lambda_{\text{max,PL}} = 640 \text{ nm}$ für **23**. Im Vergleich dazu zeigt das Copolymer **21** ein Emissionsmaxima bei $\lambda_{\text{max,PL}} = 559 \text{ nm}$.

Copolymer	$\lambda_{\text{abs,Lsg.}} [\text{nm}]$	$\lambda_{\text{abs,Film}} [\text{nm}]$	$\lambda_{\text{em,Lsg.}} [\text{nm}]$ ($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$)
21	284, 365, 481	290, 378, 529	559
22	276, 356, 508	280, 380, 531	650
23	276, 364, 538	280, 374, 568	640

Tabelle 8: Absorptions- und Emissionsbanden der Copolymere **21-23** in Lösung (CHCl_3) und im Film.

3.7. OLED-Untersuchungen

3.7.1. Herstellung der Filme und der Bauelemente

Zur Herstellung von OLED-Bauelementen wurde mit Poly(styrensulphonat) dotiertes Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT:PSS) (Handelsname: Baytron P) auf vorgereinigte und mit O_2 -Plasma behandelte Indium-Zinn-Oxid-Schichten (engl. *indium tin oxide*, ITO)

aufgeschleudert. Die dabei erhaltene Schichtdicke betrug 50 nm. Die PEDOT:PSS-Schicht wurde bei 110 °C für eine halbe Stunde getempert, um das restliche Wasser zu entfernen. Der in Chlorbenzol gelöste Copolymer/F8BT-Blend (18 mg/ml) (Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-*co*-benzothiadiazol) (F8BT) mit 3 Gew.-% des jeweiligen alternierenden Copolymeren) wurde dann auf die PEDOT:PSS-Schicht aufgeschleudert. Der entstandene Film wurde für 30 Minuten bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurde die Ca/Al-Elektrode im Hochvakuum aufgedampft. Die Strom-Spannungscharakteristika wurden gemessen und die Helligkeit der Bauelemente wurde mit einer Kamera aufgenommen. Die Elektrolumineszenz-Spektren wurden mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Mit Ausnahme der Auftragung der PEDOT:PSS-Schicht, wurden alle Prozesse unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Morphologien der Polymerfilme wurden mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie im Kontakt-Modus untersucht.

3.7.2. Ergebnisse der OLED-Messungen

Aufgrund der optischen Eigenschaften von **21-23** wurde ihre Eignung als halbleitende Emittermaterialien in OLEDs (engl. *organic light emitting diodes*) an der Universität Potsdam von der Gruppe von Prof. Dr. D. Neher untersucht. Hierbei wurden so genannte Wirt-Gast-Systeme untersucht, indem 3 Gew.-% des alternierenden „Gastpolymeren“ **21-23** zu dem grün-emittierenden Wirt-Polymer Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-*co*-benzothiadiazol) (F8BT) gemischt wurde. Verglichen mit den Effizienzen der Dioden aus den reinen Copolymeren ohne F8BT-Wirt-Polymer wurde eine beträchtliche Steigerung der Effizienzen der Blends beobachtet. F8BT besitzt ein sehr großes Ionisationspotential von -5,9 eV bei einer Elektronenaffinität von -3,50 eV, was zur Reduzierung der Injektionsbarriere für Elektronen führt.

In *Abbildung 62 (a)* wird das Elektrolumineszenz-Spektrum des Copolymer **21**/F8BT-Blends (3 Gew.-% von **21**) gezeigt. Hierbei ist nur die rote Elektrolumineszenz des Copolymeren **21** bei $\lambda_{em,EL} = 635$ nm zu erkennen. Die Strom/Spannungskennlinien- bzw. Lichteffizienz/Strom-Kennlinien der OLEDs aus Copolymer **21**/F8BT-Blend sind in *Abbildung 62 (b, c)* dargestellt. Das ab ca. 3,3 eV der Strom im Bauelement signifikant ansteigt, kann aus der *Abbildung 62 (b)* entnommen werden. Die Effizienz der Elektrolumineszenz [*Abbildung 62 (c)*] beträgt maximal $\eta = 0,75$ cd/A bei ca. 100 mA/cm².

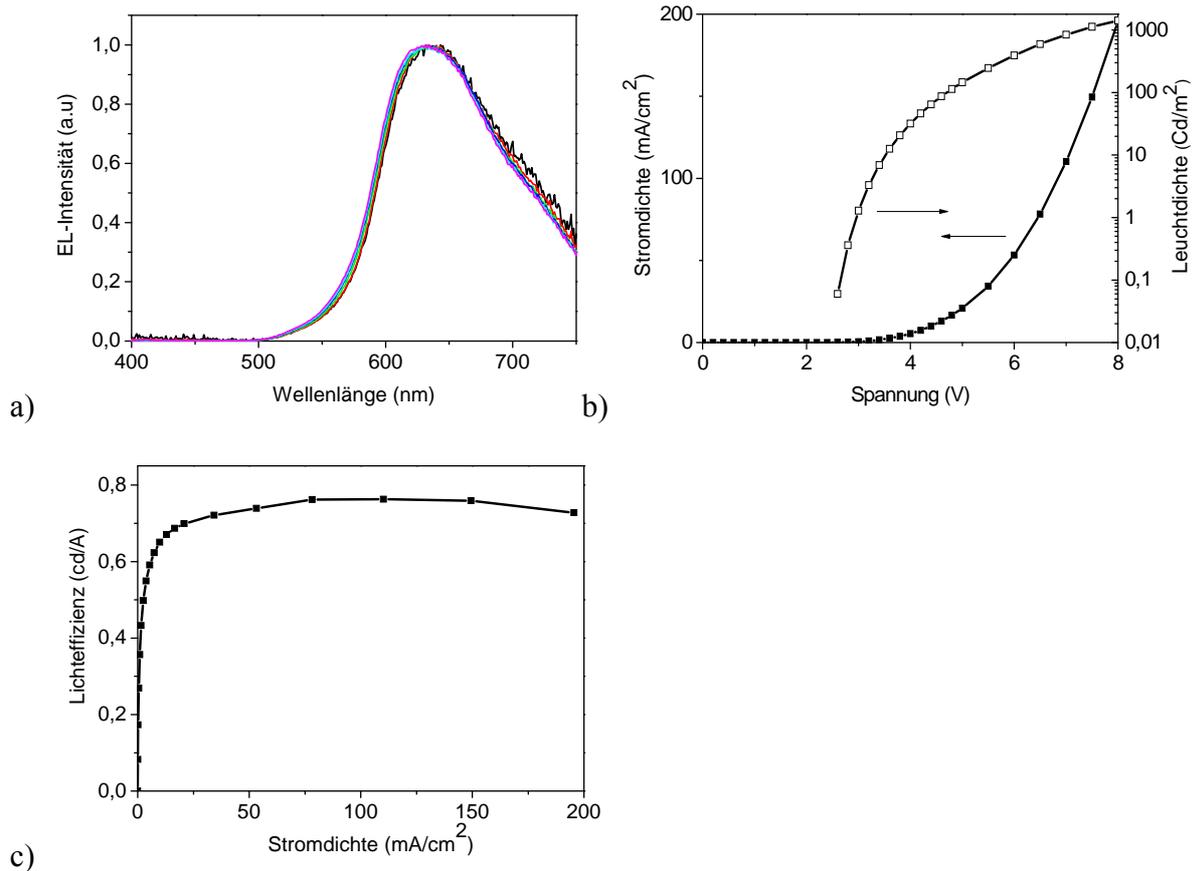


Abbildung 62: OLED-Kennlinien von Copolymer **21**/F8BT-Blends (3 Gew.-% des alternierenden Copolymeren **21**). a) Elektrolumineszenz-Spektrum des Copolymer/F8BT-Blends bei verschiedenen Betriebsspannungen. b) I-U-Kennlinie einer Einschicht OLED mit Copolymer **21**/F8BT-Blend als aktive Schicht: Stromdichte (mA/cm²) (geschlossene Symbole) und Leuchtdichte (cd/m²) (offene Symbole). c) Lichteffizienz/Strom-Kennlinie einer Einschicht OLED mit Copolymer **21**/F8BT-Blend als aktive Schicht.

Im Elektrolumineszenz-Spektrum des Copolymer **22**/F8BT-Blends (3 Gew.-% von **22**) ist neben der Emission des Copolymeren **22** bei $\lambda_{em,EL} = 660$ nm noch eine Emissionsschulter von F8BT bei 540 nm zu erkennen [Abbildung 63 (a)]. Die Strom/Spannungs- bzw. Lichteffizienz/Strom-Kennlinien des OLED-Bauteils mit dem emittierendem Copolymer **22**-F8BT-Blend sind in der Abbildung 63 (b) dargestellt. Die maximale Lichteffizienz beträgt ca. $\eta = 0,60$ cd/A bei 100 mA/cm² [Abbildung 63 (c)]. Verglichen mit dem OLED-Bauteil mit reinem Copolymer **22** als Emitter, das eine Effizienz von ca. $\eta = 0,0002$ cd/A liefert, wurde eine erhebliche Steigerung der Effizienz um das 3000-fache erzielt. Dieser Fortschritt ist wahrscheinlich auf den verbesserten Ladungsträgertransport oder auf eine Reduzierung der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Copolymerkettens zurückzuführen.

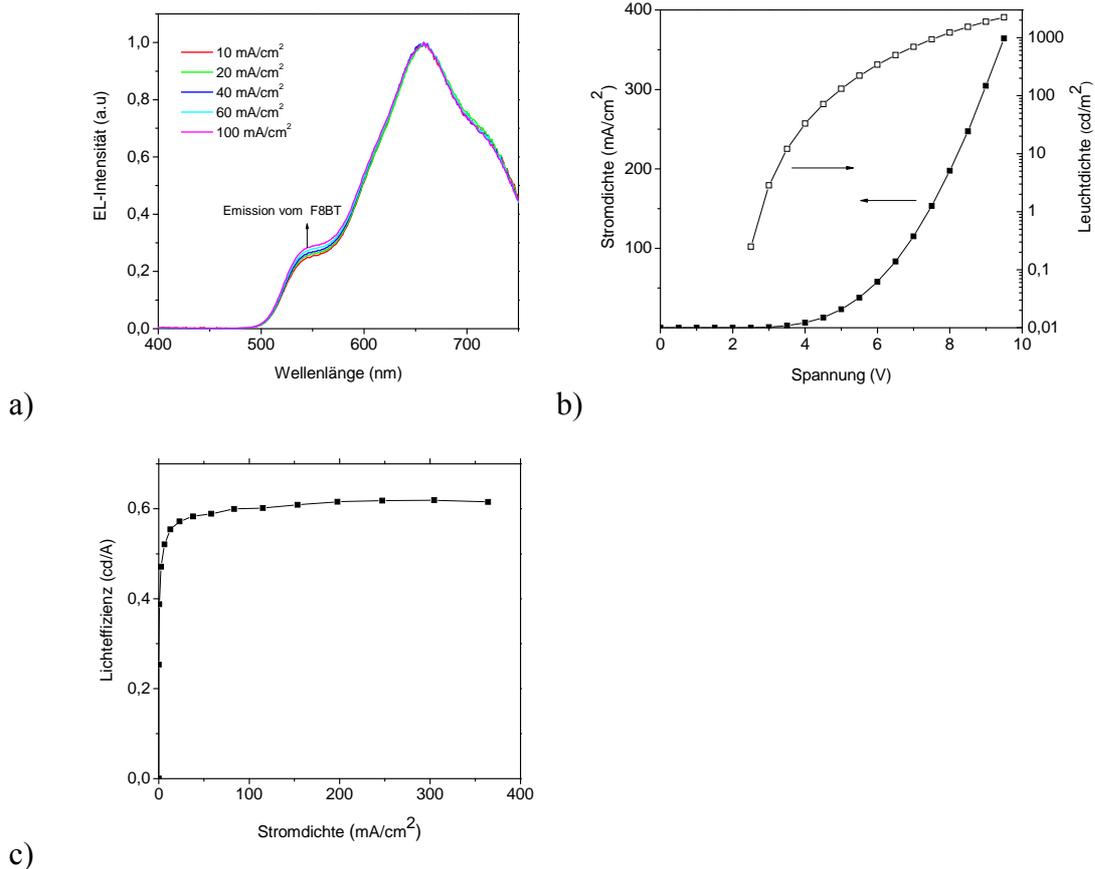


Abbildung 63: OLED-Kennlinien von Copolymer **22**/F8BT-Blends (3 Gew.-% des alternierenden Copolymeren **22**). a) Elektrolumineszenz-Spektrum des Copolymer/F8BT-Blends bei verschiedenen Betriebsspannungen. b) I-U-Kennlinie einer Einschicht OLED mit Copolymer **22**/F8BT-Blend als aktive Schicht: Stromdichte (mA/cm^2) (geschlossene Symbole) und Leuchtdichte (cd/m^2) (offene Symbole). c) Lichteffizienz/Strom-Kennlinie einer Einschicht OLED mit Copolymer **22**/F8BT-Blend als aktive Schicht.

Auch im EL-Spektrum des Copolymer **23**/F8BT-Blends (3 Gew.-% von **23**) ist eine F8BT-Emissionsschulter bei $\lambda_{\text{em,EL}} = 540$ zu erkennen. Die Emission des rot elektrolumineszierendem Copolymeren liegt bei $\lambda_{\text{em,EL}} = 667$ nm [Abbildung 64 (b)]. In der Abbildung 64 (b) sind die Strom/Spannungs-Kennlinien für OLED-Bauelemente mit Copolymer **23**/F8BT-Blends als Emittor dargestellt. Im Vergleich zu den anderen Copolymeren ergibt **23** die niedrigste Lichteffizienz mit maximal $\eta = 0,19$ cd/A (Tabelle 9).

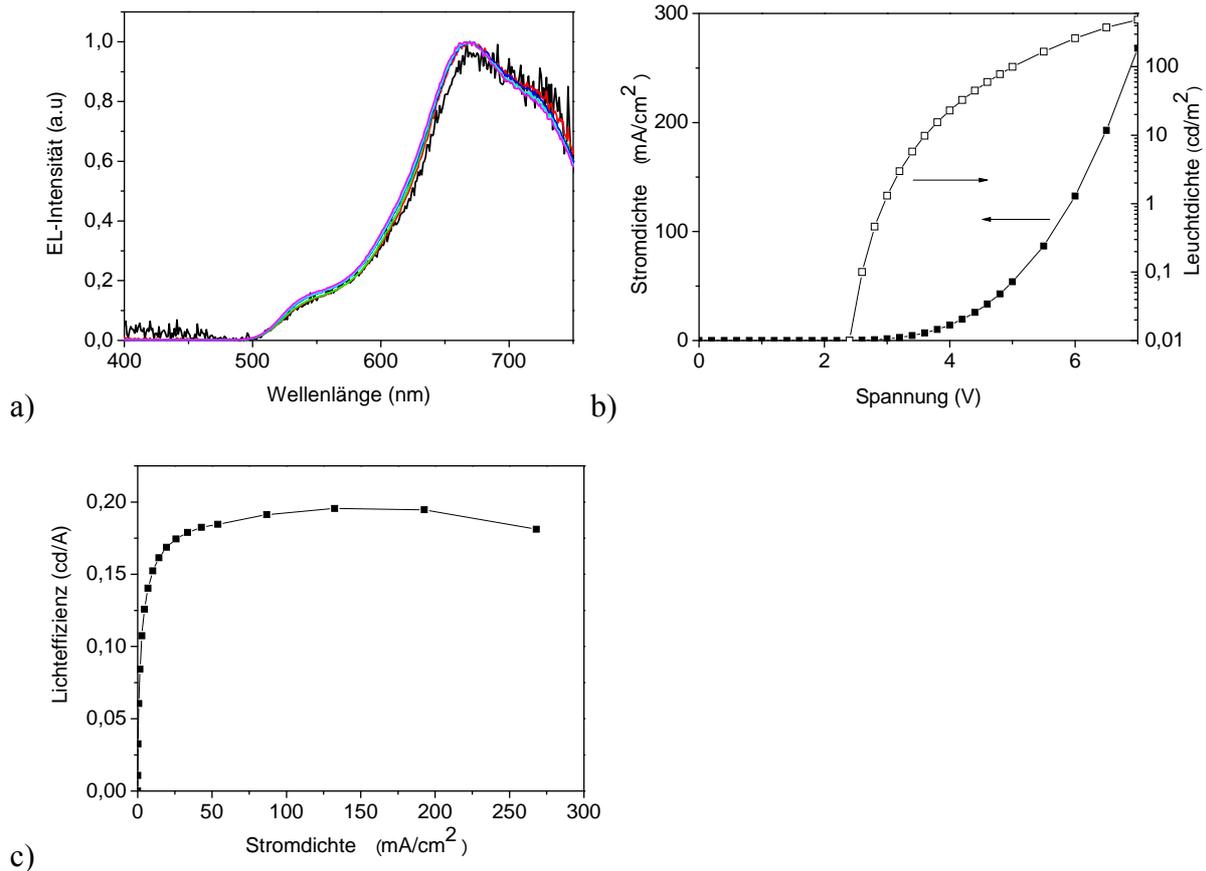


Abbildung 64: OLED-Kennlinien von Copolymer **23**/F8BT-Blends (3 Gew.-% des alternierenden Copolymeren **23**). a) Elektrolumineszenz-Spektrum des Copolymer/F8BT-Blends bei verschiedenen Betriebsspannungen. b) I-U-Kennlinie einer Einschicht OLED mit Copolymer **23**/F8BT-Blend als aktive Schicht: Stromdichte (mA/cm^2) (geschlossene Symbole) und Leuchtdichte (cd/m^2) (offene Symbole). c) Lichteffizienz/Strom-Kennlinie einer Einschicht OLED mit Copolymer **23**/F8BT-Blend als aktive Schicht.

Copolymer 21-23 /F8BT-Blends	Kathode	Betriebsspannung “onset voltage” [V]	$\lambda_{\text{em,EL}}$ [nm]	η_{Device} [cd/A] bei 100 mA/cm^2
21	Ca/Al	3,3	635	0,75
22	Ca/Al	2,5	660	0,60
23	Ca/Al	2,8	667	0,19

Tabelle 9: OLED-Parameter für die Copolymer **21-23**/F8BT-Blends.

Aus den OLED-Untersuchungen für die Copolymer **21-23**/F8BT-Blends kann zusammenfassend gesagt werden, dass die absoluten Lichteffizienzen gegenüber publizierter Ergebnisse für rot emittierende Copolymer-Blends etwas geringere Werte besitzen. So berichtet Lee *et al.*^[159] von einem rot emittierenden PFTBT/PFMO-Blend (*Abbildung 65*), der für eine rote Elektrolumineszenz ($\lambda_{em,EL} = 610 \text{ nm}$) eine maximale Lichteffizienz von $\eta = 1,8 \text{ cd/A}$ erreicht.

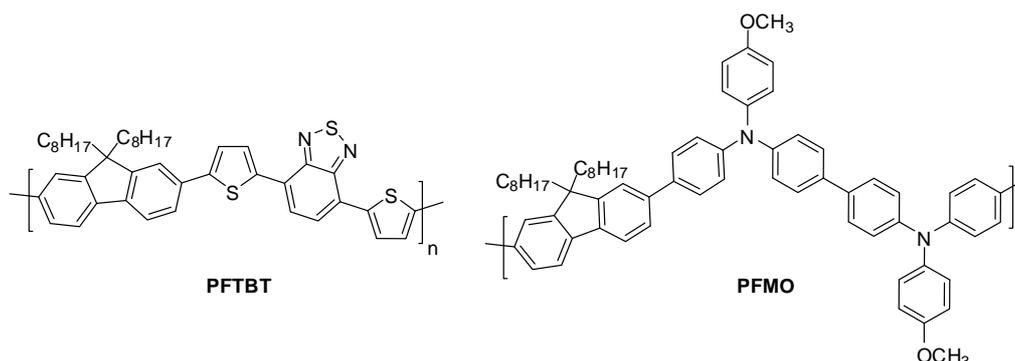


Abbildung 65: Struktur von PFTBT Poly[9,9-di-*n*-octylfluoren-co-4,7-bis(thienyl-2-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazol] und PFMO [Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-co-N,N'-bis(4-methoxyphenyl)-N,N'-bis(phenyl-1,4-phenylendiamin)].

3.8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurden drei neuartige, alternierende Copolymere aus Bisthienylchinoxalin- und Fluoren-Bausteinen mittels mikrowellenunterstützter Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion hergestellt. Rot emittierende Einschicht-OLEDs, deren aktive Schicht aus einem Blend aus 3 Gew.-% Copolymer in Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-co-benzothiadiazol) (F8BT) bestehen, zeigten Lichteffizienzen im Bereich von $\eta = 0,19$ bis $0,75 \text{ cd/A}$. Für eines der Copolymere (Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin)]) wurde eine Steigerung der Lichteffizienz von $\eta = 0,0002 \text{ cd/A}$ auf $\eta = 0,60 \text{ cd/A}$ im Vergleich zum Bauteil mit dem reinen Copolymer als Emittor beobachtet.

4. Alternierende Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere

4.1. Einleitung

Konjugierte Copolymere, die sowohl aus elektronreichen (Donor) als auch aus elektronenarmen (Akzeptor) Aromaten bzw. Heteroaromaten bestehen, gehören zu den sogenannten „low bandgap“-Copolymeren, die bereits im *Einleitungskapitel 1.4* beschrieben worden sind. Donor/Akzeptor-Copolymere haben aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften Verwendung für photovoltaische Zellen gefunden.^[69,64,66,73]

Durch den Einbau von Akzeptoreinheiten in die Polythiophenkette ist eine Verschiebung des HOMO-Energieniveaus zu niedrigeren Energien zu erwarten, was zu einer höheren Stabilität der Polymere gegenüber Oxidation und Photooxidation führt. Die kleinere Bandlücke ermöglicht es, eine größere Menge an Sonnenlicht zu absorbieren, was für Anwendungen in der Organischen Photovoltaik attraktiv ist.

4.2. Zielsetzung

In diesem Kapitel werden zwei Serien neuer, alternierender Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere diskutiert, die durch palladiumkatalysierte Kupplung zwischen Arylhalogeniden und Organozinnreagentien dargestellt werden. 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen wurden in der ersten Serie mit 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin und 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin und in der zweiten Serie mit 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin und 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin zur Reaktion gebracht. Durch den Einbau von Akzeptoreinheiten in die Polythiophenkette ist eine Verschiebung des HOMO-Energieniveaus zu niedrigeren Energien zu erwarten, was zu einer höheren Stabilität der Polymere gegenüber Oxidation und Photooxidation führt. Die kleinere Bandlücke soll es ermöglichen, in daraus hergestellten organischen Solarzellen eine noch größere Menge an Sonnenlicht zu absorbieren.

Die Charakterisierung der alternierenden Copolymere erfolgte mittels NMR, und GPC. Zusätzlich wurden die thermischen Eigenschaften untersucht, da eine hohe thermische Stabilität für den Einsatz in Halbleiterbauelementen wichtig ist. Lokale Aufheizungen können

dabei zur Verringerung der Ladungsträgermobilitäten führen. Anschließend wurden die Materialien mit den höchsten Ladungsträgermobilitäten in organischen Solarzellen getestet.

4.3. Ergebnisse und Diskussion

4.3.1. Synthese der Monomere und Polymere

Um die alternierenden Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere herzustellen, wurde 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen (**24.1**) bzw. das 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**24.2**) mit Monomeren wie 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (**12**), 2,3-Dioctyl-5,8-bis(bromthien-2-yl)chinoxalin (**18**), 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**13**) und 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**20**) mittels einer mikrowellenunterstützten Stille-Kreuzkupplungsreaktion umgesetzt. Die Polykondensationen wurden unter Argonatmosphäre unter Zugabe von $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator und KF als Base bei 110 °C für 13 Minuten durchgeführt (Abbildung 67).

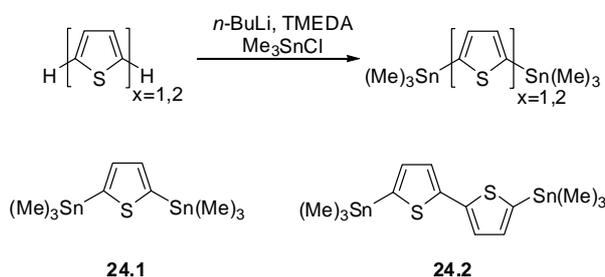


Abbildung 66: Synthese der distannylierten Thieryl-Verbindungen **24.1** und **24.2**.

Zur Herstellung der distannylierten Thiophenderivate **24.1** und **24.2** (Abbildung 66) wurde kommerziell erhältliches Thiophen bzw. Bithiophen in einer Metallierungsreaktion mit *n*-BuLi in THF zur Reaktion gebracht und anschließend mit Trimethylzinnchlorid umgesetzt. Eine mehrmalige Umkristallisation aus Ethanol lieferte die distannylierten Thieryl-Verbindungen in einer Ausbeute von 41 % für **24.1** und 70 % für **24.2**.

Die Copolymere der Serien **25-28** ($x = 1-4$) und **29-32** ($x = 1-4$) wurden mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOAc gewaschen, um niedermolekulare Nebenprodukte und Oligomere zu entfernen (x steht für die Anzahl der Thiophenringe in der Wiederholungseinheit). In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymer-Serie **25-28** ($x = 1-4$) sind

die aliphatischen Signale der Octylbiphenylkette im Bereich von $\delta \approx 0,84\text{-}2,89$ ppm zu finden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymer-Serie **29-32** ($x = 1\text{-}4$) finden sich im Bereich $\delta \approx 0,81\text{-}3,15$ ppm die Protonensignale der Octylkette. Die aromatischen H-Atome erscheinen im Bereich von $7,19\text{-}8,02$ ppm.

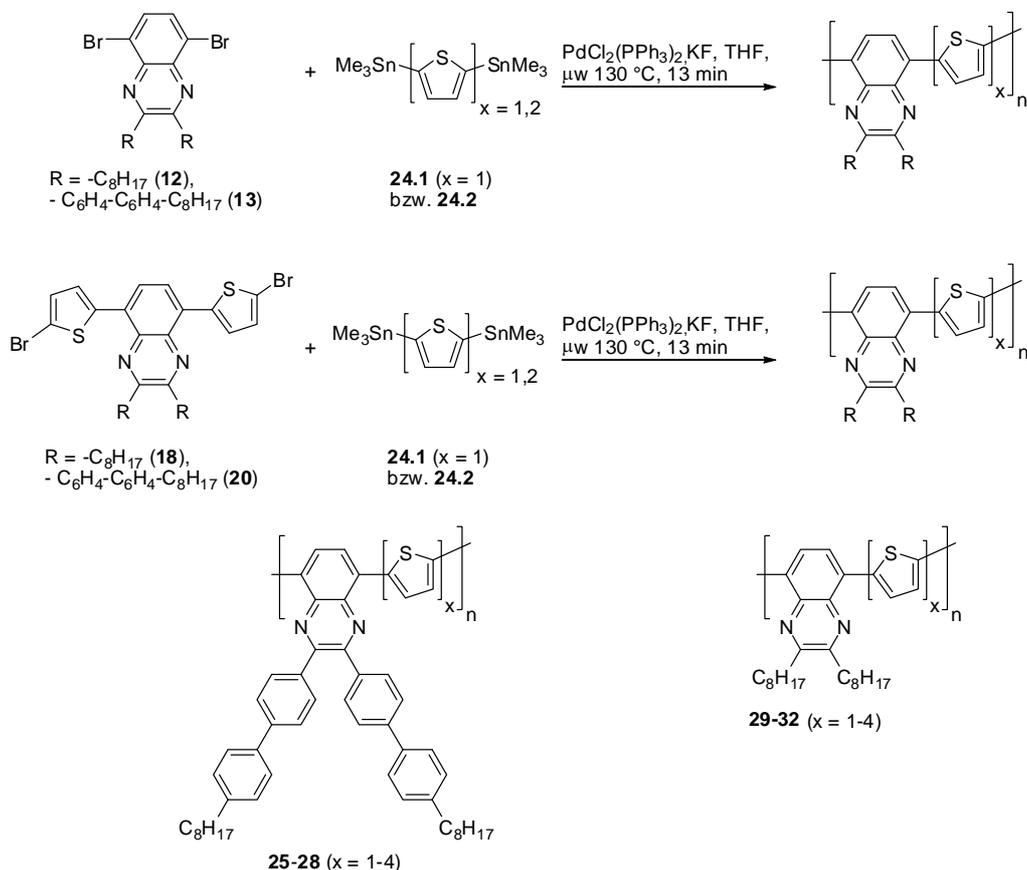


Abbildung 67: Synthese der alternierenden Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere **25-28** ($R = 4\text{-}n\text{-Octylbiphenyl-1-yl}$) und **29-32** ($R = n\text{-Octyl}$) bestehend aus Thienylen- ($x = 1$), Bithiophen- ($x = 2$), Terthiophen ($x = 3$) und Quarterthiophen-Einheiten ($x = 4$).

4.4. Charakterisierung

Die alternierenden Copolymere **25-28** wurden mit Hilfe der GPC mit Toluol als Eluent untersucht. Die gemessenen Molekulargewichte (\overline{M}_n) der Copolymere **25** ($x = 1$), **26** ($x = 2$), **27** ($x = 3$) und **28** ($x = 4$) betragen 18.200, 62.700, 40.500 und 26.000 g/mol mit einer Polydispersität ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) von 1,90, 1,83, 2,54 und 1,65 (Tabelle 10). Die \overline{M}_n - und PD-Werte der Verbindungen **29-32** konnten nicht bestimmt werden, da diese Copolymere weder in Chloroform, THF oder Chlorbenzol ausreichend löslich waren, um sie mittels der Gel-

Permeations-Chromatographie (GPC) untersuchen zu können. Die voluminösen 4-*n*-Octylbiphenyl-1-yl-Substituenten am Chinoxalin sorgen in den Copolymeren **25-28** für eine gute Löslichkeit in einer Vielzahl von organischen Lösemitteln wie Chloroform, Toluol und Chlorbenzol. Die alternierenden Copolymere **29-32** besitzen aufgrund der Anordnung der Substituenten in der Ebene der Chinoxaline (engl. *in-plane*) eine deutlich geringere Löslichkeit; nur Thiophen schien als Lösemittel für diese Polymere geeignet zu sein. Die Abnahme der Löslichkeit von **29-32** kann auf eine erhöhte Tendenz zur π - π -Stapelung der Hauptketten zurückgeführt werden. Durch die coplanare Struktur der Copolymere wird die π - π -Wechselwirkung zwischen den Polymerketten verstärkt.

Copolymer	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	PD
25	18.200	34.000	1,90
26	62.700	115.000	1,83
27	40.500	103.000	2,54
28	26.000	43.000	1,65

Table 10: Molekulargewichte der Copolymere **25-28**.

4.5. Elektrochemische Eigenschaften

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der alternierenden Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere der Serie **25-28** (*Abbildung 68*) wurden mittels Cyclovoltammetrie in Zusammenarbeit mit der Firma Konarka in Linz/Österreich bestimmt. Die Untersuchungen wurden mit dem Lösemittel/Elektrolytsystem Acetonitril/*n*-Bu₄NPF₆ in einer Argon-Schutzgasatmosphäre bei 25 °C durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde ein in einem Glasstab versiegelter Platindraht benutzt. Die Referenzelektrode bestand aus einem mit AgCl überzogenen Silberdraht. Es wurden auf das Redoxpaar Ferrocen-Ferrocenium (FeCp₂/FeCp₂⁺) bezogene Redoxpotentiale für die Copolymere **25-28** ermittelt. Zur Bestimmung der HOMO/LUMO-Energien wurde die von Sonntag *et al.*^[160] beschriebene Methode verwendet. Diese Methode basiert auf dem Wert -4,8 eV für Ferrocen in Bezug auf das Vakuumniveau. Die HOMO-Energie von Ferrocen setzt sich aus dem Wert -4,6 eV für das Standardelektrodenpotential der Normalwasserstoffelektrode (NHE, engl. *normal hydrogen*

electrode) auf Vakuumniveau und dem Wert von 0,2 eV für Ferrocen gegen NHE zusammen. Die Energien für die HOMO/LUMO-Niveaus sind in *Tabelle 11* zusammengefasst.

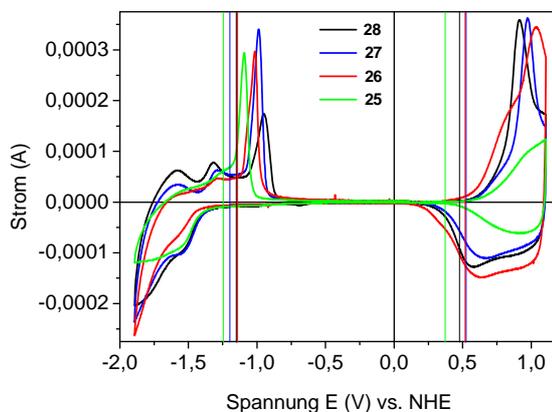


Abbildung 68: Cyclovoltogramme (CV) der Copolymere der Serie 25-28.

Copolymer	HOMO-Niveau [eV]	LUMO-Niveau [eV]	Bandlücke E_g^{ec} [eV]
25	$-5,27 \pm 0,05$	$-3,55 \pm 0,05$	$1,72 \pm 0,1$
26	$-5,13 \pm 0,05$	$-3,50 \pm 0,05$	$1,63 \pm 0,1$
27	$-5,27 \pm 0,05$	$-3,60 \pm 0,05$	$1,67 \pm 0,1$
28	$-5,23 \pm 0,05$	$-3,60 \pm 0,05$	$1,63 \pm 0,1$

Tabelle 11: HOMO-/LUMO-Werte und elektrochemische Bandlücke der Copolymere 25-28.

Die ermittelten Werte (*Tabelle 11*) für die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) und für niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) der Copolymere **25-28** bezogen auf das Vakuumniveau von 4,75 eV reichen von -5,27 bis -5,23 eV für die HOMO-Werte und von -3,60 bis -3,55 eV für die LUMO-Werte. Die elektrochemischen Bandlücken der Copolymere der Serie **25-28** liegen zwischen 1,72 und 1,62 eV, d.h. im Bereich des maximalen Photonenflusses des Sonnenspektrums bei 1,8-1,6 eV.

4.6. Ladungsträgerbeweglichkeit

Die alternierenden Copolymere wurden als aktive Schicht in OFETs (engl. *Organic Field Effect Transistor*) von der Firma Konarka GmbH getestet. Alle Materialien wurden von einer Chloroformlösung auf hochdotierten *n*-Siliziumscheiben aufgeschleudert. Die gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten (Löcher) waren für beide Serien mit bis zu $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

recht niedrig (Tabelle 12). Die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit μ wurde für das Copolymer **28** beobachtet, das Copolymer mit dem höchsten Thiophen-Anteil. Für Verbindung **31** konnte kein auswertbares Ergebnis erhalten werden. Für regioreguläres Poly(3-hexylthiophen) wurden in aus Chloroform prozessierten OFETs Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen.^[16]

Copolymer	$\mu [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	Copolymer	$\mu [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
25	$2,6 \cdot 10^{-6}$	29	$2 \cdot 10^{-6}$
26	$1,5 \cdot 10^{-5}$	30	$3 \cdot 10^{-6}$
27	$2,5 \cdot 10^{-6}$	31	-
28	$1,1 \cdot 10^{-4}$	32	$2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 12: Ladungsträgerbeweglichkeiten (Lochbeweglichkeiten) der Copolymere **25-28** und **29-32**.

4.7. Optische Eigenschaften

Als nächstes werden im Rahmen dieser Arbeit die synthetisierten alternierenden Copolymere **25-28** und **29-32** mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. In *Abbildung 69 (a, b)* sind die in Chloroform gemessenen Absorptions- und Emissionsspektren der gut löslichen Copolymere **25-28** dargestellt, und in *Abbildung 69 (a, b)* die der weniger löslichen Copolymere **29-32** in Thiophen. Überraschenderweise werden die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Copolymere **25-28** [*Abbildung 69 (a)*] nur minimal von der Länge des Thiophenblocks beeinflusst.

Copolymer	$\lambda_{\text{max,abs}} [\text{nm}]$	$\lambda_{\text{max,em}} [\text{nm}]$	$\epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$
25	605	760	13.600
26	614	752	24.400
27	606	748	24.300
28	605	746	50.900

Tabelle 13: Absorptions- und Emissionsmaxima (gelöst in Chloroform, $\lambda_{\text{ex}} = 615 \text{ nm}$), und Extinktionskoeffizienten der alternierenden Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere **25-28**.

Die Werte der Absorptionsmaxima für die Copolymer-Serie **25-28** liegen zwischen 605-614 nm (*Tabelle 13*), und für die Copolymer-Serie **29-32** zwischen 621-632 nm (*Tabelle 14*). Die geringfügige Rotverschiebung des Wertes für Verbindung **26** ist sehr wahrscheinlich auf das höhere Molekulargewicht ($\overline{M}_n = 62.700$ g/mol) zurückzuführen. Bei Betrachtung der Extinktionskoeffizienten ϵ der Copolymere **25-28** fällt auf, dass mit zunehmender Länge der Oligothiophen-Segmente eine Erhöhung der ϵ -Werte auftritt (*Tabelle 13*).

In *Abbildung 70 (a)*, ist eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Copolymere **29-32** im Vergleich zu den Copolymeren **25-28** [*Abbildung 69 (a)*] zu erkennen. Die Beobachtung einer strukturierten längstwelligen Absorptionsbande lässt sich durch die Ausbildung einer planaren Polymerrückgrat-Struktur erklären, die durch die „nicht voluminösen“ 4-*n*-Octyl-Seitenketten und/oder die Anwesenheit von Aggregaten der Copolymere **29-32** in Thiophen zustande kommt. Dass bereits Aggregate in Lösung gebildet werden, kann durch die beobachtete Intensitätszunahme der Ausläufer der Absorptionsbanden mit ansteigendem Thiophengehalt in *Abbildung 70 (a)* gezeigt werden, die ein Indiz für die geringe Löslichkeit der Copolymere **29-32** sind (Streulicht-Bildung durch Aggregation).

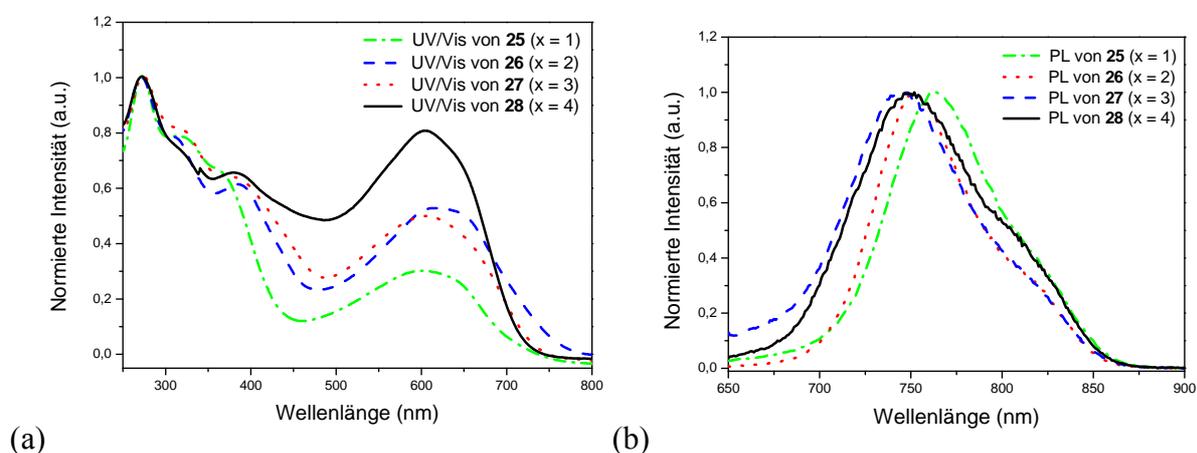


Abbildung 69: Normierte Absorptions- (a) und Photolumineszenz-Spektren (b) der Copolymere **25-28** in Chloroform-Lösung ($\lambda_{ex} = 615$ nm).

Die Emissionsmaxima der Photolumineszenzspektren der Copolymere **25-28** [*Abbildung 69 (b)*, *Tabelle 13*] liegen ebenfalls in einem schmalen Wellenlängenbereich, der von 760 nm (**25**, x = 1) bis 746 nm (**28**, x = 4) reicht. Interessanterweise, sind die PL-Emissionsmaxima in Lösung mit steigender Länge der Oligothiophen-Segmente hypsochrom verschoben. Die in

Thiophen aufgenommenen Photolumineszenz-Spektren der Copolymere **29-32** [Abbildung 70 (b), Tabelle 14] sind schwer interpretierbar, da die blauverschobenen Emissionsbanden auf das parallele Vorliegen von isolierten Ketten und Aggregaten hindeuten. Nur das Polymer **32** ($x = 4$) zeigt neben der blauverschobenen Emissionskomponente die „erwartete“ Bande bei $\lambda_{\max,em} = 675$ nm, wobei hier beide Emissionskomponenten klar erkenntlich sind ($\lambda_{\max,em} = 620$ nm für isolierte Ketten; $\lambda_{\max,em} = 675$ nm für Aggregate).

Copolymer	$\lambda_{\max,abs}$ [nm]	$\lambda_{\max,em}$ [nm]
29	629	631
30	627	611
31	632	612
32	621	675

Tabelle 14: Absorptions- und Emissionsmaxima (gelöst in Thiophen, $\lambda_{ex} = 520$ nm) der alternierenden Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere **29-32**.

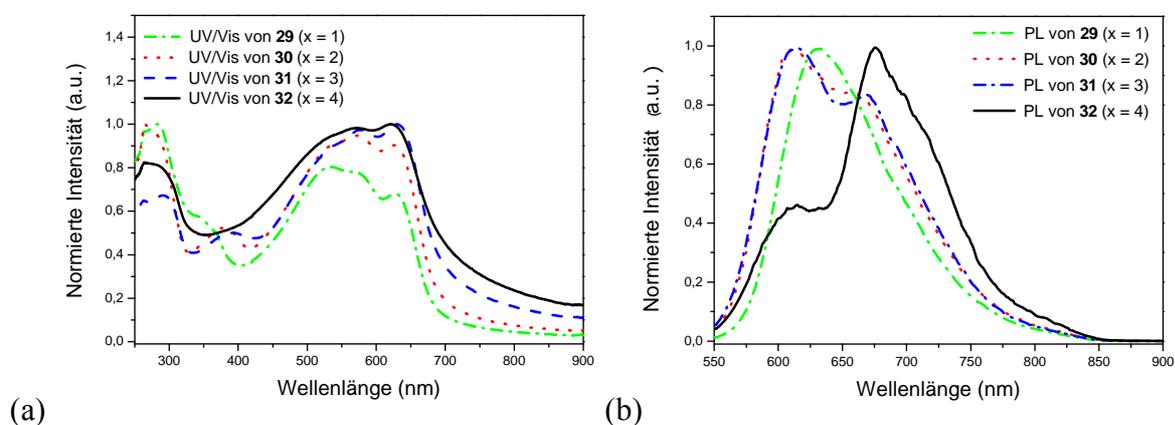


Abbildung 70: Normierte Absorptions- (a) und Photolumineszenz-Spektren (b) der Copolymere **29-32** in Thiophen-Lösung ($\lambda_{ex} = 520$ nm).

Die Beobachtung, dass die Absorptionsmaxima von der Länge der Oligothiophenblöcke in den Copolymeren nahezu unabhängig sind, war nicht erwartet worden. Eine Verlängerung der Oligothiophen-Segmente sollte zu einer Reduzierung des aromatischen Charakters im konjugierten System führen und somit die Absorption zu kleineren Energien bzw. zu höheren Wellenlängen verschieben. Solch ein Verhalten wurde für eine Reihe von ähnlichen alternierenden Copolymeren, z. B. für Fluoren-2,7-diyl/Oligothiophen-Copolymere,^[161] beobachtet (Abbildung 71, Abbildung 72). Die Verlängerung der Oligothiophen-Blöcke von

2,5-Thienylen (FT), über Bithiophen (FTT) bis Terthiophen (FTTT) führt zu einer stufenweise Erniedrigung der Anregungsenergie. Dieser plakative Unterschied zwischen den optischen Spektren der Chinoxalin/Oligothiophen- und der Fluoren/Oligothiophen-Copolymere kann nicht ohne weiteres erklärt werden. Wahrscheinlich ist der Effekt dem Zusammenspiel verschiedener Einflussfaktoren geschuldet (HOMO- und LUMO-Energieniveaus von Donor und Akzeptor, Donor-Akzeptor-Abstand).

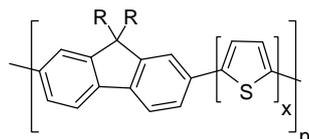


Abbildung 71: Chemische Struktur von FT ($x = 1$), FTT ($x = 2$), und FTTT ($x = 3$); $R = 3,7,11$ -Trimethyldodecyl (x steht für die Anzahl der Thiophenringe in der Wiederholungseinheit).

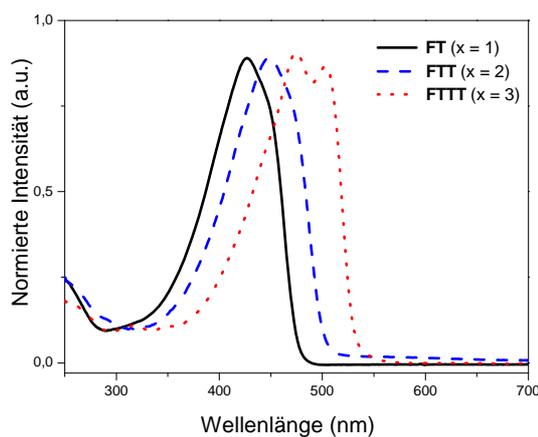


Abbildung 72: Normierte UV/Vis-Spektren der FT- (Fluoren/Thiophen), FTT- (Fluoren/Bithiophen) und FTTT- (Fluoren/Terthiophen) Copolymere (in Chloroform).

4.8. „bulk heterojunction“-Solarzellen

4.8.1. Herstellung der Filme und Bauelemente

Im folgenden Kapitel wird die Verwendung der alternierenden Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere **27** und **28** in „bulk heterojunction“-Solarzellen (Dr. Hoppe, Institut für Physik der Technischen Universität Ilmenau) beschrieben. Zur Herstellung der „bulk heterojunction“-Solarzellen wurde zuerst mit Poly(styren sulfonat) dotiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT:PSS) auf einem mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetem Glassubstrat aufgeschleudert. Die dabei erhaltene Schichtdicke betrug etwa 60 nm. Die Reinigung des ITO-Glassubstrats erfolgte zuvor mit Hilfe von Ultraschall in Aceton, Isopropylalkohol und entionisiertem Wasser. In einem Verhältnis von 1:1 wurden das Polymer und PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäure-methylester) in Chlorbenzol (1%ige CB-Lösung) gelöst und aufgeschleudert (engl. *spin coating*). Anschließend wurde eine Al-Kathode aufgedampft.

Da die Solarzellenleistung von der Morphologie der Filme organischer Materialien stark abhängig ist, kann diese durch gezielte Kontrolle der Bedingungen während der Filmherstellung beeinflusst werden. Das heißt, dass neben der Spinfrequenz bei der Filmherstellung, die Temperatur des Substratsmaterials während und nach der Abscheidung des Films (Tempern) eine entscheidende Rolle spielt. Nachfolgend wurden Untersuchungen zur Findung der optimalen Parameter vorgenommen, indem die Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Spinfrequenz bzw. den Temperbedingungen gemessen werden.

4.8.2. Drehzahloptimierung bei der Schichtherstellung durch „spin coating“

Als erstes wurde die Spinfrequenz zur Herstellung der Filme zwischen 400 und 2000 rpm (engl. *revolutions per minute*, Umdrehung pro Minute [min^{-1}]) variiert, um die optimale Schichtdicke zu ermitteln (*Abbildung 73*).

Aus der *Abbildung 73* wird deutlich, dass das Maximum der Solarzelleneffizienz sowohl für Verbindung **27** mit $\eta = 0,53\%$ als auch für Verbindung **28** mit $\eta = 0,95\%$ bei einer Drehzahl von 1400 min^{-1} liegt. In der *Tabelle 15* sind die Kurzschlussströme I_{sc} , Leerlaufspannungen V_{oc} , Füllfaktoren FF und die Wirkungsgrade η der daraus hergestellten Solarzellen dargestellt.

Zur weiteren Optimierung der organischen Solarzelle wurde die Spinfrequenz von 1400 min^{-1} zum Aufschleudern der in Chlorbenzol gelösten Komponenten Copolymer **27** bzw. **28** und PCBM (1:1) verwendet.

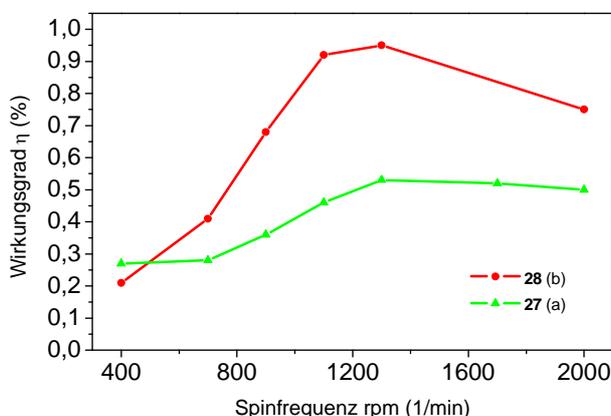


Abbildung 73: Wirkungsgrad der Solarzellen in Abhängigkeit von der Spinfrequenz bei der Filmherstellung. (1%ige Chlorbenzol-Lösung von **27** bzw. **28** und PCBM.)

Copolymer	min^{-1}	I_{sc} [mA]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
27	1400	2,68	0,58	34,28	0,53
28	1400	5,73	0,4	41,26	0,95

Tabelle 15: Besten Solarzelleneffizienzen unter Variation der Spinfrequenz für die Copolymere **27** und **28** (ungetempert).

4.8.3. Einfluß der Temperaturbedingungen

In diesem Kapitel soll der Einfluss der elektronischen Transporteigenschaften auf den Wirkungsgrad der Solarzellen diskutiert werden. Der Photostrom einer organischen Solarzelle ist insbesondere durch Rekombinationsverluste und unzureichende elektronische Transporteigenschaften limitiert. Dies spiegelt sich in der Abhängigkeit der Effizienz (Wirkungsgrad) von einer thermischen Nachbehandlung (Tempern) wider. In *Abbildung 74* sind die Temper-Temperatur/Effizienz-Abhängigkeiten der Komposite **27**/PCBM und **28**/PCBM zu sehen. Die Temperung der aktiven Schicht wurde von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $190 \text{ }^\circ\text{C}$ für jeweils 30 Minuten durchgeführt. Die ungetemperten Proben ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden ohne

Temperatureinwirkung versiegelt. Ab einer Temperatur von 70 °C wurden die Zellen für 60 Minuten getempert.

Die Solarzellen aus dem **27**-Polymer/PCBM-Blend zeigen eine leichte Zunahme der Effizienz mit zunehmender Temperatur, es ist eine Erhöhung des Wirkungsgrades von $\eta = 0,41\%$ bei 20 °C auf $\eta = 0,49\%$ bei 170 °C zu beobachten. Der Wert für eine Temperung bei 140 °C mit $\eta = 0,35\%$ ist als Ausreißer zu betrachten (*Abbildung 74*).

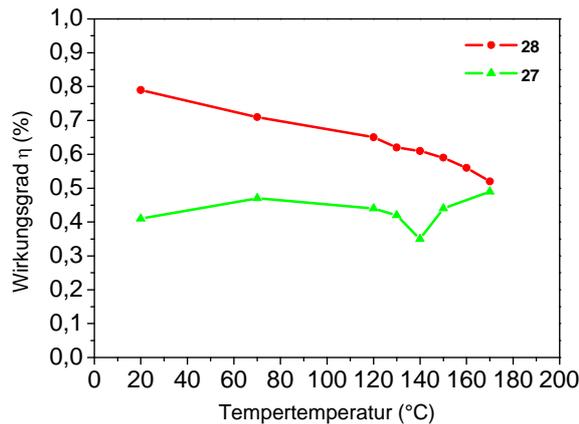


Abbildung 74: Temperatur/Effizienz-Abhängigkeit für die Copolymer/PCBM-Bauelemente.

Aus der *Abbildung 74* wird deutlich, dass beim Copolymer **28** die Effizienz mit zunehmender Temperatur abnimmt. Sowohl die Leerlaufspannung (V_{oc}) als auch der Kurzschlussstrom (I_{sc}) nehmen mit steigender Temperatur ab (*Tabelle 16*). Das Polymer **28**/PCBM-Bauteil besitzt ohne Temperung einen Wirkungsgrad von $\eta = 0,79\%$. Bei Erhöhung der Temperatur auf 190 °C besitzt die Solarzelle nur noch eine Effizienz von $\eta = 0,52\%$.

Copolymer	Temperatur [°C]	I_{sc} [mA]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
27	70	2,42	0,58	33,21	0,47
27	170	2,8	0,48	33,76	0,49
28	20	4,24	0,42	44,38	0,79
28	190	3,29	0,36	44,19	0,52

Tabelle 16: Solarzellenergebnisse der Copolymere **27** und **28** bei verschiedenen Temperaturkurven.

In der *Abbildung 75* sind die Strom-Spannungskennlinien der besten Solarzellen für die Copolymer/PCBM-Kompositgemische aus Poly[(2,2':5',2'')-terthiophen-5,5''-diyl)-*alt*-5,8-(2,3-bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)chinoxalin] (**27**)/PCBM und Poly[(2,2':5',2'',5'',2''')-quarterthiophen-5,5''-diyl)-*alt*-5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**28**)/PCBM dargestellt. Im Gegensatz zum Copolymer **28** findet bei dem Copolymer **27** nach dem Tempern bei 70 °C eine leichte Erhöhung der Effizienz statt (wie schon diskutiert).

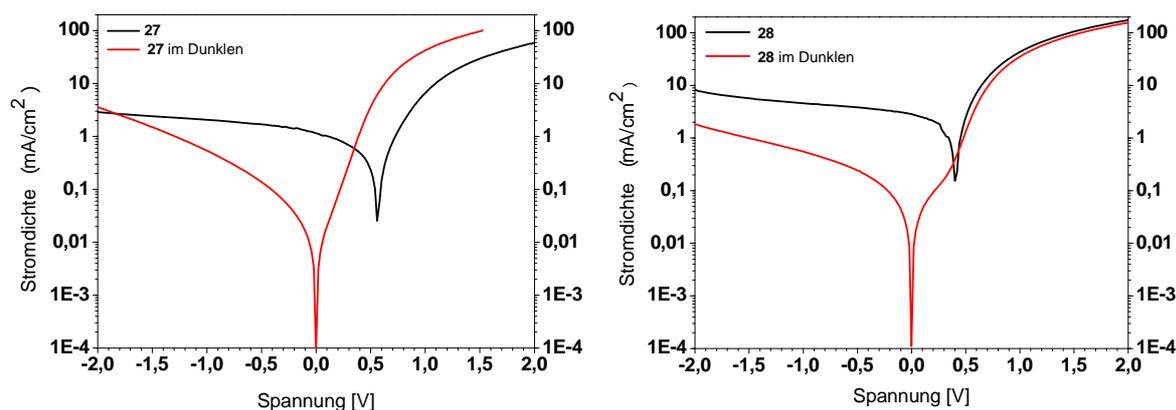


Abbildung 75: Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen-Bauelemente. Poly[(2,2':5',2'')-terthiophen-5,5''-diyl)-*alt*-5,8-(2,3-bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)chinoxalin] (**27**)/PCBM (links, Temperatur 70 °C); Poly[(2,2':5',2'',5'',2''')-quarterthiophen-5,5''-diyl)-*alt*-5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**28**)/PCBM (rechts, ungetempert).

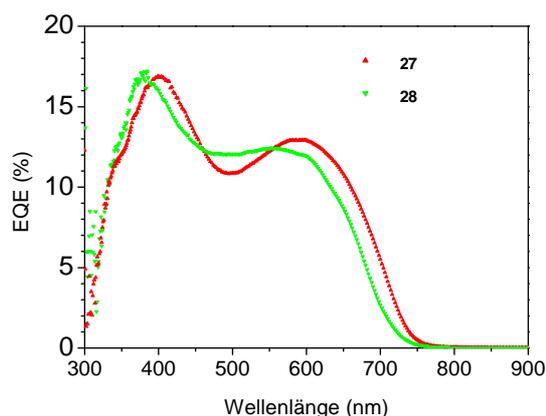


Abbildung 76: Externe Quantenausbeuten (EQE) in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Copolymere **27** und **28** in „bulk heterojunction“-Solarzellen.

Die externen Quantenausbeuten (EQE) für die Copolymere **27** und **28** liegen beide im Bereich zwischen 10-17% (*Abbildung 76*). Vom gemessenen Photostrom der Solarzellen ausgehend

ist für Copolymer **28** jedoch zu erwarten, dass ca. 30% EQE erreicht werden können. Die geringeren EQE-Werte sind evtl. auf Degradationen^[162] oder auf die Existenz von Ladungsträgerfallen (engl. *traps*) zurückzuführen. Die Anzahl der Ladungsträgerfallen kann durch Verwendung organischer Materialien mit einem sehr hohen Reinheitsgrad minimiert^[163] werden, was zu einem besseren Ladungstransport führt.^[164]

4.9. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei Serien alternierender Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere vorgestellt, die mittels einer Stille-Kreuzkupplungsreaktion hergestellt wurden und sich durch die Substituenten an den Chinoxalin-Einheiten unterscheiden. Wie erwartet sind die Copolymere mit den 4-*n*-Octyl-Seitenketten schlechter löslich als die mit den 4-*n*-Octyl-biphenyl-Seitenketten. Durch die Variation der Anzahl der Thiophenringe konnte keine signifikante Veränderung der Absorptionseigenschaften beobachtet werden. Diese unerwartete experimentelle Beobachtung muss noch durch spektroskopische Studien (zeitaufgelöste Spektroskopie, engl. *time-resolved spectroscopy*) und theoretische Berechnungen der elektronischen Strukturen weiter untersucht werden. Für die Copolymer-Serie mit 4-*n*-Octyl-biphenyl-Seitenketten wurde beobachtet, dass mit der Erhöhung der Anzahl der Thiophenringe in der Wiederholungseinheit eine Erhöhung der Extinktionskoeffizienten, der Ladungsträgerbeweglichkeiten und der Solarzelleneffizienzen einhergeht. Die Solarzelle mit der besten Effizienz lieferte das Copolymer Poly[(2,2':5',2'':5'',2''')-quarterthiophen-5,5''-diyl)-*alt*-5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-chinoxalin/PC₆₁BM-System mit $\eta = 0,95$ %.

5. Alternierende Bisthiazol/Thiophen-Copolymere

5.1. Einleitung

Neben Polyphenylenen und entsprechenden Heteroanaloga^[165,166,167,168] haben die Klassen der Polythiophene (PT)^[169,170,171,172] und Polypyrrole (PPy)^[173,174] aufgrund ihrer interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften besondere Aufmerksamkeit als organische Halbleitermaterialien erregt. Im Gegensatz zu den Polyphenylenen sind Ketten aus fünfgliedrigen Ringen wie PT und PPy sterisch weniger gehindert, so dass sie leichter koplanare Strukturen ausbilden können. Während PT und PPy zu den elektronenreichen heterocyclischen Bausteinen gehören, und chemisch oder elektrochemisch leicht oxidiert (p-Dotierung) werden können, zählen Polypyridine (PPyr), Polychinoxaline (PQx) und Polythiazole (PTz) zu den elektronenarmen Bausteinen, die leicht einer Reduktion (n-Dotierung) unterzogen werden können (Abbildung 77).

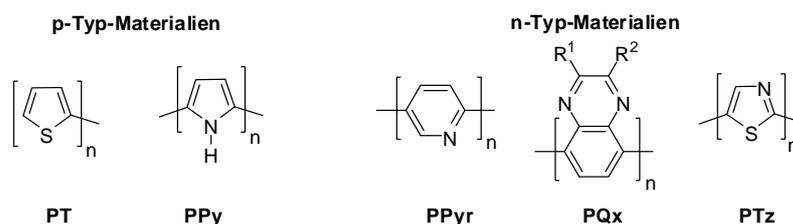


Abbildung 77: p-Typ- und n-Typ-Halbleitermaterialien.

Eine π -Stapelung (engl. π -stacking) coplanarer, konjugierter Polymermoleküle im Festkörper ist von großer Bedeutung, da die elektronischen Energieniveaus und die Ladungsträgerbeweglichkeit auch eine Funktion der Festkörper-Morphologie sind.^[175,176] Von Nanos *et al.*^[177] wurde im Jahre 1995 die Auswirkung des Kristallinitätsgrades verschiedener Poly[5,5'-(4,4'-dialkyl-2,2'-bisthiazole)] (PABTz) auf die elektronische Bandlücke untersucht (Abbildung 78).

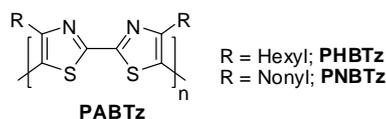


Abbildung 78: Struktur von Poly[5,5'-(4,4'-dihexyl-2,2'-bisthiazol)] (PHBTz) und Poly[5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (PNBTz).

Dabei wurde festgestellt, dass sich das thermochrome Verhalten von PABTz von dem strukturähnlicher Polythiophene unterscheidet. Mit zunehmender Temperatur ist hier eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu beobachten, da vermutlich eine Verringerung der Konjugationslänge stattfindet.^[178 179]

Die *Head-to-Head* (HH) Kupplung der alkylsubstituierten Monomere und die dadurch hervorgerufene Verdrillung des Polymerrückgrates im PNBTz spricht gegen ein sterisch ungehindertes π -Konjugationssystem.^[180,181] Jedoch erleichtert die reguläre Struktur die Kristallisation der Polymerketten.^[182]

Weitere Untersuchungen zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurden für Bisthiazol-Ethylendioxythiophen-Cooligomere von Cao *et al.*^[183] im Jahre 2003 durchgeführt. Es wurden sowohl Akzeptor-Donor-Akzeptor-Cooligomere (5,5'-Bis(4,4'-dialkyl-2,2'-bisthiazol-5-yl)-(3,4,3',4'-bis(ethylendioxy)-2,2'-dithienyl)) als auch Donor-Akzeptor-Donor-Cooligomere (5,5'-Bis(3,4-ethylendioxythien-2-yl)-4,4'-dibutyl-2,2'-bisthiazol) hergestellt (*Abbildung 79*). Die Bisthiazol-Einheiten (Akzeptor) besitzen dabei ein LUMO geringer Energie und die Thiopheneinheiten (Donor) ein HOMO hoher Energie.

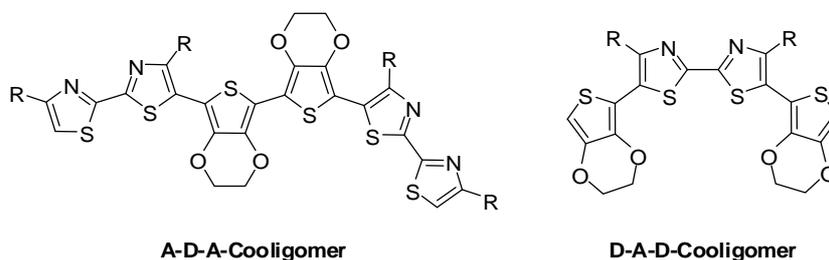


Abbildung 79: Akzeptor-Donor-Akzeptor (A-D-A) und Donor-Akzeptor-Donor (D-A-D) Cooligomere nach Cao *et al.*^[184]

5.2. Zielsetzung

In diesem *Kapitel* wird die Synthese zweier neuartiger Donor-Akzeptor-Copolymere (Poly[2,5-thienylen-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] und Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)]) vorgestellt. In einer Pd-katalysierten Stille-Kreuzkupplung findet die Umsetzung des elektronenarmen, dibromfunktionalisierten Bisthiazol-Monomeren mit dem elektronenreichen, distannylfunktionalisierten Thiophen-Monomer statt. Neben der Charakterisierung der alternierenden Copolymere mittels NMR,

GPC, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, wurden die Ladungsträgermobilitäten der Copolymere bestimmt, indem diese als aktive Schicht in OFETs eingebaut wurden.

5.3. Synthese der Monomere und Polymere

Zur Herstellung der alternierenden Bisthiazol/Oligothiophen-Copolymere musste zuvor der Schlüsselbaustein 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol (*Abbildung 80*) über eine dreistufige Reaktion synthetisiert werden. Als Ausgangsmaterial wurde das kommerziell erhältliche 2-Undecanon nach der Synthesevorschrift von Bryant *et al.*^[185] mit Brom in Methanol bei 0 °C umgesetzt. Das 3-Bromundecan-2-on (**33**) wurde nach Auskristallisation in Pentan bei -10 °C in einer 38%igen Ausbeute erhalten. In der anschließenden Kondensationsreaktion nach der Methode von Lee *et al.*^[186,187] wurde das 3-Bromundecan-2-on (**33**) mit Dithiooxamid in das Vorläufermolekül 4,4'-Dinonyl-2,2'-bisthiazol (**34**) umgewandelt. Die Umkristallisation in Acetonitril lieferte ein weißes Pulver in 43%iger Ausbeute. Für die Synthese des 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazols (**35**) wurde das 4,4'-Dinonyl-2,2'-bisthiazol mit Brom in THF unter Rückfluss erhitzt. Durch die säulenchromatographische Aufreinigung der Verbindung mit Toluol/PET (1/9) als Eluent wurde ein weißer Feststoff in einer 81%iger Ausbeute isoliert.

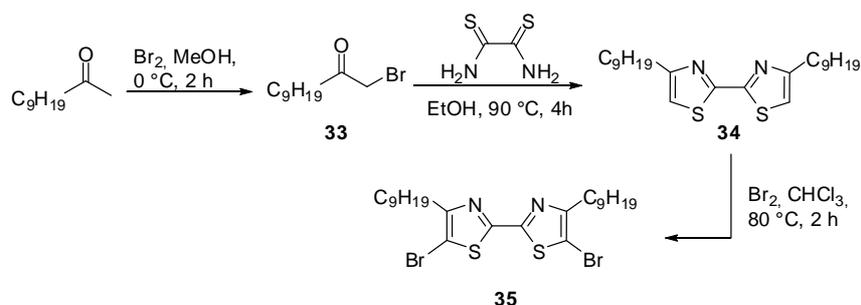


Abbildung 80: Reaktionsschema zu 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol (**35**).

Die NMR-Spektren weisen eindeutig auf die Bildung von 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol (**35**) hin. Im ¹H-NMR-Spektrum (*Abbildung 81*) erscheinen die Signale für die aliphatischen H-Atome **i** als Triplett bei $\delta = 0,82$ mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 6,96$ Hz. Die H-Atome **c-h** sind als Multipletts im Bereich von $\delta = 1,1,9-1,25$ ppm zu finden. Die Methylengruppe **b** erscheint als Quintett bei $\delta = 1,64$ ppm und die Methylengruppe **a** als Triplett bei $\delta = 2,67$ ppm. Weiterhin erscheinen im ¹³C-NMR-Spektrum die 9 nichtäquivalenten, aliphatischen Kohlenstoffe bei $\delta = 14,5, 23,0, 28,9, 29,4, 29,5, 29,6, 29,7,$

29,8 und 32,2 ppm, die der 3 nichtäquivalenten, aromatischen Kohlenstoffe bei $\delta = 160,1$, 157,7 und 107,1. Der Molekülpeak von **35** wird im EI-Massenspektrum bei 578,2 (M^+) gefunden.

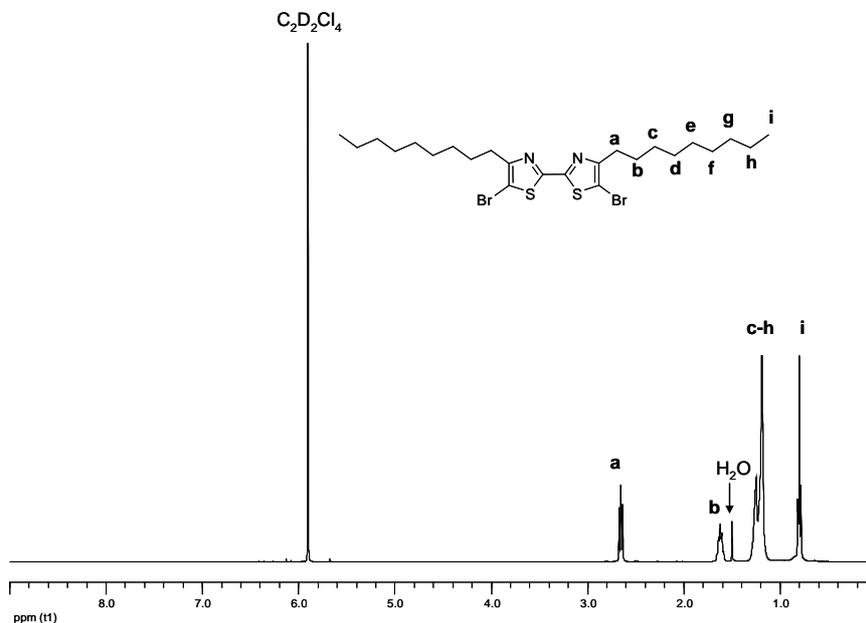


Abbildung 81: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol (**35**).

Die Synthese der alternierenden Bisthiazol/Oligothiophen-Copolymere **36** und **37** erfolgte mittels einer Stille-Kreuzkupplung zwischen dem 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol (**35**) und 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen (**24.1**) bzw. 5,5'- Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**24.2**) unter Zugabe von $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator und KF als Base (Abbildung 82). Die Reaktion wurde bei 80 °C in THF durchgeführt. Die Copolymere wurden mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOH extrahiert und anschließend in Chlorbenzol aufgenommen, da sie in gängigen Lösemitteln wie THF, Chloroform und Toluol schlecht löslich waren. Da die Copolymere nur in großen Mengen heißem Chlorbenzol löslich waren, konnten die Molekulargewichte in THF nicht exakt bestimmt werden, da dann nur die niedermolekularen Spezies löslich sind.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly[2,5-thienylen)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (**36**) erscheinen fünf Signale für die aliphatischen Protonen der Nonylkette bei $\delta = 0,83$, 1,21, 1,49, 1,78 und 2,93 ppm und ein Signal für die aromatischen Protonen der Thiopheneinheiten bei $\delta = 7,11$ -7,62 ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (**37**) erscheinen fünf Signale für die aliphatischen H-Atome bei $\delta = 0,82$, 1,20, 1,53, 1,77 und 2,91 ppm, während die aromatischen H-Atome im Bereich von $\delta = 7,38$ -7,62 ppm zu erkennen sind.

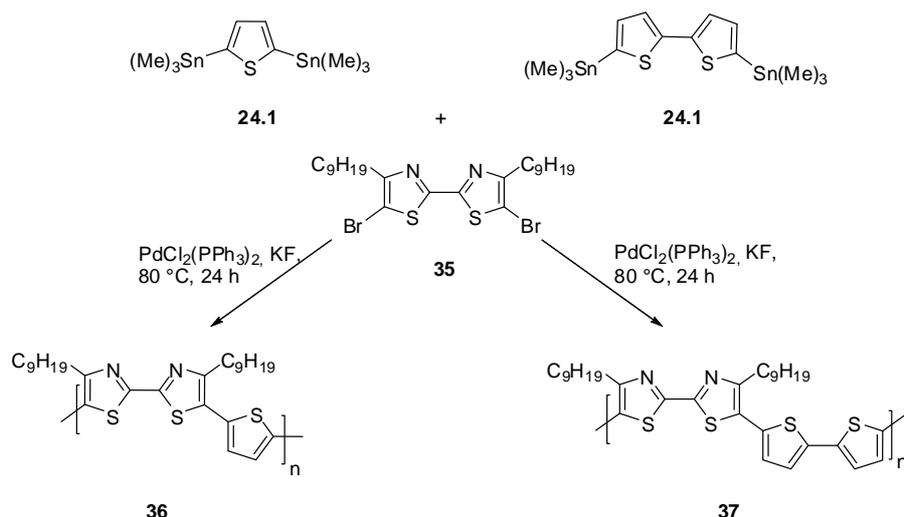


Abbildung 82: Herstellung der alternierenden Bisthiazol/Oligothiophen-Copolymere in einer Kreuzkupplungsreaktion nach Stille.

5.4. Charakterisierung

Die Bestimmung der Molekulargewichte der alternierenden Copolymere **36** und **37** erfolgte mittels GPC.

Copolymer	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	PD	DP
36	3.200	4.200	1,27	~ 6
37	3.700	4.400	1,16	~ 6

Tabelle 17: Molekulargewichte der Copolymere **36** und **37**.

Aus der Tabelle 17 ist zu erkennen, dass die Molekulargewichte der Copolymere **36** und **37** relativ niedrig sind. Die in THF gemessenen Molekulargewichte (\bar{M}_n) der Copolymere **36** und **37** betragen 3.200 g/mol und 3.700 g/mol mit einer Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n) von 1,27 und 1,16. Da die alternierenden Copolymere nur in großen Mengen heißem Chlorbenzol löslich sind, können die mittels GPC ermittelten Molekulargewichte nicht als repräsentativ angesehen werden, da nur die niedermolekularen Spezies löslich sind.

5.5. Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Copolymere **36** und **37** wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Obwohl sich die Verbindung **37** von der Verbindung **36** durch einen zusätzlichen Thiophenring in der Wiederholungseinheit unterscheidet, besitzen beide Materialien beinahe identische Absorptions- und Emissionsmaxima in Lösung (*Tabelle 18*). Die UV/Vis-Festkörperspektren von **36** und **37** (*Abbildung 83*, *Abbildung 84*) zeigen eine sehr breite Absorptionsbande, deren Absorptionsmaxima im Vergleich zu den Lösungsmaxima eine Rotverschiebung beim Übergang zum Festkörper zeigen, die 81 nm für **36** und 72 nm für **37** beträgt. Dies deutet darauf hin, dass sich die Copolymere im Festkörper einebnen und starke intermolekulare π -Wechselwirkungen zeigen. Die bathochrome Verschiebung der Absorptionsspektren erfolgt dabei wegen der Zunahme der effektiven Konjugationslänge, die durch Planarisierung des Kettenrückgrats und intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper bewirkt wird. Die mit Pfeilen (\uparrow) gekennzeichneten Banden in *Abbildung 83* und *Abbildung 84* sind dem Auftreten von intermolekularen Aggregaten in Lösung zuzuordnen, diese „Aggregatbanden“ verstärken sich drastisch im Festkörper.

Beim Vergleich der Lösungs- und Festkörper-Emissionsspektren der Verbindungen **36** und **37** (*Abbildung 83*, *Abbildung 84*) ist bei Verbindung **36** nahezu keine Veränderung beim Übergang in den Festkörper zu erkennen (die Emissionsbande bei 606 nm erscheint etwas intensiver). Im Gegensatz dazu findet bei Verbindung **37** einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums von 573 nm nach 614 nm statt. Auch in der Emission ist vom Vorliegen zweier Emissionskomponenten auszugehen (isolierte Ketten, Aggregate), wobei die Aggregate eine schwächere Emission zeigen.

Copolymer	λ_{abs} [nm]	$\lambda_{\text{abs, Film}}$ [nm]	λ_{em} [nm]	$\lambda_{\text{em, Film}}$ [nm]
36	463, 589	500, 544, 593	565, 604	565, 606
37	473, 613	503, 545, 593	573, 612	582, 614

Tabelle 18: Absorptions- und Emissionsmaxima der alternierenden Copolymere **36** ($\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm) und **37** ($\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm) in THF- Lösung und im Film.

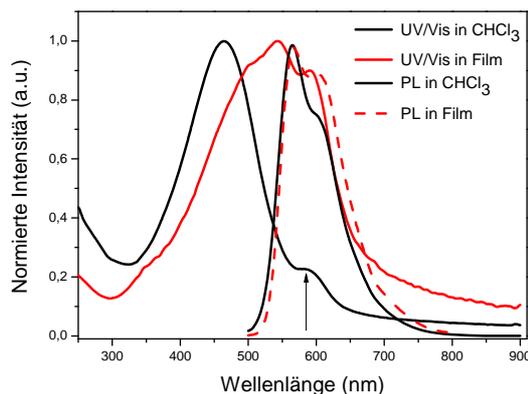


Abbildung 83: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{ex}=480\text{ nm}$) von **36** in Chloroform-Lösung und im Film.

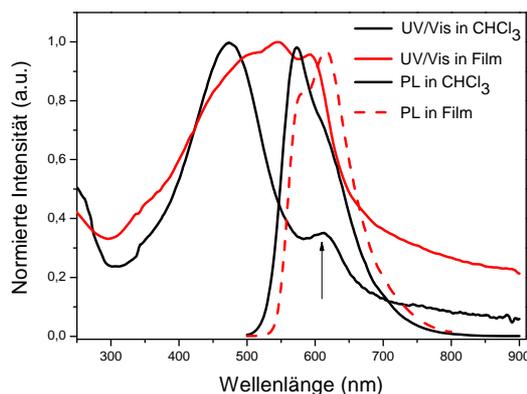


Abbildung 84: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{ex}=490\text{ nm}$) von **37** in Chloroform-Lösung und im Film.

In der Literatur wurde ebenfalls eine Rotverschiebung der UV/Vis-Festkörperspektren teilkristalliner, konjugierter regioregulärer Poly(3-alkylthiophene) (P3ATs) beobachtet. Die bathochromen Absorptionsbanden besitzen Schultern (eine „Feinstruktur“), die als „Höcker“ der Absorptionbande erscheinen.^[175,188,189] Neben den P3ATs zeigen Polymere wie Poly(alkylbisoxazole) (PABOs)^[190], Poly(3-octylfurane) (P3OFs)^[191], Poly(alkylbisthiazole) (PABTzs)^[192], Poly(phenylen-ethynylene) (PPEs)^[193] und deren Copolymere alle diese charakteristischen „Höcker“-Absorptionsbanden (Abbildung 85). Die „Höckerstruktur“ ist als das Auftreten von gut aufgelösten, vibronischen Seitenbanden zu interpretieren, teilweise überlagert von zusätzlichen, langwelligen „Aggregatbanden“.

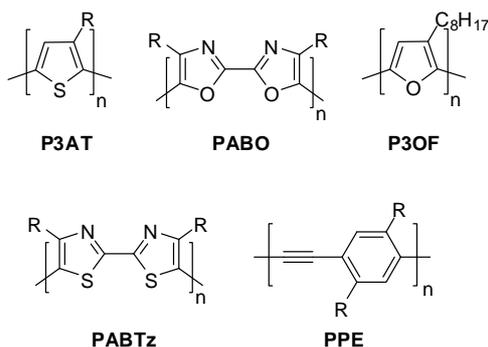


Abbildung 85: Strukturen von Poly(3-alkylthiophen) (P3AT), Poly(alkylbisoxazol) (PABO), Poly(3-octylfuran) (P3OF), Poly(alkylbisthiazole) (PABTz) und Poly(2,5-dialkyl-phenylenethynyl) (PPE).

5.6. Ladungsträgerbeweglichkeiten

Die im Rahmen dieses Kapitels synthetisierten Copolymere wurden von der Evonik Degussa GmbH auf ihre Transistoreigenschaften (OFET-Eigenschaften) untersucht. Zuvor wurden ITO-Substrate für 10 min mit Ozon behandelt, wodurch organische Verunreinigungen zu leichtflüchtigen Verbindungen oxidiert und von der Oberfläche entfernt werden. Bei der für die Messung verwendete „bottom-gate“-Anordnung wurde das ITO-Substrat als Gateelektrode mit TMCS (Trimethylchlorsilan) als Gateisolator beschichtet. Dann wurde das halbleitende gelöste Material auf das ITO-Substrat aufgeschleudert. Anschließend wurden auf die Bisthiazol/Thiophen-Copolymerschichten über eine Maske zwei Goldkontakte als Source- und Drainelektrode aufgedampft.

5.6.1. Aufbau und Arbeitsweise eines OFETs

In der *Abbildung 86* ist der Aufbau eines Feldeffekttransistors in der „bottom-gate“-Struktur dargestellt. Auf einem Träger (z. B. Glas) befindet sich die Gateelektrode, die den Bereich zwischen Source- und Drainelektrode abdecken muss. Zwischen den Elektroden (z. B. Gold, Silizium), die zur Ladungsträgerinjektion dienen, und der Gateelektrode befindet sich ein dünner Film aus einem halbleitendem, organischen Material [z. B. Poly(3-alkylthiophen), Pentacen], durch den Gateisolator (Dielektrikum) (z. B. Trimethylchlorsilan (TMCS) oder Polymethacrylat (PMMA)) von der Gateelektrode getrennt.

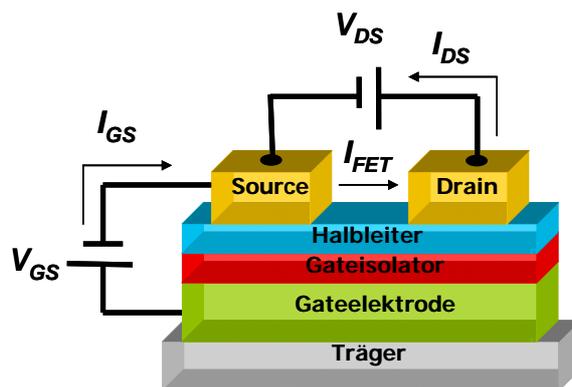


Abbildung 86: Schematischer Aufbau eines Feldeffekttransistors in einer „bottom-gate“-Anordnung. (V_{GS} = Gatespannung; I_{GS} = Gatestrom; V_{DS} = Drainspannung; I_{GS} = Drainstrom).

Durch Anlegen einer negativen bzw. positiven Spannung an der Gateelektrode wird ein elektrisches Feld ausgebildet, das an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Gateisolator für die Ausbildung und Trennung von Ladungen verantwortlich ist. Bei p-Typ-Materialien werden Löcher (Defektelektronen) und bei n-Typ-Materialien Elektronen in einer dünnen Grenzschicht des Halbleiters angereichert, was dazu führt, dass sich zwischen der Source- und Drainelektrode ein Leitungschanal bildet und der so genannte „on-Strom“ fließt. Mit der Erniedrigung der Gatespannung V_{GS} sinkt die Stärke des elektrischen Feldes und steigt der elektrische Widerstand im Kanal an, bis kein Strom mehr fließen kann. Die Schichtdicke des halbleitenden Materials ist ein wichtiger Faktor, da sie den „off“-Strom über die Eigenleitfähigkeit beeinflusst. Weitere wichtige Parameter für OFETs stellen das so genannte on/off-Verhältnis und die Ladungsträgerbeweglichkeit dar. Das on/off-Verhältnis spiegelt das Verhältnis zwischen den Strömen im „on“-Modus, das heißt bei angelegter Spannung an der Gateelektrode, und dem im „off-Modus“ resultierenden Dunkelstrom. Die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeit für organische FETs wurden für das einkristalline p-Typ-Material Rubren mit $\mu = 18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ erreicht.^[194]

5.6.2. Diskussion der Transistorkennlinien

Im diesem Abschnitt werden die Transistoreigenschaften von Poly[2,5-thienylen)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (**36**) und Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (**37**) diskutiert. In der *Abbildung 87* und *Abbildung 88* sind die Ausgangs- und Transferkennlinien der besten OFET-Bauelemente (engl. *organic field effect*

transistor) dargestellt. Das Ausgangskennlinienfeld eines OFETs zeigt den Drainstrom I_{DS} als Funktion der Drainspannung V_{DS} bei verschiedenen Gatespannungen.

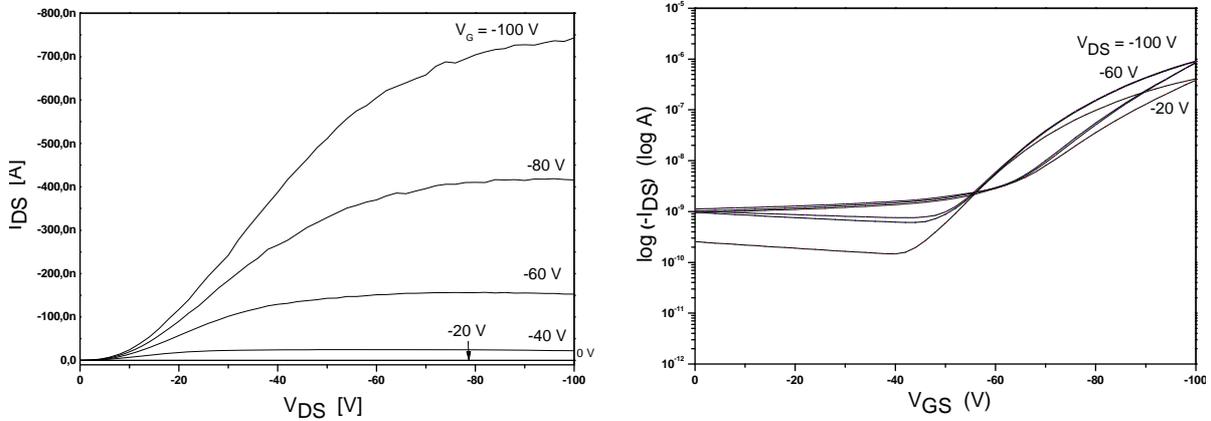


Abbildung 87: Ausgangs- (rechts) und Transferkennlinie (links) von 36.

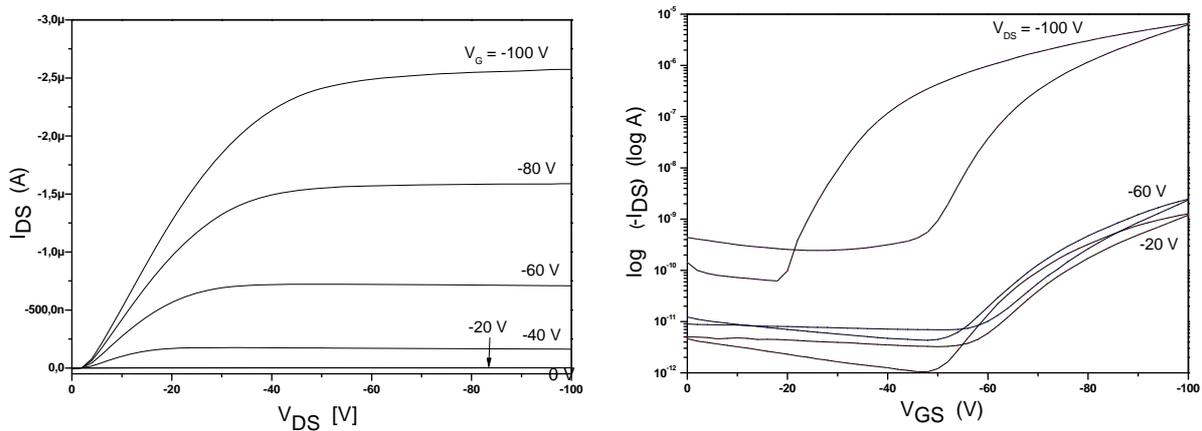


Abbildung 88: Ausgangs- (oben) und Transferkennlinie (unten) von 37.

Die Ausgangskennlinien zeigen ein typisches Transistorverhalten, das heißt, dass bei kleinen Drainspannungen der Drainstrom linear ansteigt (Ohmscher Bereich, Anlaufgebiet) und bei höheren Drainspannungen ein Sättigungsbereich eintritt. Bei höheren Spannungen werden Elektronen aus dem Kanal in die darüber liegende Schicht injiziert. Dabei reduziert sich ihre Beweglichkeit erheblich und führt zur Abnahme der Gesamtleitfähigkeit. Dieser Effekt trägt neben der Sättigung der Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger im Kanal zum Sättigungsverhalten des Drainstroms mit bei. Bei den für die technische Anwendung interessanten Transferkennlinien wird der Drainstrom I_{DS} als Funktion der Gatespannung V_{GS} ermittelt.

Copolymere	μ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	on/off- Verhältnis
36^a , getempert	$3,3 \cdot 10^{-6}$	10
36^b , getempert	$6,5 \cdot 10^{-7}$	90
36^c , getempert	$1,3 \cdot 10^{-4}$	8.000
37^d , getempert	$4,1 \cdot 10^{-4}$	5.000
37^e , getempert	$0,5 \cdot 10^{-6}$	2
37^c , getempert	$2,1 \cdot 10^{-4}$	15.000

^a 15 min bei 120 °C.

^b 15 min bei 200 °C.

^c 3-maliges Aufschleudern, 15 min bei 120 °C; 20 min bei 150 °C; 30 min bei 200 °.

^d 30 min bei 200 °C.

^e 2-maliges Aufschleudern, 15 min bei 120 °C.

Tabelle 19: Ladungsträgerbeweglichkeiten und on/off-Verhältnisse für die Bisthiazol/Thiophen-Copolymere **36** und **37** als aktive Halbleiterschicht in „bottom-gate“-OFETs.

Die *Tabelle 19* zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeiten und die on/off-Verhältnisse der Bisthiazol/Thiophen-Copolymere **36** und **37**. Neben der Ladungsträgerbeweglichkeit ist das so genannte on/off-Verhältnis eine wichtige Kenngröße für OFETs, es spiegelt das Verhältnis zwischen den fließenden Strömen im „on“-Modus, das heißt bei angelegter Spannung an der Gateelektrode, und im „off-Modus“ wider. Für technische Anwendungen sind hohe on/off-Verhältnisse wünschenswert.

Die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit wurde für Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (**37**) zu $\mu = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ mit einem on/off-Verhältnis von 5.000 bestimmt. Ein OFET-Bauelement mit Poly[2,5-thienylen)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (**36**), zeigt eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei einem on/off-Verhältnis von 8.000. Die Werte der Ladungsträgerbeweglichkeiten als auch die on/off-Verhältnisse steigen besonders nach mehrmaliger Beschichtung des Substrats mit dem halbleitenden Material **36** und anschließender Temperung an. Für das Material **37** konnte eine Verbesserung der OFET-Eigenschaften allein durch Temperung erzielt werden (Temper-Temperatur 200 °C). Im Fall von hochmolekularem Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) konnte durch eine ähnliche Temperung eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei einem on/off-Verhältnis $> 10^6$ erreicht werden.^[195,196]

5.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Herstellung zweier neuer, alternierender Copolymere bestehend aus Bisthiazol- und Thiophen- bzw. Bithiophen-Einheiten vorgestellt. Neben der Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden die schlecht löslichen Copolymere als p-Typ-Halbleiter in organischen Feldeffekttransistoren in einer „bottom gate“-Anordnung verwendet.

Für Poly[2,5-thienylen)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] wurden maximale Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\mu = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei einem on/off-Verhältnis von 8.000 bestimmt. Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] lieferte maximale Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\mu = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei einem on/off-Verhältnis von 5.000. Die Verdoppelung der Thiophenringe von einem auf zwei pro Wiederholungseinheit führte zu einer moderaten, aber signifikanten Verbesserung der OFET-Eigenschaften.

6. Alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere auf CPDT-Basis

6.1. Einleitung

Alternierende „low bandgap“-Polymere sind in der Literatur als Lochtransportmaterialien (Donor-Polymere) für eine Anwendung in „bulk heterojunction“-Solarzellen hinlänglich bekannt, von denen einige Beispiele in der Einleitung bereits beschrieben worden sind. Hierbei ist der Wirkungsgrad einer „bulk heterojunction“-Solarzelle, deren aktive Schicht aus einem „low bandgap“-Copolymer/ C_{61} PCBM-Blend besteht, hauptsächlich von der Morphologie des phasenseparierten Blends und der daraus resultierenden Ladungsträgerbeweglichkeit in beiden Phasen abhängig. Da die Selbstorganisation eines Materials einen schwer kalkulierbaren Parameter darstellt, müssen eine Vielzahl von Kombinationen von Strukturbausteinen für das Copolymer-Design durchprobiert werden, um geeignete Kandidaten zu finden. Dabei haben sich alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere, die als elektronenreichen Baustein 4,4-Dialkyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]-dithiophene (CPDT) besitzen, als sehr aussichtsreiche Kandidaten herausgestellt (*Abbildung 89*). Die Synthese des CPDT-Monomers und der daraus resultierenden Homopolymere wurde schon von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben.^[197,198]

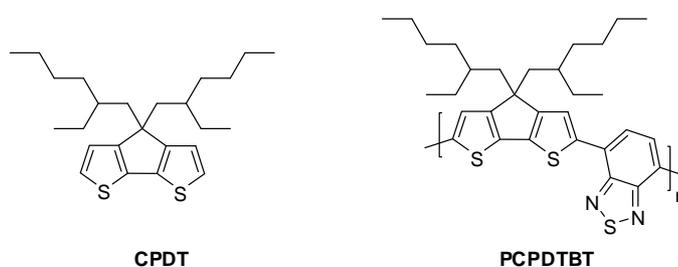


Abbildung 89: Struktur von CPDT und PCPDTBT.

Das neuartige Donor-Akzeptor-Copolymer Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]-dithiophene-*alt*-4,7-(2,1,3-benzo-thiadiazol)] (PCPDTBT), das aus dem elektronenreichen CPDT-Baustein und dem elektronenarmen 4,7-Benzo[2,1,3]thiadiazol)-Baustein (TBT) besteht, hat sich inzwischen als vielversprechender Kandidat für „bulk heterojunction“-Solarzellen herausgestellt (*Abbildung 89*). Mit dem PCPDTBT/ C_{61} PCBM-System konnte ein Wirkungsgrad von $\eta = 2,7\%$ erreicht werden.^[199] 2007 konnte Peet *et al.*^[200] eine Optimierung der PCPDTBT/ C_{61} PCBM-Morphologie mittels einer kleinen Menge

eines Alkandithiol-Additivs beschreiben, die zu einer Steigerung des Wirkungsgrads auf $\eta = 5,5\%$ führte.

6.2. Zielsetzung

Dieses Kapitel beschreibt die Synthese von vier Cyclopentadithiophen-basierten, alternierenden Copolymeren, bei deren Synthese eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zwischen dibromfunktionalisierten Akzeptormonomeren und dem distannylfunktionalisiertem CPDT erfolgt. Das elektronenreiche 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen wurde dabei mit elektronenarmen Bausteinen, wie 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol, 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin und 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin und 5,5'-Dibrom-4,4'-dionyl-2,2'-bisthiazol umgesetzt.

Neben der Charakterisierung der alternierenden Copolymere mittels NMR und GPC wurden die Materialien Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-4,7-bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol] und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] in „bulk heterojunction“-Solarzellen als Donorkomponente in Polymer/PCBM-Blends getestet.

6.3. Synthese der Monomere und Polymere

In diesem Kapitel wird die Synthese CPDT-basierter, alternierender Donor-Akzeptor-Copolymere vorgestellt, bei denen der elektronenreiche Baustein 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT) mit elektronenarmen Bausteinen wie 2,3-Dioctylchinoxalin, 2,3-Dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin, 4,7-Bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol und 4,4'-Dionyl-2,2'-bisthiazol verknüpft wird. Dabei wird das 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen mit den dibromfunktionalisierten Akzeptormonomeren in einer Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach Stille polymerisiert.

Als Ausgangsmaterial zum CPDT-Monomer wurde der kommerziell erhältliche Thiophen-3-carbaldehyd verwendet (*Abbildung 90*). Dessen Dimerisierung zum 2-Hydroxy-1,2-dithien-3-yl-ethanon (3,3'-Theonin) (**38**) wurde nach der von Breslow^[201] entwickelten Methode unter Zusatz von 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid als

Umpolungsreagenz und Triethylamin als Base in Ethanol durchgeführt. Durch Umkristallisation in Ethanol wurde das Produkt in einer 68%iger Ausbeute erhalten.

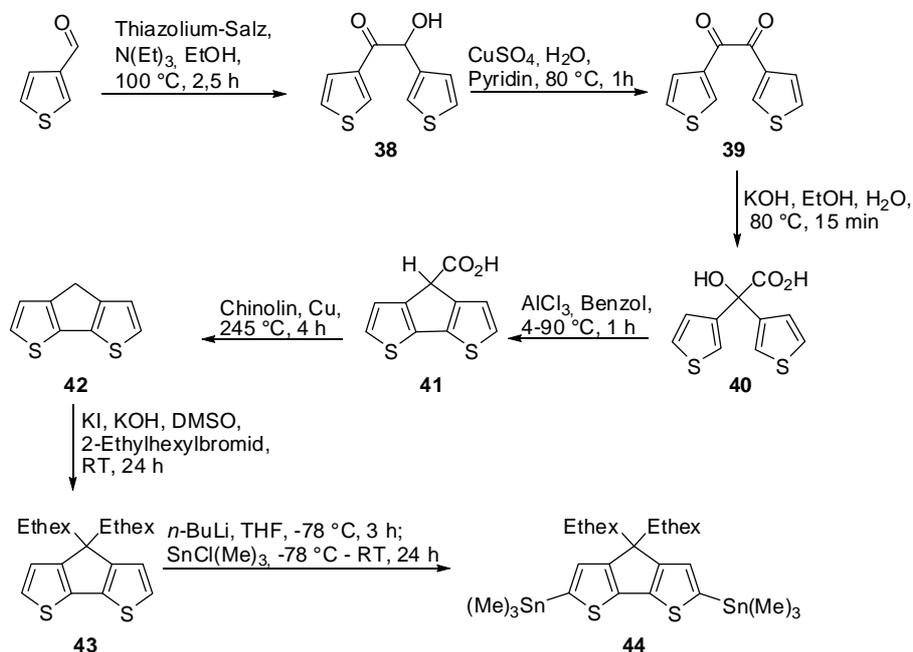


Abbildung 90: Synthese von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']-dithiophen; Thiazolium-salz = 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid.

Die Reaktionsstufen zwei bis fünf der CPDT-Synthese wurden nach der Vorschrift von Zotti *et al.*^[202] durchgeführt. Im folgenden Reaktionsschritt wurde das 3,3'-Theonin (**38**) mit Kupfersulfat-pentahydrat in Pyridin zum 1,2-Dithien-3-yl-ethan-1,2-dion (3,3'-Thenil) (**39**) oxidiert. Nach der Umkristallisation aus Isopropanol wurde das 3,3'-Thenil (**39**) in 87%iger Ausbeute erhalten. Unter Zugabe von KOH in einem Ethanol/Wasser-Gemisch wurde das 3,3'-Thenil (**39**) in die entsprechende Dithienyl-hydroxy-essigsäure (3,3'-Thenilsäure) (**40**) umgelagert, die wegen ihrer Instabilität sofort weiter umgesetzt wird. Die Thenilsäure-Umlagerung verläuft dabei analog zum Mechanismus der Benzilsäure-Umlagerung.

Die Synthese der 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-carboxylsäure (**41**) erfolgte durch eine Friedel-Crafts-Reaktion unter Zugabe von AlCl₃ in Benzol. Hierbei fand eine intramolekulare Cyclisierung der 3,3'-Thenilsäure (**40**) statt. Die Umkristallisation in Diisopropylether lieferte das Produkt in 28%iger Ausbeute. Im folgenden Reaktionsschritt wurde die 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-carboxylsäure (**41**) durch Zugabe von Kupfer-Pulver in Chinolin zu dem entsprechenden 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (**42**) decarboxyliert. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung des CPDTs über

Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent und anschließender Sublimation, wurde **42** in 53%iger Ausbeute erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von CPDT (**42**) erscheinen die aromatischen H-Atome als zwei Dubletts bei $\delta = 7,14$ ppm und $\delta = 7,05$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 4,86$ Hz. Für die Methylen-Brücke ist ein Singulett bei $\delta = 2,48$ ppm zu erkennen. Die fünf Kohlenstoffsignale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich bei $\delta = 31,6, 122,8, 124,3, 138,3$ und $149,7$ ppm. Der Molekülpeak von **42** wird im EI-Massenspektrum bei 178 (M^+) gefunden.

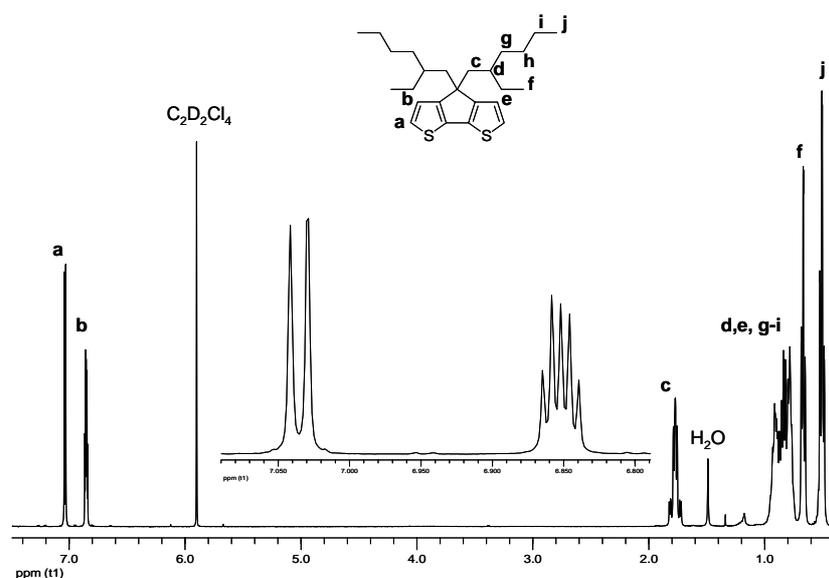


Abbildung 91: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**43**).

Zur Herstellung des 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophens (**43**) wurde das CPDT nach der Methode von Zhu *et al.*^[203] alkyliert, indem es mit 2-Ethylhexylbromid unter Zugabe von KOH und KI in DMSO bei Raumtemperatur umgesetzt wurde. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wurde ein farbloses Öl in 70%iger Ausbeute erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **43** (Abbildung 91) erscheint das aromatische H-Atom **a** als Dublett ($^3J = 4,87$ Hz) bei $\delta = 7,02$ ppm und das Proton **b** als Multiplet bei $\delta = 6,84$ ppm. Die H-Atome **c** erscheinen bei $\delta = 1,76$ ppm als ein Multiplet, während die H-Atome **d**, **e** und **g-i** im Bereich von $\delta = 0,90-0,76$ ppm ebenfalls als Multipletts zu finden sind. Bei $0,66$ ppm und $0,50$ ppm erscheint jeweils ein Triplet, das von den Protonen der Methylgruppen **f** und **j** herrührt. Die Kopplungskonstante beträgt hier $^3J = 7,61$ Hz. Weiterhin wurden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum 13 Signale der nichtäquivalenten Kohlenstoffe bei $\delta = 157,7, 136,7, 124,1, 122,5, 53,3, 43,1, 35,1, 34,2, 28,7, 27,4, 22,9, 14,3$ und $10,8$ ppm gefunden. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak von 4,4-Bis(2-

ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**43**) bei 402,4 (M^+) gefunden. Deprotonierung des 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophens (**43**) nach der Vorschrift von Zhu *et al.*^[203] mit *n*-BuLi in THF und anschließende Umsetzung mit Trimethylzinnchlorid lieferte das 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**44**) in 94%iger Ausbeute. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint ein Multiplett für die aromatischen H-Atome bei $\delta = 6,94$ ppm. Die aliphatischen H-Atome der 2-Ethylhexyl-Seitenkette befinden sich im Bereich von $\delta = 1,86, 1,26, 0,98-0,86, 0,75$ und $0,60$ ppm. Die Methylgruppen am Sn-Atom erscheinen als Singulett bei $\delta = 0,35$ ppm, wobei ¹¹⁹Sn-Satelliten zu sehen sind. Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich die 14 Kohlenstoffsignale bei $\delta = 159,7, 136,2, 130,2, 127,3, 52,2, 43,2, 35,2, 34,8, 28,7, 27,6, 22,8, 14,1, 10,8$ und $-7,8$ ppm. Der Molekülpeak von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen wird im FD-Massenspektrum bei 728,9 (M^+) gefunden.

4,7-Bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**45**) (Abbildung 92) wurde in einer Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach Stille hergestellt, bei der 4,7-Dibrombenzothiadiazol (**3**) mit 2-(Tri-*n*-butylstannyl)thiophen (**14**) unter Zugabe von KF und PdCl₂(PPh₃)₂ in THF zur Reaktion gebracht wurde. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol/*n*-Hexan (1/4) als Eluent. Mit einer Ausbeute von 42,9 % konnte die Verbindung **45** in Form roter Kristalle erhalten werden. Die aromatischen H-Atome des Thiophenrings erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als Dublett von Dublett bei $\delta = 8,03, 7,40$ und $7,14$ ppm. Das Singulett der Benzo[2,1,3]thiadiazol-Einheit erscheint bei $\delta = 7,78$ ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich 7 Signale nichtäquivalenter Kohlenstoffe bei $\delta = 152,8, 139,5, 128,4, 127,9, 127,3, 126,2$ und $126,1$ ppm (Abbildung 93). Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak von **45** bei 299,8 (M^+) gefunden.

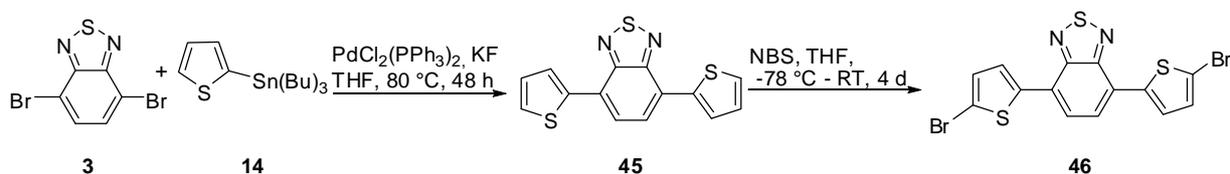


Abbildung 92: Reaktionsschemata zu 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**46**).

Die anschließende Bromierung des 4,7-Bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazols (**45**) mit NBS in THF lieferte das 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**46**) in einer 85%igen Ausbeute. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die aromatischen Protonen als Multipletts bei δ

= 7,73 und 7,12 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 93) sind die erwarteten 7 Signale nichtäquivalenter Kohlenstoffe bei $\delta = 152,5, 140,9, 131,1, 127,7, 125,8, 125,4$ und $115,1$ ppm zu erkennen. Der Molekülpeak von **46** wird im EI-Massenspektrum bei $457,1$ (M^+) gefunden.

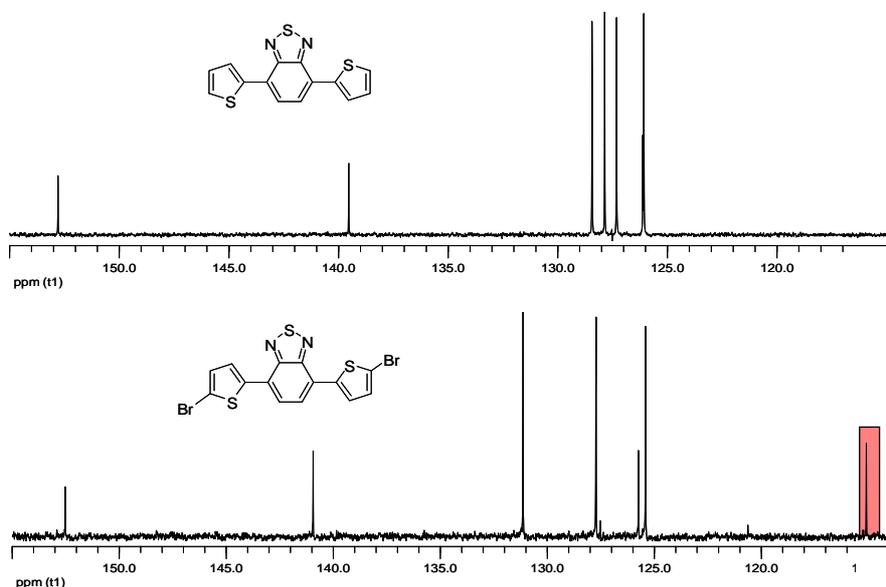
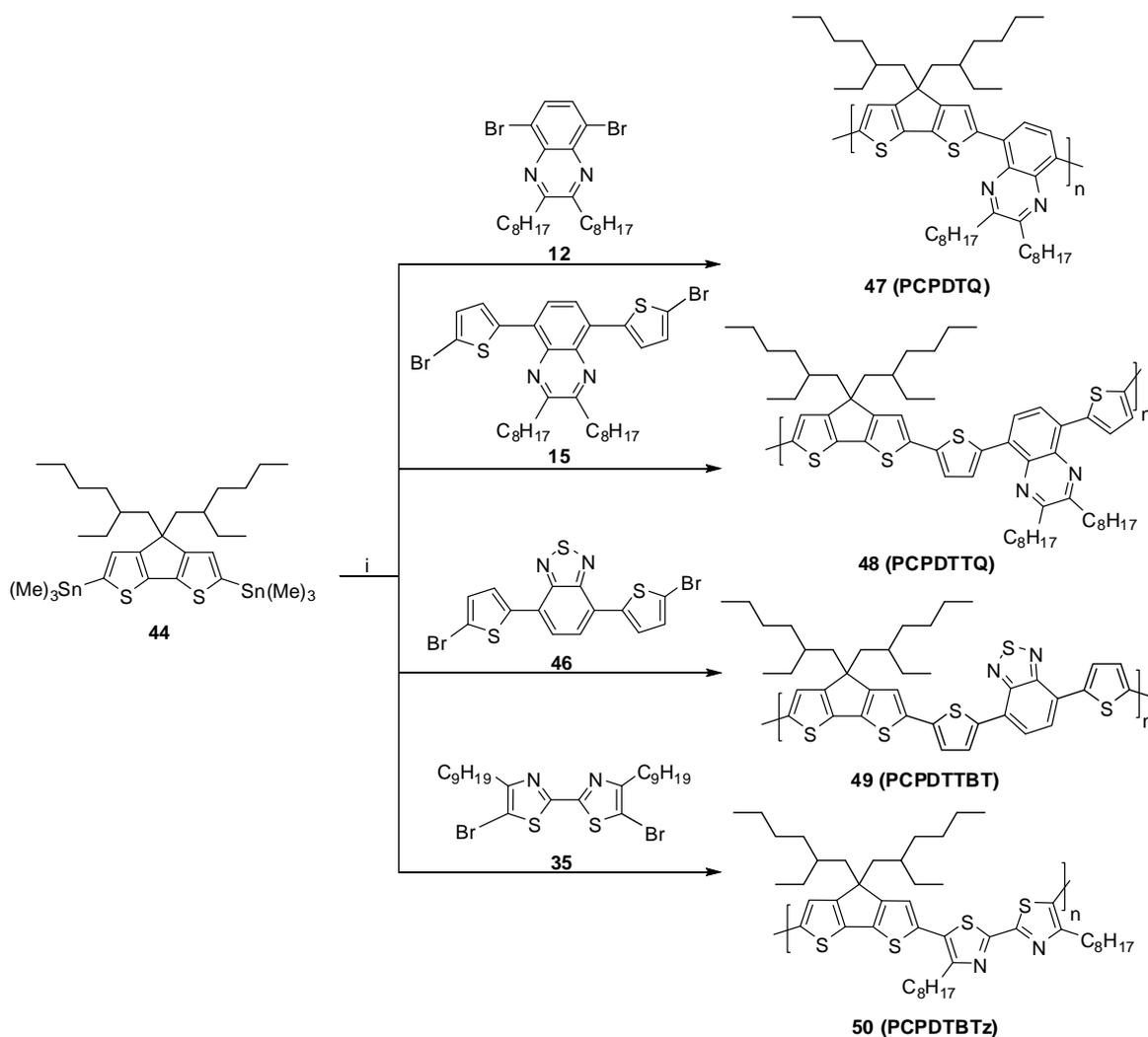


Abbildung 93: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4,7-Bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**45**) (oben) und 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**46**) (unten), mit dem typischen Signal für das quarternäre, bromsubstituierte C-Atom (roter Balken) bei $\delta = 115,09$ ppm.

Zur Darstellung der alternierenden Donor/Akzeptor-Copolymere wurde das 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**44**) mit Akzeptor-Monomeren, wie 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (**12**), 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**15**), 5,5'-Dibrom-4,4'-dionyl-2,2'-bisthiazol (**35**) und 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**46**) umgesetzt (Abbildung 94). Die Polykondensation wurde unter Zugabe von $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und KF in THF bei einer Leistung von 300 W bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ für 15 Minuten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Copolymere wurden in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton gewaschen und mit Chloroform extrahiert und wieder ausgefällt.



i; KF, PdCl₂(PPh₃)₂, THF, 110 °C, 15 min

Abbildung 94: Synthese CPDT-basierender alternierender Donor-Akzeptor-Copolymere PCPDTQ (**47**), PCPDTTQ (**48**), PCPDTTBT (**49**) und PCPDTBTz (**50**).

Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (**47**, PCPDTQ) wurde dabei in einer 40 %igen Ausbeute erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (**47**) finden sich 5 Multipletts für die aliphatischen Protonen der Octylkette und der 2-Ethylhexylkette bei $\delta = 3,10, 2,50, 1,45-1,26, 0,95-0,80$ und $0,61$ ppm und ein Multiplett für die aromatischen Protonen der CPDT- und der Chinoxalin-Einheit bei $\delta = 7,97-7,73$ ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich die 8 Signale nichtäquivalenter, aromatischer Kohlenstoffe für das Copolymer **47** bei $\delta = 121,4, 124,8, 130,9, 137,2, 139,7, 141,3, 154,9$ und $157,5$ ppm, während 16 Signale der 17 nichtäquivalenten, aliphatischen Kohlenstoffe bei $\delta = 10,7, 14,0, 14,1, 22,7, 22,8, 27,5, 28,4, 29,3, 29,4, 29,7, 32,0, 34,4, 35,0, 35,3, 43,6$ und $53,6$ ppm erscheinen.

Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-2,3-dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin] (**48**, PCPDTTQ) wurde mit einer Ausbeute von 77 % erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum von **48** finden sich Multipletts für die aliphatischen Protonen der Octyl- und 2-Ethylhexylketten bei $\delta = 3,09, 2,10-1,83$ und $1,49-0,61$. Für die aromatischen Protonen der CPDT- und der Chinoxalin-Einheit erscheinen mehrere Signale im Bereich von $\delta = 8,02-7,09$ ppm. Für das Copolymer **48** wurden im ¹³C-NMR-Spektrum 16 Signale der 17 nichtäquivalenten, aliphatischen Kohlenstoffe bei $\delta = 10,7, 14,1, 22,7, 22,8, 27,5, 28,0, 28,6, 29,5, 29,7, 29,8, 32,0, 34,3, 35,2, 35,3, 43,3$ und $54,1$ ppm gefunden. Für die 12 nichtäquivalenten, aromatischen Kohlenstoffe erscheinen 9 Signale bei $\delta = 122,8, 125,1, 126,7, 136,1, 140,9, 155,3, 155,4, 155,41$ und $158,3$ ppm.

Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol] (**49**, PCPDTTBT) wurde in einer 60% igen Ausbeute erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die 2-Ethylhexylkette bei $\delta = 1,84, 0,98$ und $0,71-0,62$ ppm. Die aromatischen Protonen befinden sich im Bereich von $\delta = 7,98-6,98$ ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die 9 Signale nichtäquivalenter, aliphatischer Kohlenstoffe der CPDT-Einheit, bei $\delta = 10,7, 14,1, 22,9, 27,5, 28,7, 34,3, 35,4, 43,3$ und $53,8$ ppm zu finden. Die 10 Signale der 11 nichtäquivalenten, aromatischen Kohlenstoffe erscheinen bei $\delta = 124,7, 125,0, 125,1, 128,2, 128,3, 128,4, 136,3, 136,4, 136,8$ und $152,5$ ppm.

Die Herstellung des Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazols)] (**50**, PCPDTBTz) erfolgte durch Umsetzung von 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen mit 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol. Die Mikrowellen-unterstützte Kreuzkupplungsreaktion nach Stille wurde hier unter der Zugabe von Pd(PPh₃)₄ als Katalysator in DMF/Toluol (1/1) durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden geändert, da das System Pd(PPh₃)₄ als Katalysator in DMF/Toluol bessere Ergebnisse als PdCl₂(PPh₃)₂/KF in THF ergab. Das PCPDTBTz wurde, nachdem es in kaltem Methanol ausgefällt wurde, als eine gummiartige Substanz in 74% Ausbeute erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum von Copolymer **50** finden sich Multipletts für die aliphatischen Protonen der Nonylkette und der 2-Ethylhexylkette bei $\delta = 2,88, 1,84-1,74, 1,20-1,17, 0,95-0,80$ und $0,68-0,59$ ppm. Das Singulett bei $\delta = 7,01$ ppm wird dem aromatischen Proton an der CPDT-Einheit zugeordnet. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum lassen sich die 17 Signale, nichtäquivalenter, aliphatischer Kohlenstoffe bei $\delta = 11,5, 14,0, 14,1, 22,7, 22,8, 27,5, 28,6, 28,7, 29,2, 29,3, 29,5, 29,6, 31,9, 34,4, 35,3, 43,3$ und $54,3$ ppm entnehmen, während die 7 nichtäquivalenten, aromatischen Kohlenstoffe bei $\delta = 122,5, 122,7, 128,4, 128,5, 137,9, 154,2$ und $158,2$ ppm erscheinen.

6.4. Charakterisierung

Die Molekulargewichte der Copolymere **47-50** wurden der GPC mit THF als Eluent bestimmt (*Tabelle 20*). Nach der Extraktion mit Aceton betragen die mittleren Molekulargewichte \bar{M}_n der Verbindungen **47-49** 13.500, 5.400 und 13.200 g/mol mit einer Polydispersität von 1,44, 1,53 und 1,50. Verbindung **50** wurde mit einem \bar{M}_n von 4.600 g/mol und einer Polydispersität von 2,05 synthetisiert. Aufgrund seiner kaugummiartigen Beschaffenheit konnte **50** nicht effektiv extrahiert werden.

Copolymer	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	PD
47	13.500	20.000	1,44
48	5.400	8.300	1,53
49	13.200	20.000	1,50
50	4.500	9.300	2,05

Tabelle 20: Molekulargewichte und Polydispersitäten (PD) der Copolymere 47-50.

Nachfolgend erfolgte die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Copolymere **47-50** über isotherme differentialkalorimetrische (DSC) Messungen. Da keine Übergänge in einer DSC-Analyse zu beobachten waren, ist davon auszugehen, dass die Copolymere amorph sind.

6.5. Optische Eigenschaften

Als nächstes erfolgte die Untersuchung der Absorptions- und Emissionseigenschaften der Copolymere **47-50**. In *Abbildung 96* sind die in THF gemessenen Absorptionsspektren dargestellt. Das Absorptionsmaximum für **47** liegt bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 627$ nm, für **48** bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 562$ nm, für **49** bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 616$ nm und für **50** bei $\lambda_{\max, \text{abs}} = 482$ nm. Die entsprechenden Emissionsmaxima (*Abbildung 97*) finden sich für **47** bei $\lambda_{\max, \text{em}} = 722$, für **48** bei $\lambda_{\max, \text{em}} = 673$ nm, für **49** bei $\lambda_{\max, \text{em}} = 749$ nm und für **50** bei $\lambda_{\max, \text{em}} = 621$ nm (*Tabelle 21*).

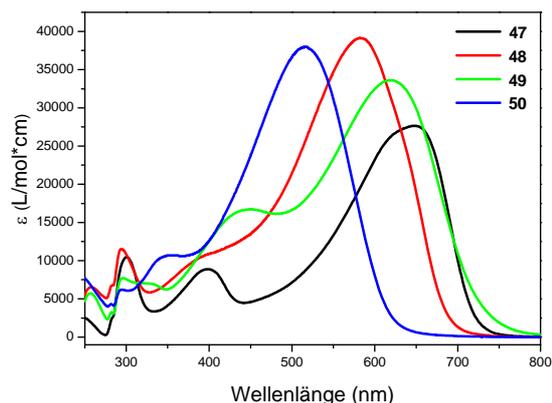


Abbildung 95: UV/Vis-Absorptionsspektren der Copolymere 47-50 in Chloroform-Lösung.

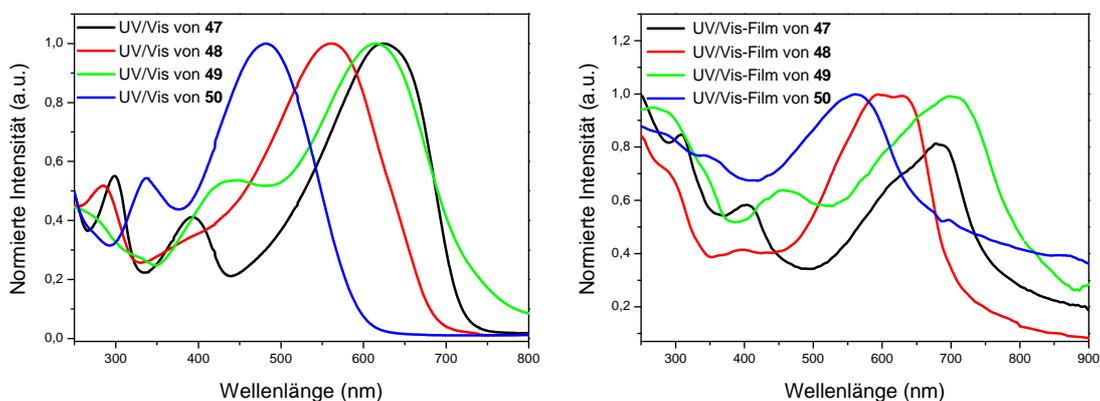


Abbildung 96: Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren der alt-Copolymere 47-50 in THF-Lösung (links) und im Film (rechts).

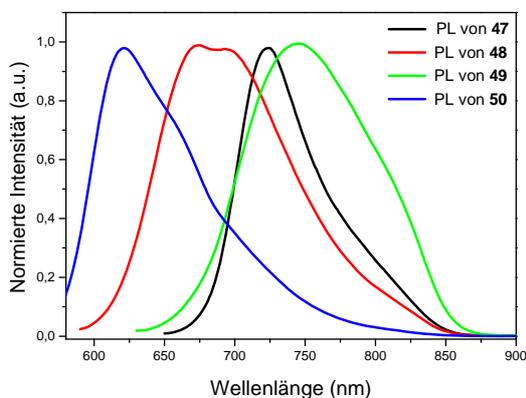


Abbildung 97: Normierte Photolumineszenz-Spektren (für 47 λ_{ex} = 650; für 48 λ_{ex} = 580; für 49 λ_{ex} = 620; für 50 λ_{ex} = 530) der Copolymere 47-50 in THF-Lösung.

Der Vergleich der Lösungs- und Festkörper-Absorptionsmaxima (*Abbildung 96*) zeigen eine Rotverschiebung beim Übergang zum Festkörper, die ca. 56 nm für **47**, ca. 53 nm für **48**, ca. 87 nm für **49** und ca. 82 nm für **50** beträgt. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kleineren Energien ist durch π - π -Interketten-Wechselwirkungen zu erklären.

Copolymer	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{max,abs.}}$ [nm] in THF	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] in Film	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm] in THF	E_g^{opt} [eV]
47	27.900	627	683	722 ($\lambda_{\text{ex}} = 650$)	1,60
48	39.400	562	615	673 ($\lambda_{\text{ex}} = 580$)	1,71
49	33.800	616	703	749 ($\lambda_{\text{ex}} = 620$)	1,49
50	38.200	482	564	621 ($\lambda_{\text{ex}} = 530$)	1,75

Tabelle 21: Optische Eigenschaften der Copolymere **47-50**: Extinktionskoeffizienten (in CHCl₃), Absorptions- und Emissionsmaxima (in THF), Absorptionsmaxima im Festkörper (Film) und optische Bandlücken (gemessen im Film).

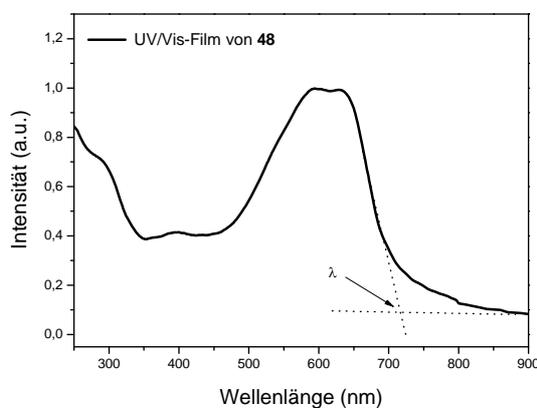


Abbildung 98: Bestimmung der optischen Bandlücke mit Hilfe des UV/Vis-Festkörperabsorptionsspektrums am Beispiel von Verbindung **48** mit $\lambda = 727$ nm ($E_g^{\text{opt}} = 1,71$ eV).

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke E_g^{opt} wird im Festkörperabsorptionsspektrum der Schnittpunkt der Tangente an der Absorptionskante mit der x-Achse (Wellenlänge) herangezogen (*Abbildung 98*). Anschließend erfolgt die Umwandlung des ermittelten Wertes nach der *de Broglie-Gleichung 8* von nm in eV.

$$\text{Gleichung 8: } E_g^{\text{opt}} (J) = \frac{h \cdot c}{\lambda (nm)}$$

In Anbetracht, dass $1\text{eV} = 1,602176487 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, die Planck-Konstante $h = 6626\ 068\ 96 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ und die Lichtgeschwindigkeit $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ betragen, kann die Gleichung 9 folgendermaßen vereinfacht werden.

$$\text{Gleichung 9: } E_g^{\text{opt}} (eV) = \frac{1243,125}{\lambda (nm)}$$

Da der maximale Photonenfluss des Solarspektrums bei $1,6\text{-}1,8 \text{ eV}^{[204]}$ liegt, sind die Copolymere **47-50** mit ihren unkorrigierten, optischen Bandlückenenergien von $E_g^{\text{opt}} = 1,49\text{-}1,75 \text{ eV}$ (Tabelle 21) geeignete Kandidaten für die Anwendung als Donorkomponenten in organischen Solarzellen dar.

6.6. „bulk heterojunction“-Solarzellen

In diesem Abschnitt wurden Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (**47**, PCPDTQ) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thia - diazol] (**49**, CPDTTBTT) als Donorkomponente in „bulk heterojunction“-Solarzellen von Dr. Adam Moulé in der Gruppe von Prof. Meerholz im Institut für Physikalische Chemie an der Universität zu Köln untersucht. Zum Erhalt einer optimalen Interketten-Anordnung der Polymerketten im Festkörper sind normalerweise durchschnittlicher Molekulargewichte von $> 10.000 \text{ g/mol}$ vorteilhaft, was für die beiden oben erwähnten Copolymere erfüllt ist.^[70]

Dabei wurden die alternierenden Copolymere **47** und **49** mit dem Elektronenakzeptor PCBM als lösliches Fulleren-Derivat [(1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl)[6,6]C₆₁), PCBM] vermischt und als aktive Schicht in „bulk heterojunction“-Typ organischen Solarzellen verwendet. Die Herstellung der Bauelemente erfolgte auf PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Elektroden. Die Schichtdicke betrug dabei ca. 40 nm. Die aktive Schicht wurde aus verschiedenen Lösungen, wie Chlorbenzol (CB), *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB), Anisol bzw. deren Gemischen, aufgeschleudert. Zuletzt erfolgte die Aufdampfung der Ca/Al-Elektrode im

Hochvakuum. Die Herstellung und Untersuchung der Bauelemente wurde unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

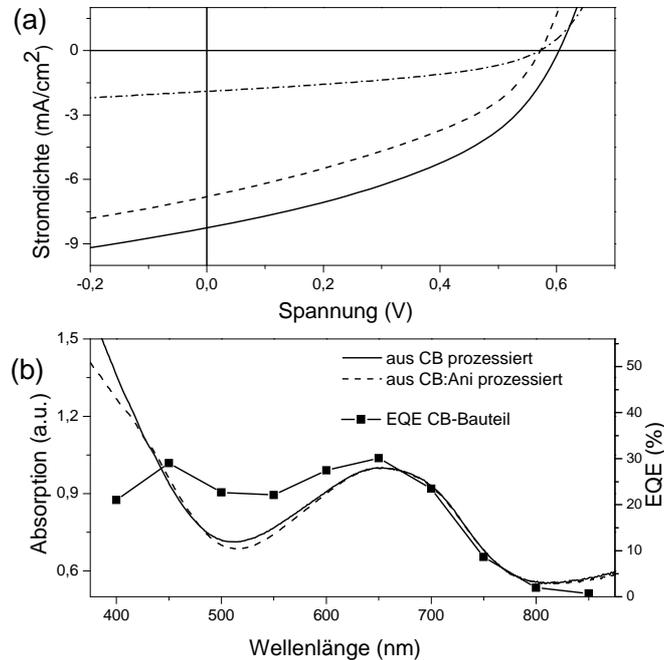


Abbildung 99: (a) Strom-Spannungskennlinie einer „bulk heterojunction“-Solarzelle aus einem 1:3 (w/w) PCPDTTBT:PCBM-Donor/Akzeptor-System. Die Prozessierung erfolgte durch spin coating einer Chlorbenzol-Lösung (gestrichelte Linie); ($V_{oc} = 0,56$ V, $J_{sc} = 7,82$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $FF = 0,39$, $\eta = 1,50$ %) oder einer Chlorbenzol-Anisol-Lösung (19:1) (durchgezogene Linie); ($V_{oc} = 0,60$ V, $J_{sc} = 9,18$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $FF = 0,42$, $\eta = 2,1$ %. Außerdem ist die Kennlinie eines PCPDTQ:PCBM-Donor/Akzeptor-Systems (spin coating aus einer o-Dichlorbenzol-Lösung) (Strich-Punkt-Linie); ($V_{oc} = 0,57$ V, $J_{sc} = 2,19$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $FF = 0,46$, $\eta = 0,58$ %). (b) Absorptionsspektren und externe Quantenausbeuten (EQE) des PCPDTTBT:PCBM-Donor/Akzeptor-Systems.

Wie aus der Abbildung 99 (a) zu erkennen ist, besitzt das Bauteil mit PCPDTTBT eine höhere Kurzschluss-Stromdichte $J_{sc} = 9,18$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einen höheren Wirkungsgrad $\eta = 2,1$ % als das Bauteil mit PCPDTQ ($J_{sc} = 2,19$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\eta = 0,58$ %). Da sich die OFET-Ladungsträgerbeweglichkeiten (Tabelle 22) nur geringfügig unterscheiden, kann dies nicht der Grund für die unterschiedlich große Kurzschluss-Stromdichte J_{sc} sein.^[205] Wahrscheinlich ist die Ursache in der Morphologie der jeweiligen Schichten zu suchen.

Copolymer	$\mu_h [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
47 (PCPTQ)	$1 \cdot 10^{-4}$
49 (PCPDTTBT)	$2 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 22: OFET-Löcherbeweglichkeiten von PCPTQ und PCPDTTBT.

Um die Abhängigkeit der Leistung der Copolymer:PCBM-basierten „bulk heterojunction“-Solarzellen von der Morphologie der Donor/Akzeptor-Systeme aufzuzeigen, wurden PCPDTTBT/PCBM-Schichten im Verhältnis (w/w 1:3) aus verschiedenen Lösungen und Lösemittelgemischen prozessiert. Die besten Ergebnisse lieferte ein Bauelement, das aus einer Chlorbenzol-Anisol-Lösung (19:1) prozessiert wurde. Der Wirkungsgrad betrug 2,1 % ($V_{oc} = 0,60 \text{ V}$, $J_{sc} = 9,18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $FF = 0,42$, $P_{in} = 1000 \text{ Wm}^{-2}$). Die höchste externe Quantenausbeute EQE lag mit 33 % bei etwa 650 nm [Abbildung 99 (b)].

Nachfolgend sind AFM-Aufnahmen (engl. *atomic force microscopy*) von ungetemperten PCPDTTBT/PCBM-Komposit-Filmen dargestellt. In der *Abbildung 100 (a-d)* sind jeweils die Höhenprofile und Phasendarstellungen der aus Chlorbenzol bzw. aus Chlorbenzol:Anisol prozessierten Schichten zu erkennen. Obwohl die aus CB:Ani prozessierte Schicht eine größere Rauigkeit und größere kristalline Domänen [Abbildung 100 (c, d)], als die aus CB prozessierte Bauteil aufweist, [Abbildung 100 (a, b)] besitzen die entsprechenden Bauelemente gegen die Erwartungen einen höheren Füllfaktor und eine höhere Leistungseffizienz.

In der Phasendarstellung [Abbildung 100 (d)] der Komposit-Schicht aus Chlorbenzol/Anisol (19:1) sind zwei Strukturbesonderheiten zu beobachten. Zum einen sind große dunkle Agglomerate, die phasenseparierten auskristallisiertem PCPDTTBT, zum anderen sind blattartige hellere Agglomerate, die PCBM zugewiesen werden, zu erkennen. Diese blattartigen Domänen wurden schon bei anderen Donorpolymer:PCBM-Systemen beobachtet.^[206] Zu dem ist ein sehr homogener Hintergrund zu erkennen, der für den höheren Füllfaktor und für die höhere Leistungseffizienz verantwortlich sein könnte. Die Homogenität des Films ist sehr wahrscheinlich auf die stärkere Durchmischung der Donor- und Akzeptorkomponenten zurückzuführen, die eine größere interne Grenzfläche und somit eine effizientere Ladungstrennung zur Folge hat.

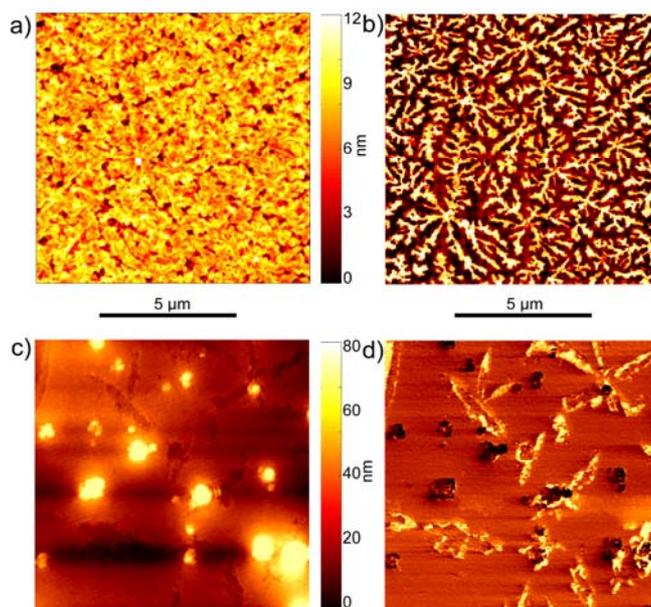


Abbildung 100: AFM-Aufnahmen von PCPDTTBT/PCBM-Filmen (spin coating): Topographie (links) und Phasendarstellung (rechts) der 1:3 (w/w) PCPDTTBT:PCBM-Schichten prozessiert aus Chlorbenzol (a,b) und Chlorbenzol:Anisol (19:1) (c,d).

6.7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Herstellung von 4 CPDT-basierten, alternierenden „low bandgap“-Copolymeren vorgestellt. Anschließend wurden die Copolymere als Donorkomponente von „bulk heterojunction“-Solarzellen untersucht. Das beste Ergebnis lieferte das PCPDTTBT:PCBM-System, das eine Leistungseffizienz von $\eta = 2,1 \%$ und eine Photoempfindlichkeit bis 800 nm zeigte. Um das beste Lösemittel für die Prozessierung der Komposite zu finden, wurden mehrere organische Lösemittel getestet. Dabei stellte sich heraus, dass ein Chlorbenzol:Anisol-Gemisch die höchsten Leistungseffizienzen für das PCPDTTBT:PCBM-System lieferte. Mit Hilfe von AFM-Aufnahmen konnte eine Nano-Phasentrennung im Donor-Akzeptor-System beobachtet werden.

Der Anisol-Zusatz zu Chlorbenzol als Lösemittel führt einerseits zur Bildung größerer Polymer- und Fulleren-Domänen, andererseits aber zu einer homogenen Blend-Matrix in den Regionen zwischen diesen Domänen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Synthese und Charakterisierung neuartiger statistischer bzw. alternierender Donor/Akzeptor-Copolymere vorgestellt. Hierbei wurden Donor-Bausteine wie Fluoren, Thiophen und Cyclopentadithiophen mit Akzeptor-Bausteinen wie Chinoxalin, Benzothiadiazol und Bisthiazol copolymerisiert. Zur Darstellung der Copolymere wurden verschiedene übergangsmetallkatalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktionen (nach Suzuki, Stille oder Yamamoto) eingesetzt.

In *Kapitel 2* wurde die Herstellung neuartiger statistischer Fluoren/Chinoxalin bzw. Benzo[g]chinoxalin-Copolymere vorgestellt (*Abbildung 101*).

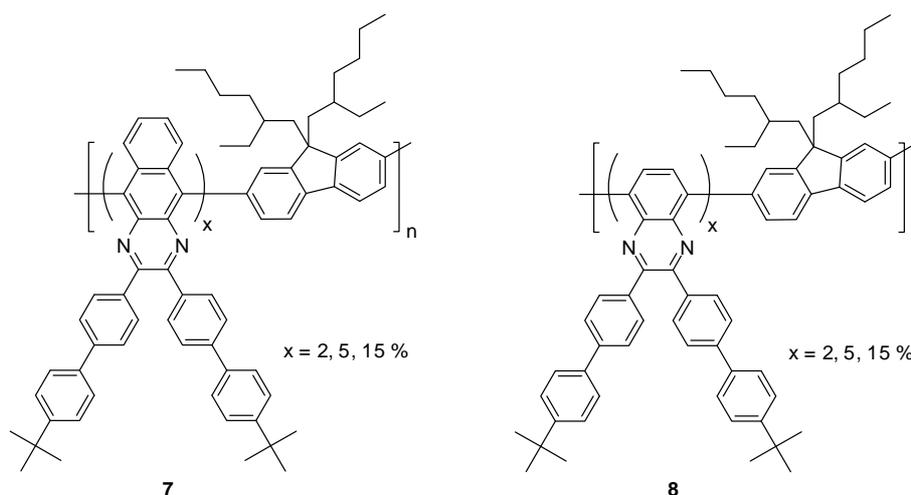


Abbildung 101: Strukturformeln der statistischen Fluoren/Benzo[g]chinoxalin (**7.1-7.3**) bzw. Chinoxalin-Copolymere (**8.1-8.3**).

Durch den gezielten Einbau des Akzeptors in das Polyfluoren-Rückgrat kann die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima zu längeren Wellenlängen verschoben werden. Für die statistischen Copolymere mit hohem Akzeptorgehalt findet im Festkörper ein nahezu vollständiger Energietransfer vom Donor (Polyfluoren) zum Akzeptor (Chinoxalin) statt. Im Elektrolumineszenzspektrum emittieren die Polymere **7.1-7.3** bei ca. $\lambda_{\text{max,EL}} = 535$ nm, **8.1** bei $\lambda_{\text{max,EL}} = 480$ nm, und **8.2** bzw. **8.3** bei $\lambda_{\text{max,EL}} = 505$ nm. Die OLED-Untersuchungen in einer Glas/ITO/PEDOT:PSS/Polymer/Ca/Al-Konfiguration liefern Lichteffizienzen im Bereich von

0,15-0,78 cd/A für die Polymere **7.1-7.3** und im Bereich von 0,65-2,0 cd/A für Polymere **8.1-8.3**. Durch den zusätzlichen Einbau einer TFB-Zwischenschicht zwischen die PEDOT:PSS-Schicht der Anode und der organischen Halbleiter-Schicht, konnte für das statistische Copolymer **8.2** eine Steigerung der Lichteffizienz von 1,1 auf 3,0 cd/A beobachtet werden.

Kapitel 3 beschreibt die Synthese neuartiger, alternierender Fluoren/Bisthienylchinoxalin-Copolymere (*Abbildung 102*), die in einer mikrowellenunterstützten Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion hergestellt wurden. Die Copolymere **21-23** besitzen eine rote Elektrolumineszenz im Bereich von $\lambda_{\text{max,EL}} = 635\text{-}667$ nm. Da das Polymer **22** in einem OLED-Aufbau sehr geringe Effizienzen von nur $\eta = 0,0002$ cd/A lieferte, wurden Blends aus F8BT mit 3 Gew.-% des alternierenden Copolymeren **22** hergestellt. Im Falle des F8BT/**22**-Blends konnte eine Steigerung der Lichteffizienz auf $\eta = 0,60$ cd/A (um das 3000-fache) verzeichnet werden.

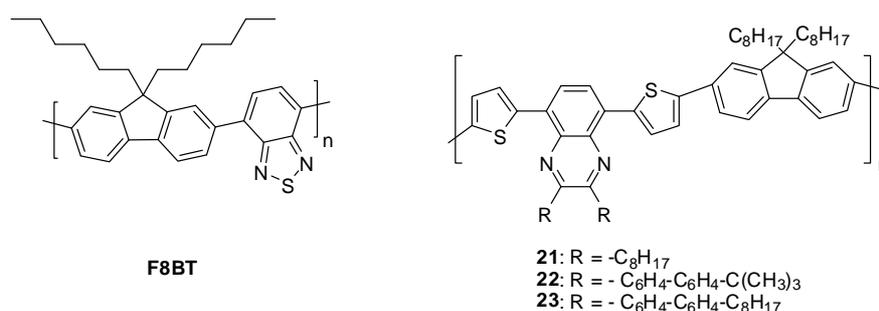


Abbildung 102: Strukturformel des F8BTs und der alternierenden Fluoren/Chinoxalin-Copolymere **21-23**.

In *Kapitel 4* wird die Synthese neuartiger Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere beschrieben. Hierbei wurden zwei unterschiedlich substituierte Chinoxalin-Comonomere jeweils mit einem Oligothiophen aus bis zu vier Thiophen-Ringen copolymerisiert (*Abbildung 103*). Die *n*-Octyl-substituierten Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere (**29-32**) besitzen im Vergleich zu den *n*-Octylbiphenyl-substituierten Copolymeren (**25-28**) eine viel geringere Löslichkeit. Entgegen unserer Erwartungen konnte durch die Verlängerung des Thiophenblocks keine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet werden. Die Molekulargewichte der Copolymer-Serie **25-28** liegen im Bereich zwischen $\bar{M}_n = 18.200$ und 62.700 g/mol. Aus den CV-Untersuchungen konnte die Lage der HOMO- und LUMO-Energien der Materialien **25-28** bestimmt werden. Die HOMO-Werte reichen hier von -5,27 bis -5,23 eV und die LUMO-Werte von -3,60 bis -3,55 eV. OFETs mit **25-28**

als aktive Schicht zeigen eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ für **25**, $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ für **26**, $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ für **27**, 1 und $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ für **28**. Die Polymere **27** und **28** wurden als Donorkomponenten in „bulk heterojunction“-Solarzellen getestet (das lösliche Fulleren-Derivat PCBM als Akzeptorkomponente). Die höchsten Effizienzen wurden mit $\eta = 0,53 \%$ für **27** und bei $\eta = 0,95 \%$ für **28** beobachtet.

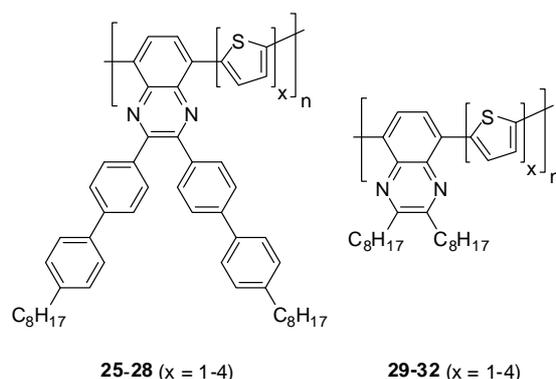


Abbildung 103: Strukturformeln der alternierenden Chinoxalin/Oligothiophen-Copolymere **25-28** und **29-32**.

Kapitel 5 beschreibt die Darstellung neuartiger Bisthiazol/Thiophen-Copolymere (*Abbildung 104*). Die optischen Eigenschaften der Copolymere **36** und **37** in Lösung und im Film sind dabei sehr ähnlich (Absorptions- und Emissionsmaxima). OFET-Messungen der Copolymere ergaben maximale Ladungsträgerbeweglichkeiten von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ für **36** und von $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ für **37**.

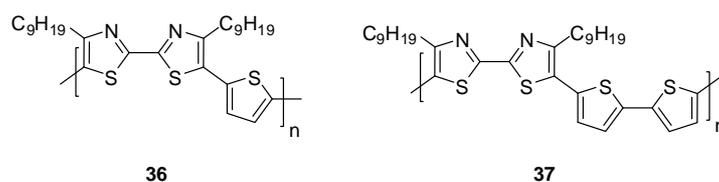


Abbildung 104: Strukturformeln der alternierenden Bisthiazol/Thiophen-Copolymere **36** und **37**.

Kapitel 6 berichtet die Synthese neuartiger CPDT-basierender „low bandgap“-Copolymere (*Abbildung 105*). Hierbei wurde der elektronenreiche CPDT-Baustein mit elektronenarmen Akzeptorbausteinen, wie Chinoxalin, Bisthienylenchinoxalin, Benzothiadiazol und Bisthiazol in einer C-C-Kreuzkupplung nach Stille umgesetzt. Neben der Bestimmung der optischen Eigenschaften inklusive der Bandlücken E_g wurden die Copolymere **47** und **49** als

Donorkomponente in „bulk heterojunction“-Solarzellen getestet. Die höchsten gemessenen Solarzelleneffizienzen betragen für **47** $\eta = 0,58 \%$ und für **49** $\eta = 2,1 \%$.

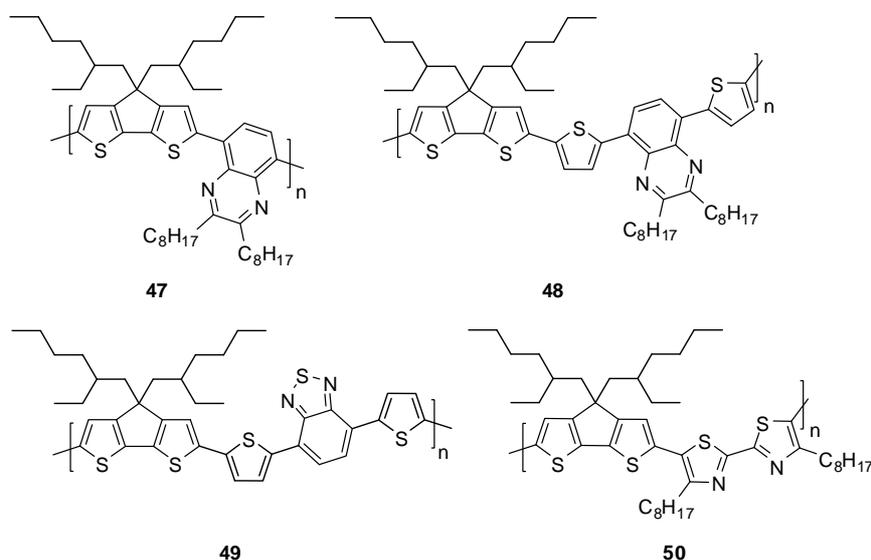


Abbildung 105: Strukturformeln der alternierenden, CPDT-basierten Donor-Akzeptor-Copolymere **47-50**.

7.2. Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten CPDT-basierten Copolymere **47** und **49** (besonders **49**) haben sich für eine Anwendung in „bulk heterojunction“-Solarzellen als geeignet erwiesen. Diese Materialien besitzen neben der gewünschten Löslichkeit in organischen Lösemitteln eine kleine Bandlücke und aussichtsreiche, photovoltaische Eigenschaften. Durch Copolymerisation des elektronenreichen CPDT-Bausteins (**44**) mit anderen elektronenarmen Akzeptorbausteinen wie z. B. mit Silolen (**52**) wären weitere interessante Materialien wie das Copolymer **53** (*Abbildung 106*) zugänglich.

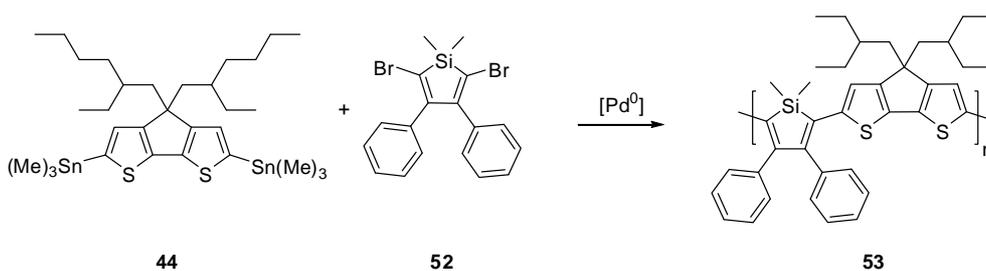


Abbildung 106: Mögliche Synthese für ein Donor-Akzeptor-Copolymer **53**.

Nach der Synthesevorschrift von Tamao *et al.*^[207] kann Bis(phenylethynyl)dimethylsilan (**51**) hergestellt werden (Abbildung 107). Die Herstellung von 2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilol (**52**) erfolgt nach der Methode von Boydston *et al.*^[208] aus **51** in einer „Eintopf-Reaktion“.

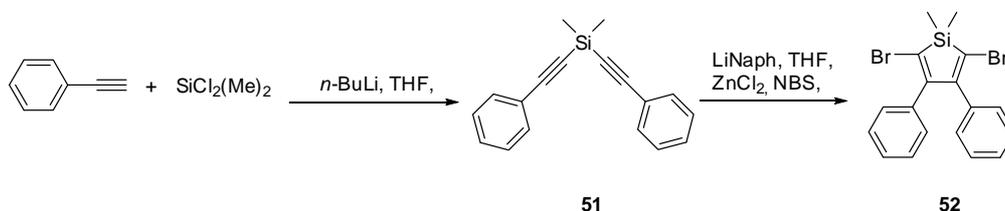


Abbildung 107: Syntheschema zu 2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilol (**52**).

In der Literatur wurde schon auf die n-leitenden Eigenschaften von Silol-Verbindungen hingewiesen.^[209] Als Beispiel wird hier das 1,1,2,3,4,5-Hexaphenylsilol (HPS) angeführt, bei dem eine Elektronenbeweglichkeit von $\mu_e = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen wurde. Durch die Einführung elektronenreicher Carbazole in das elektronenarme Silol-System konnte das photoaktive Cz_2HPS -System (Abbildung 108) von Mi *et al.*^[210] synthetisiert und anschließend in einer organischen Solarzelle vom „bulk heterojunction“-Typ (Akzeptorkomponente: Alq_3) untersucht werden. Die maximale Leistungseffizienz der Solarzelle mit einem $\text{Cz}_2\text{HPS}/\text{Alq}_3$ -Blend (w/w 1:19) als aktive Schicht lag bei $\eta = 2,19 \%$. Alternierende Copolymere wie PFO-TDT50 lieferten in einem ITO/PEDOT/Polyvinylcarbazol/PFO-TST50/PCBM/Ba/Al-Aufbau eine Leistungseffizienz von $\eta = 2,01 \%$ (Abbildung 108).^[211]

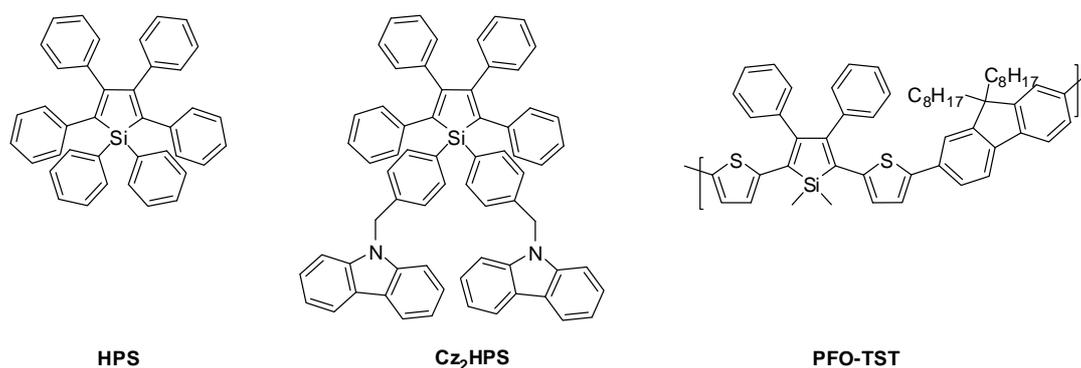


Abbildung 108: Chemische Strukturen von HPS, Cz_2HPS und PFO-TST50.

Durch eine ähnliche Synthesestrategie wie für Copolymer **53** könnte auch das Copolymer **55** (Abbildung 109) hergestellt werden, indem ein distannylfunktionalisiertes CPDT-Monomer

44 mit 1,1-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-bis(5-bromthien-2-yl)silol (**54**) in einer Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion umgesetzt wird.

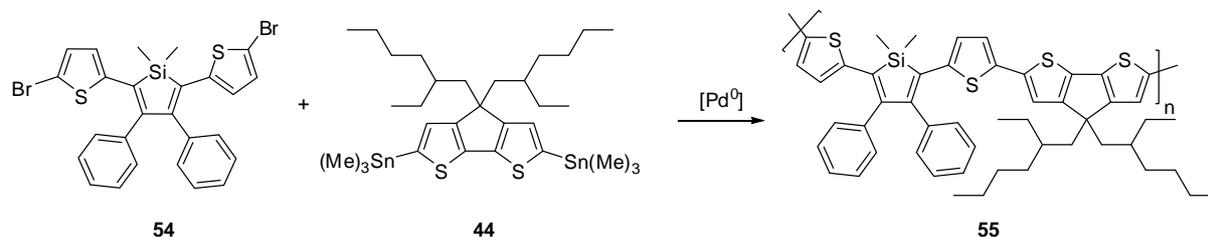


Abbildung 109: Mögliche Synthese für das Donor-Akzeptor-Copolymer **55**.

1,1-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-bis(thien-2-yl)silol kann nach einer Synthesevorschrift nach Yamaguchi *et al.*^[212] in einer „Eintopf-Synthese“ hergestellt werden und durch anschließende Bromierung mit NBS in DMF/THF in das entsprechende dibromfunktionalisierte Monomer **54** umgewandelt werden (*Abbildung 110*). Durch die erfolgreiche Entwicklung von solchen neuartigen Donor-Akzeptor-Copolymeren soll eine weitere Optimierung von organischen Solarzellen vom „bulk heterojunction“-Typ erfolgen.

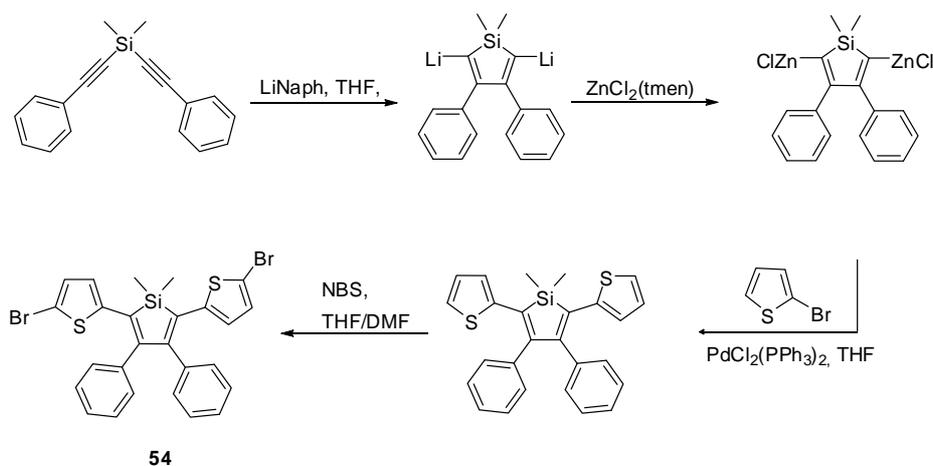


Abbildung 110: Syntheschema zu 1,1-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-di(5-bromthiophen-2-yl)silol (**54**).

8. Experimenteller Teil

8.1. Geräte

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) wurden auf einem ARX 400 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker unter Verwendung deuterierter Lösemittel gemessen. Die chemische Verschiebung wird in δ -Werte in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hz angegeben.

Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wurde auf einem Varian MAT 311A Spektrometer durchgeführt. Als Ionisierungsmethode wurde Elektronenstoßionisation (EI) verwendet, die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

UV/Vis-Spektren

Die Absorptionsspektren wurden mit einem JASCO V-550 Spektrophotometer aufgenommen.

Fluoreszenzspektren

Die Photolumineszenzspektren wurden mit einem CARY Eclipse F2500 Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian gemessen.

Mikrowellensyntheseapparatur

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

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem JASCO FT/IR-4200 Fourier-Transform Spektrometer aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Messungen wurden mit einer „MZ Plus linear 300 mm“ GPC-Säule (5 µm Partikel) durchgeführt. Als Laufmittel wurde THF bzw. Toluol verwendet. Die Messungen liefen bei 30 °C (Flussrate 1 mL min⁻¹ und Konzentration des Polymers: ca. 1,5 g L⁻¹). Zur Kalibrierung wurde „Polystyrol-Standards“ mit enger Molekularverteilung verwendet.

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde mit einem Perkin Elmer 240 B gemessen.

Rasterkraftmikroskopie

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Topometrix TMX 2000 Explorer Scanning Probe Microscope. Die Resonanzfrequenz der Spitze betrug 6-21 kHz und die Kraftkonstante lag bei 0,02-0,77 N/m.

DSC-Analyse

Die DSC wurde mit einem Perkin Elmer DSC 7 (Heiz- bzw. Kühlrate 10 K/min) durchgeführt.

Elektrolumineszenzspektren

Die Elektrolumineszenzspektren wurden mit einem integrierten elektronischen Bauteil (engl. *charge coupled device, CCD*) (Ocean Optics) gemessen.

Helligkeit

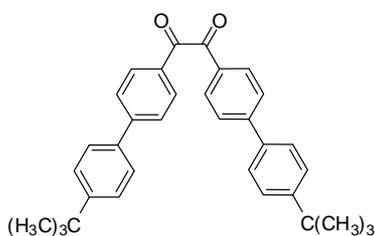
Die Helligkeit der Bauelemente wurden mit einer Minolta CS-100 Kamera aufgenommen.

8.2. Materialien

Unter Verwendung der Schlenktechnik wurden die sauerstoff- und hydrolyseempfindlichen Reaktionen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Dünnschichtchromatogramme wurden auf trockenen Kieselgelplatten und Aluminiumoxidplatten durchgeführt. Für die Chromatographie wurde Kieselgel mit einer Korngröße von 0,06-0,2 nm und Aluminiumoxid (pH \pm 0,5) mit einer Korngröße von 0,005-0,15 nm, genutzt. 4,4'-Dibrombenzil, 4-*tert*-Butylphenylboronsäure, *o*-Phenylendiamin, Naphthalen-2,3-diamin, und 2-(Tri-*n*-butylstannyl)thiophen wurden bei dem Chemikalienhersteller Acros bestellt. 2,7-Dibrom-9,9-di-*n*-octylfluoren, 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren und 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9'-di-*n*-octylfluoren wurden gemäß der Synthesvorschrift in der Literatur hergestellt.^[213] 4-Bromphenylboronsäure wurde bei Sigma-Aldrich gekauft. *n*-Octylboronsäure und 2-*Isopropoxy*-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan wurden von der Firma Lancaster käuflich erworben.

8.3. Arbeitsvorschriften

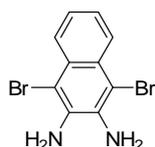
8.3.1. 1,2-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (1)



In einem Dreihalskolben werden 4,4'-Dibrombenzil (2,7 mmol, 1,0 g), 4-*tert*-Butylphenylboronsäure (7 mmol, 2,23 g), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,22 mmol, 152 mg) und KOH (27 mmol, 1,5 g) vorgelegt. Nach der Zugabe von trockenem THF (50 ml) wird das Gemisch für 3 Tage bei 75 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in H₂O (50 ml) geschüttelt und mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kiesegel, *n*-Hexan/EtOAc, 95/5, v/v). Es werden 67 % (554 mg) eines gelben Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,01 (d, ³J = 8,64 Hz, 4H), 7,71 (d, ³J = 8,13 Hz, 4H), 7,54 (d, ³J = 8,13 Hz, 4H), 7,45 (d, ³J = 8,64 Hz, 4H), 1,29 (s, 18H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 194,5; 152,4; 147,7; 136,4; 131,7; 130,9; 127,7; 127,3; 126,4; 34,9; 31,6. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₃₄H₃₄O₂ (M+H)⁺: 474,3, gemessen 474.

8.3.2. 1,4-Dibromnaphthalin-2,3-diamin (2)

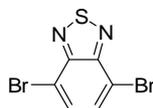


Zu dem in Essigsäure (75 ml) gelöstem Naphthalin-2,3-diamin (12,5 mmol, 1,98 g) wird innerhalb einer Stunde eine Lösung aus Brom (27,7 mmol, 1,4 ml) in Essigsäure (75 ml) zutropft. Anschließend wird das Gemisch für 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Der

gebildete weiße Feststoff wird abfiltriert und nacheinander mit Essigsäure (100 ml), 2%iger Na_2CO_3 -Lösung (100 ml) und Wasser (200 ml) gewaschen. Als Produkt wird ein Feststoff in 88%iger (3,51 g) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,79 (dd, $^3J = 6,48$ Hz, $^4J = 3,14$ Hz, 2H), 7,26 (dd, $^3J = 6,21$ Hz, $^4J = 3,14$ Hz, 2H), 5,63 (s, 4H, $-\text{NH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 134,8; 126,2; 124,3; 123,6; 101,7. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 313,9, gemessen 315,6.

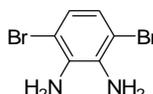
8.3.3. 4,7-Dibrombenzothiadiazol (3)



Zu einer Lösung aus 2,1,3-Benzothiadiazol (91 mmol, 12,54 g) in HBr (62 % in H_2O , 120 ml) wird Brom (278 mmol, 14,3 ml) innerhalb einer Stunde bei einer Temperatur von 130 °C zugetropft. Nach Zugabe 48%iger HBr-Lösung (500 ml) wird das Gemisch für weitere 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen der Lösung fällt das Produkt als Feststoff aus, der filtriert und mit Wasser gewaschen wird. Durch Umkristallisation aus MeOH werden 20,4 g (74 %) gelbe Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,71 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 153,0; 132,3; 113,9. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 291,8, gemessen 293,4.

8.3.4. 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (4)

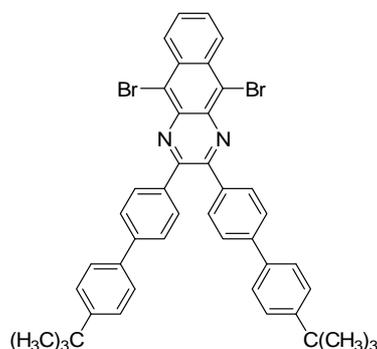


4,7-Dibrombenzothiadiazol (3) (10,2 mmol, 3 g) wird in EtOH (150 ml) bei -10 °C unter Argonatmosphäre gelöst. Nach langsamer Zugabe von NaBH_4 (145 mmol, 5,5 g) wird das Gemisch bei Raumtemperatur für 20 Stunden gerührt. Das EtOH wird abdestilliert, das

erhaltene Rohprodukt in H₂O (200 ml) geschüttelt und mit *tert*-Butylmethylether (TBME, 3 × 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird ein gelber Feststoff in 90%iger (2,01 g) Ausbeute erhalten.

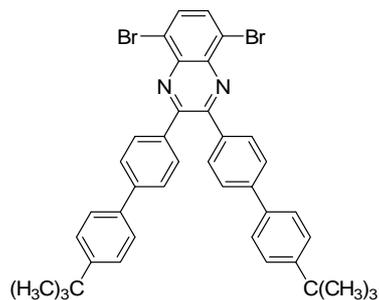
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6,84 (s, 2H) 3,90 (s, 4H, -NH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 133,7; 123,2; 109,7. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₆H₆Br₂N₂ (M+H)⁺: 263,9, gemessen 265,6.

8.3.5. 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[*g*]chinoxalin (5)



Zu einer Lösung aus 1,2-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (**1**) (1,2 mmol, 577 mg) in Essigsäure (30 ml) wird 1,4-Dibromnaphthalin-2,3-diamin (**2**) (1,2 mmol, 384 mg) zugegeben. Das Gemisch wird für 12 Stunden bei 130 °C gerührt. Der gelbe Niederschlag wird filtriert und mit Essigsäure (100 ml) gewaschen. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/THF 95/5 v/v) gereinigt, es werden 63 % (554 mg) Produkt erhalten.

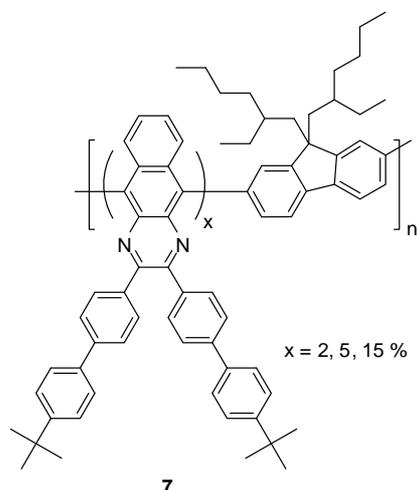
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,65 (dd, ³*J* = 7,12 Hz, ⁴*J* = 3,56 Hz, 2H), 7,79 (d, ³*J* = 8,13 Hz, 4H), 7,70 (dd, ³*J* = 6,61 Hz, ⁴*J* = 3,05 Hz, 2H), 7,62 (d, ³*J* = 8,64 Hz, 4H), 7,58 (d, ³*J* = 8,64 Hz, 4H), 7,44 (d, ³*J* = 8,64 Hz, 4H), 1,29 (s, 18H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 154,4; 151,4; 142,5; 137,0; 136,8; 136,2; 133,4; 131,1; 129,0; 128,7; 127,1; 127,0; 126,2; 124,7; 34,8; 31,6. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₃₉H₂₆Br₂N₂ (M+H)⁺: 752,1, gemessen 755. Elementaranalyse: berechnet für C₃₉H₂₆Br₂N₂: C 70,03 %, H 5,08 %, N 3,71%. Gemessen: C 70,89 %, H 5,38 %, N 3,57 %.

8.3.6. 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (6)

Ein Gemisch aus 1,2-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (**1**) (7,4 mmol, 354 mg), 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**4**) (7,4 mmol, 196,7 mg) und Essigsäure (30 ml) wird für 12 Stunden bei 130 °C erhitzt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit Essigsäure (100 ml) gewaschen. Durch Rekristallisation des Produktes aus *n*-Hexan werden 83 % (434 mg) eines weißen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,87 (s, 2H), 7,72 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 2H), 7,60 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 2H), 7,55 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 4H), 7,42 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 4H), 1,30 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 154,0; 151,4; 142,2; 139,5; 137,0; 136,7; 133,5; 131,0; 127,1; 127,0; 126,2; 124,0; 34,8; 31,6. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 702,1 gemessen 703,2. Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_2$: C 68,19 %, H 5,15 %, N 3,98 %. Gemessen: C 68,78 %, H 4,85 %, N 3,61 %.

8.3.7. Allgemeine Methode zur Herstellung statistischer Copolymere bestehend aus Fluoren- und 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-tert-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin-Bausteinen



In einem ausgeheiztem 100 ml Schlenkgefäß wird 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (0,855 mmol, 500 mg) mit jeweils 2, 5 und 15 mol-% von 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-tert-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin (**5**) gemischt. Anschließend erfolgt unter Lichtausschluss die Zugabe von Ni(COD)₂ (1,08 mmol, 594 mg) und 2,2'-Bipyridyl (1,98 mmol, 309,2 mg), gefolgt von THF (50 ml) und COD (2,16 mmol, 191 µl). Die Lösung wird für 3 Tage bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in CHCl₃ (150 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird mit H₂O (3 × 100 ml), gesättigter NaEDTA-Lösung (3 × 100 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 × 100 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene statistische Copolymer wird in MeOH gefällt. Das Polymer wird mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOAc und CHCl₃ fraktioniert. Die Chloroform-Fraktion wird zur Charakterisierung genutzt.

8.3.7.1. Statistisches Copolymer mit 2 % 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-tert-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin-Bausteinen (7.1)

Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.7*. 53 % (190 mg) des Polymers werden aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,80 (m, 2H), 7,66 (m, 4H), 2,12 (s, 2H), 1,49 (m, 2H), 1,32 (s, H vom Chinoxalin-Monomer), 0,94 (16H), 0,60-0,68 (m, 14H). UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 385$ nm. Emission (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 419, 435$ (sh), 465 (sh), 500 (sh) nm. GPC (THF): $\bar{M}_n = 93.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 195.000$ g/mol, PD = 2,10.

8.3.7.2. Statistisches Copolymer mit 5 % 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-tert-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin-Bausteinen (7.2)

Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.7*. 77 % (280 mg) des Polymers werden aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

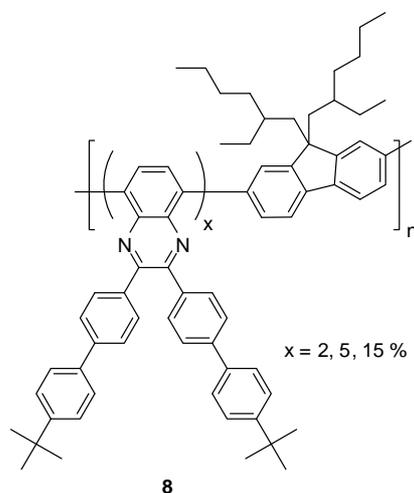
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,80 (m, 2H), 7,66 (m, 4H), 7,41 (m, H vom Chinoxalin-Monomer), 2,11 (s, 2H), 1,41 (m, 2H), 1,32 (s, H vom Chinoxalin-Monomer), 0,94 (16H), 0,60-0,68 (m, 14H). UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 382$. Emission (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 415, 437$ (sh), 463 (sh), 545. GPC (THF): $\bar{M}_n = 88.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 178.000$ g/mol, PD = 2,01.

8.3.7.3. Statistisches Copolymer mit 15 % 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-tert-butyl-biphenyl-4-yl)benzo[g]chinoxalin-Bausteinen (7.3)

Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.7*. 58 % (220 mg) des Polymers werden aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,80 (m, 2H), 7,65 (m, 4H), 7,41 (m, H vom Chinoxalin-Monomer), 1,32 (s, H vom Chinoxalin-Monomer), 2,12 (s, 2H), 1,53 (m, 2H), 0,94 (16H), 0,60-0,68 (m, 14H). UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 381$ nm. Emission (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 533$ nm. GPC (THF): $\bar{M}_n = 49.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 91.000$ g/mol, PD = 1,90.

8.3.8. Allgemeine Methode zur Herstellung statistischer Copolymere bestehend aus Fluoren- und 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen



In einem ausgeheiztem 100 ml Schlenkgefäß wird 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (0,855 mmol, 500 mg) mit jeweils 2, 5 und 15 mol-% von 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**6**) gemischt. Anschließend erfolgt unter Lichtausschluss die Zugabe von Ni(COD)₂ (1,08 mmol, 594 mg) und 2,2'-Bipyridyl (1,98 mmol, 309,2 mg), gefolgt von THF (50 ml) und COD (2,16 mmol, 191 µl). Die Lösung wird für 3 Tage bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in CHCl₃ (150 ml) geschüttelt. Die organische Phase wird mit H₂O (3 × 100 ml), gesättigter NaEDTA-Lösung (3 × 100 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 × 100 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer eingengt. Das statistische Copolymer wird in MeOH gefällt. Das Polymer wird mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOAc und CHCl₃ fraktioniert. Die Chloroform-Fraktion wird zur Charakterisierung genutzt.

8.3.8.1. Statistisches Copolymer mit 2 % 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen (8.1)

Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.8*. 50 % (178 mg) des Polymers werden aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,80 (m, 2H), 7,66 (m, 4H), 2,69 (m, 2H), 1,53 (2H), 1,36 (s, H vom Chinoxalin-Monomer), 0,95 (16H), 0,60-0,68 (m, 14H). UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 385$ nm. Emission (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 416, 440$ (sh), 470 (sh), 508 nm. GPC (THF): $\bar{M}_n = 169.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 272.000$ g/mol; PD = 1,61.

8.3.8.2. Statistische Copolymere mit 5 % 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen (8.2)

Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.8*. 80 % (290 mg) des Polymers werden aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

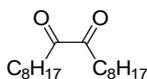
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,80 (m, 2H), 7,66 (m, 4H), 7,45 (m, H vom Chinoxalin-Monomer), 7,34 (H vom Chinoxalin-Monomer), 1,36 (s, H vom Chinoxalin-Monomer), 2,13 (m, 2H), 1,45 (2H), 0,94 (16H), 0,60-0,68 (m, 14H). UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm. Emission (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 513$ nm. GPC (THF): $\bar{M}_n = 108.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 224.000$ g/mol, PD = 2,07.

8.3.8.3. Statistische Copolymere mit 15 % 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)chinoxalin-Bausteinen (8.3)

Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.8*. 59 % (220 mg) des Polymers werden aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,80 (m, 2H), 7,66 (m, 4H), 7,47 (m, H vom Chinoxalin-Monomer), 7,34 (m, H vom Chinoxalin-Monomer), 2,13 (m, 2H), 1,51 (2H), 1,36 (s, H vom Chinoxalin-Monomer), 0,94 (16H), 0,60-0,68 (m, 14H). UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm. Emission (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 508$ nm. GPC (THF): $\bar{M}_n = 163.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 271.000$ g/mol, PD = 1,66.

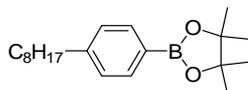
8.3.9. Octadecan-9,10-dion (9)



Das Produkt wurde nach der Methode von D. Kenning *et al.*^[111] hergestellt. Nach der Umkristallisation in EtOH wird ein gelber Feststoff in 32%iger (17,2 g) Ausbeute isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2,73 (t, ³J = 7,31 Hz, 4H), 1,50 (quintett, ³J = 7,20 Hz, 4H), 1,28-1,26 (m, 20H), 0,89 (t, ³J = 6,63 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 200,2; 36,1; 31,8; 29,3; 29,1; 29,1; 23,1; 22,6; 14,0. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₁₈H₃₄O₂ (M+H)⁺: 282,26, gemessen 281,9. Elementaranalyse: berechnet für C₁₈H₃₄O₂: C 76,50 %, H 12,13 %. Gemessen: C 76,41 %, H 12,05 %.

8.3.10. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-octyl-phenyl)-[1,2,3,]-dioxoborolan (10)

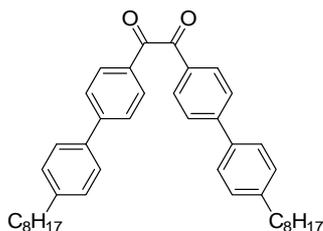


In einem 500 ml Dreihalskolben wird 1-(4-Bromphenyl)octan (57 mmol, 15 g) und trockenes *n*-Hexan (150 ml) unter Argonatmosphäre vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und anschließend wird *n*-BuLi (61 mmol, 38 ml) dazugegeben. THF (10 ml) wird solange zugetropft bis die Reaktionslösung klar erscheint. Zuerst wird das Gemisch für 10 min bei -78 °C, dann für 10 min bei 0 °C und anschließend für 10 min bei -75 °C gerührt. Danach wird 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxoborolan (84 mmol, 15,56 g) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktion wird mit Wasser gequenchet und mit CHCl₃ (3 × 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol 6/4 v/v) aufgereinigt. Erhalten werden 7,0 g (97 %) Produkt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,76 (d, ²J = 7,62 Hz, 4H), 7,22 (d, ³J = 7,62 Hz, 4H), 2,65 (t, ³J = 7,62 Hz, 2H), 1,67 (quintett, ³J = 7,12 Hz, 2H), 1,36 (s, 12H), 1,35-1,26 (m, 10H), 0,92 (t, ³J = 7,12 Hz, 3H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 146,4; 134,8; 127,9; 83,6; 35,2; 31,9;

31,3; 29,4; 29,3; 29,2; 24,8; 22,6; 14,1. MS (EI, 70 eV): berechnet für $C_{20}H_{33}BO_2$ (M+H)⁺: 316.29, gemessen 316.

8.3.11. 1,2-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (11)



In einem Dreihalskolben werden 4,4'-Dibrombenzil (2,1 mmol, 1 g), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-octyl-phenyl)-[1,2,3,]-dioxoborolan (**10**) (7,1 mmol, 2,91 g) und $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0,22 mmol, 152 mg) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Nach der Zugabe von trockenem THF und 3M K_3PO_4 -Lösung (10,9 ml) wird die Lösung für 2 Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in $CHCl_3$ (100 ml) geschüttelt und mit Wasser (3×100 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 95/5 v/v) aufgereinigt. Die Verbindung wird in 51%iger (407 mg) Ausbeute erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8,08 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 4H), 7,75 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 4H), 7,57 (d, $^3J = 7,62$ Hz, 4H), 7,31 (d, $^3J = 7,62$ Hz, 4H), 2,69 (t, $^3J = 7,62$ Hz, 4H), 1,70 (quintett, $^3J = 7,12$ Hz, 4H), 1,35-1,29 (m, 20H), 0,91 (t, $^3J = 7,62$ Hz, 9H). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 194,2; 147,6; 143,8; 136,8; 131,6; 130,5; 129,1; 127,4; 127,3; 35,7; 31,9; 31,4; 29,5; 29,3; 29,2; 22,7; 14,1. MS (EI, 70 eV): berechnet für $C_{42}H_{50}O_2$ (M+H)⁺: 586,4, gemessen 293 ($C_{21}H_{25}O^*$).

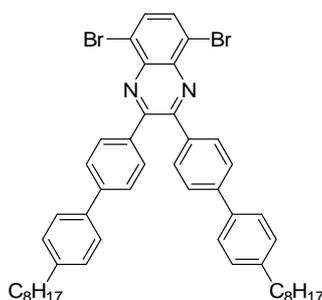
8.3.12. 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (12)



Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in *Kapitel 8.3.6*. Die Umsetzung von Octadecan-9,10-dion (**9**) (772 mg, 2,7 mmol) mit 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**4**) (708,5 mg, 2,7 mmol) liefert nach Umkristallisation in Essigsäure ein weißes Pulver in 70%iger (778,9 mg) Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,81 (s, 2H), 3,07 (t, $^3J = 7,56$ Hz, 4H), 1,92 (quintett, $^3J = 7,45$ Hz, 4H), 1,30-1,52 (m, 20H), 0,91 (t, $^3J = 7,03$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 158,2; 139,3; 131,9; 123,4; 34,7; 31,9; 29,5; 29,2; 27,8; 22,7; 14,1. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 513,36, gemessen 512.

8.3.13. 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (13)

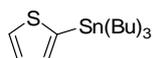


Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in *Kapitel 8.3.6*. Die Umsetzung von 1,2-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-ethan-1,2-dion (**11**) (7,5 mmol, 442 mg) mit 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**4**) (7,5 mmol, 199,4 mg) liefert nach Umkristallisation in *n*-Hexan einen weißen Feststoff in 83%iger (682 mg) Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,87 (s, 2H), 7,71 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 4H), 7,58 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 4H), 7,51 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 4H), 7,21 (d, $^3J = 8,13$ Hz, 4H), 2,59 (t, $^3J = 7,62$ Hz, 4H), 1,70 (quintett, $^3J = 6,61$ Hz, 4H), 1,25-1,18 (m, 20H), 0,83 (t, $^3J = 6,61$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 159,9; 143,3; 142,5; 139,5; 137,4; 136,7; 131,5; 131,0; 129,3; 127,2;

127,1; 124,0; 35,8; 31,6; 32,1; 29,7; 29,6; 29,4; 22,9; 14,4. MS (EI, 70 eV): berechnet für $C_{48}H_{52}Br_2N_2 (M+H)^+$: 814,2 gemessen 816.

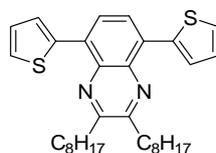
8.3.14. 2-(Tri-*n*-butylstannyl)thiophen (14)



In einem 250 ml Schlenkgefäß wird Thiophen (8 g, 95 mmol) vorgelegt, evakuiert, mit Argon belüftet und mit trockenem THF (100 ml) versetzt. Nachdem die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wird, wird *n*-BuLi (1,6M in Hexan, 59,4 ml, 95 mmol) zugespritzt und die Lösung für 2 Stunden gerührt. Die Temperatur wird während der gesamten Zeit auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Danach wird Tri-*n*-butylzinnchlorid (25,8 ml, 95 mmol) zugespritzt und die Lösung für 2 Stunden gerührt. Zum Abbrechen der Reaktion wird die Lösung in gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegeben, die organische Phase mit NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen wird, erfolgt die Aufreinigung des Produktes durch Vakuumdestillation ($112\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,17 mbar). Das farblose Öl wird mit einer Ausbeute von 71 % (25,3 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,69 (d, $^3J = 4,59\text{ Hz}$, 1H), 7,32 (dd, $^3J = 4,60\text{ Hz}$, $^3J = 3,39\text{ Hz}$, 1H), 7,25 (d, $^3J = 2,81\text{ Hz}$, 1H), 1,66 (t, $^3J = 7,61\text{ Hz}$, 6H), 1,43 (quintett, $^3J = 7,45\text{ Hz}$, 6H), 1,19 (m, 6H), 0,98 (t, $^3J = 7,42\text{ Hz}$, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 136,1; 135,1; 130,5; 127,8; 29,0; 27,2; 13,6; 10,8. MS (EI, 70 eV): berechnet für $C_{16}H_{30}SSn (M+H)^+$: 373,18, gefunden 373,1. Elementaranalyse: berechnet für $C_{16}H_{30}SSn$: C 51,49 %, H 8,10 %, S 8,59 %. Gemessen: C 51,06 %, H 8,30 %, S 8,49 %.

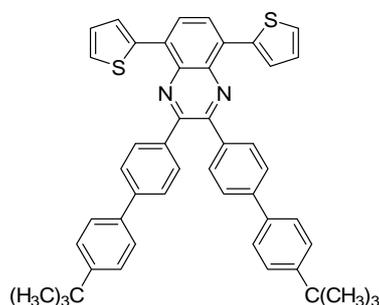
8.3.15. 2,3-Dioctyl-5,8-bis(thiophen-2-yl)chinoxalin (15)



In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (**12**) (700 mg, 1,37 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (96 mg, 0,128 mmol) und KF (792 mg, 14 mmol) vorgelegt. Die Apparatur wird evakuiert und mit Argon belüftet. Nach Zugabe von trockenem THF (100 ml) wird das Gemisch auf 80 °C erhitzt und mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (**14**) (1,17 g, 1,37 mmol) versetzt und für 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wird in H₂O (100 ml) aufgenommen und mit CHCl₃ (3 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Aluminiumoxid, *n*-Hexan/Toluol 9/1 v/v) wird ein gelber Feststoff in 60%iger (425 mg) Ausbeute isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,06 (s, 2H), 7,86 (d, ³*J* = 4,31 Hz, ⁴*J* = 0,80 Hz, 2H), 7,50 (dd, ³*J* = 5,08 Hz, ⁴*J* = 0,78 Hz 2H), 7,18 (dd, ³*J* = 4,99 Hz, ³*J* = 5,02 Hz, 2H), 3,10 (t, ³*J* = 7,62 Hz, 4H), 2,04 (quintett, ³*J* = 7,62 Hz, 4H), 1,25-1,55 (m, 20H), 0,91 (t, ³*J* = 7,12 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 155,5; 139,1; 137,3; 130,9; 127,0; 128,3; 126,4; 126,1; 35,0; 31,9; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 22,7; 14,0. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 277, 303 (sh), 403 (sh) nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 420 nm): λ_{max} = 525 nm. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₃₂H₄₂N₂S₂ (M+H)⁺: 518,28 gemessen 517,8.

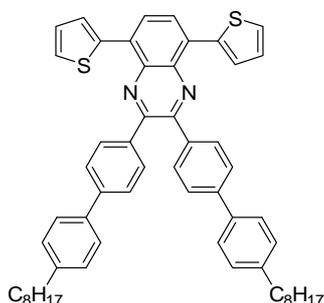
8.3.16. 2,3-Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**16**)



Die Synthese erfolgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.15*. 5,10-Dibrom-2,3-bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)chinoxalin (**6**) (2,1 mmol, 1,5 g), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,21 mmol, 149,4 mg), KF (21 mmol, 1,21 g) und 2-(Tri-*n*-butylstannyl)thiophen (**14**) (5 mmol, 1,6 ml) werden zusammengemischt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Aluminiumoxid, *n*-Hexan/Toluol 9/1 v/v) wird ein gelber Feststoff in 60%iger (890 mg) Ausbeute isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,16 (s, 2H), 7,91 (m, 2H), 7,89 (d, ³J = 8,13 Hz, 4H), 7,66 (d, ³J = 8,64 Hz, 4H), 7,63 (d, ³J = 8,13 Hz, 4H), 7,51 (d, ³J = 8,64 Hz, 4H), 7,55 (m, 2H), 7,22 (m, 2H), 1,39 (s, 18 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 151,4; 150,8; 141,6; 138,9; 137,4; 137,3; 137,2; 131,3; 130,9; 128,8; 127,0; 126,7; 126,6; 126,5; 125,8; 34,6; 31,4. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 316, 273 (sh) 398 (sh), 450 (sh) nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 400 nm): λ_{max} = 552 nm. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₄₈H₄₂N₂S₂ (M+H)⁺: 710,28 gemessen 711,2.

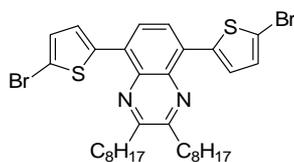
8.3.17. 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (17)



Die Synthese erfolgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.15*. 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**13**) (2,1 mmol, 1, 72 g), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,168 mmol, 117,9 mg), KF (21 mmol, 1,2 g) und 2-(Tri-*n*-butylstanny)thiophen (**14**) (5 mmol, 1,87 g) werden zusammengegeben. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, *n*-Hexan/EtOAc 9/1 v/v) liefert 1,65 g (80%) eines orangen Feststoffes.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,16 (s, 2H), 7,92 (dd, ³*J* = 5,08 Hz, ⁴*J* = 1,01 Hz, 2H), 7,90 (d, ³*J* = 8,64 Hz, 4H), 7,66 (d, ³*J* = 8,13 Hz, 4H), 7,60 (d, ³*J* = 8,13 Hz, 4H), 7,55 (dd, ³*J* = 5,08 Hz, ⁴*J* = 1,01 Hz, 2H), 7,29 (d, ³*J* = 8,13 Hz, 4H), 7,22 (m, 2H), 2,68 (t, ³*J* = 7,62 Hz, 4H), 1,70 (quintett, ³*J* = 7,62 Hz, 4H), 1,39-1,30 (m, 20H), 0,9 (t, ³*J* = 7,12 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 151,4; 142,6; 141,7; 138,8; 137,7; 137,3; 137,2; 131,3; 130,9; 128,9; 128,8; 127,0; 126,9; 126,7; 126,6; 126,4; 35,6; 31,8; 31,5; 29,7; 29,4; 29,3; 22,7; 14,1. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 398, 444 (sh), 423 (sh) nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 320 nm): λ_{max} = 551 nm. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₅₆H₅₈N₂S₂ (M+H)⁺: 822,4 gemessen 822,3.

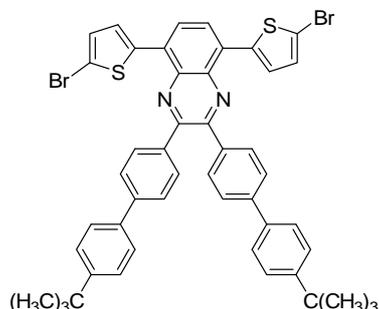
8.3.18. 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (18)



2,3-Dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**15**) (549,7mg, 1,1 mmol) wird in DMF (250 ml) gelöst und auf -10 °C gekühlt. Unter Lichtausschluss wird langsam eine Lösung aus NBS (386,6 mg, 2,17 mmol) in DMF (50 ml) zugegeben. Die Lösung wird zuerst bei -10 °C für 1 Stunde und dann bei Raumtemperatur für 5 Stunden gerührt. Das Gemisch wird in kaltes Wasser (100 ml) geschüttet, der Niederschlag abfiltriert, in CHCl₃ gelöst und in MeOH erneut ausgefällt. Das orange Produkt wird in 89%iger (602 mg) Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,98 (s, 2H), 7,52 (d, ³J = 4,01 Hz, 2H), 7,10 (d, ³J = 4,05 Hz, 2H), 3,11 (t, ³J = 7,51 Hz, 4H), 1,53-1,31 (m, 20H), 2,06 (quintett, ³J = 7,52 Hz, 4H), 0,89 (t, ³J = 6,68 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 155,7; 139,7; 136,3; 130,0; 128,8; 124,9; 124,2; 116,7; 36,0; 32,1; 31,9; 29,6; 29,2; 28,0; 22,7; 14,1. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 280, 315 (sh), 425 (sh) nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 280 nm): λ_{max} = 536 nm. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₃₆H₄₀Br₂N₂S₂ (M+H)⁺: 674,1 gemessen 675,3.

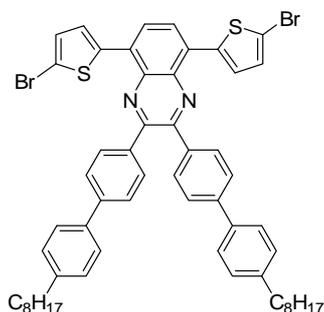
8.3.19. 2,3-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (19)



2,3-Bis(4'-*tert*-butyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**16**) (0,35 mmol, 250 mg) wird in Essigsäure (50 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Lichtausschluss wird eine Lösung aus Benzyltrimethylammoniumtribromid (0,74 mmol, 279,8 mg) in DMF (50 ml) langsam zutropft und für 30 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktion wird für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung auf Eis (50 g) gegossen und mit CHCl₃ (3 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Ethanol 9/1 v/v). Erhalten werden 150 mg (50 %) des gewünschten Produkts.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,04 (s, 2H), 7,76 (d, ³*J* = 8,13 Hz, 4H), 7,63 (d, ³*J* = 8,64 Hz, 4H), 7,58 (d, ³*J* = 8,13 Hz, 4H), 7,55 (d, ³*J* = 4,06 Hz, 2H), 7,42 (d, ³*J* = 8,64 Hz, 4H), 7,11 (d, ³*J* = 4,06 Hz, 2H), 1,29 (s, 18H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 152,3; 151,3; 141,9; 140,2; 137,1; 131,2; 131,1; 129,7; 126,9; 126,3; 126,1; 117,3; 34,7; 31,6. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 324, 273 (sh), 403 (sh), 461 (sh) nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 400 nm): λ_{max} = 566 nm. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₄₈H₄₀Br₂N₂S₂ (M+H)⁺: 868,8 gemessen 869,3.

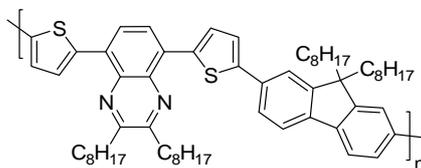
8.3.20. 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (20)



Die Synthese erfolgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.18*. 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin (**17**) (550 mg, 0,67 mmol) und NBS (243,8 mg, 1,37 mmol) werden zusammengegeben. Der Feststoff wird in CHCl_3 (1-2 ml) gelöst und in *n*-Hexan ausgefällt. Das orange Produkt wird in 85%iger (558 mg) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 8,16 (s, 2H), 7,75 (d, $^3J = 8,83$ Hz, 4H), 7,62 (d, $^3J = 8,42$ Hz, 4H), 7,51 (d, 2H), 7,55 (d, $^3J = 8,43$ Hz, 4H), 7,22 (d, $^3J = 8,14$ Hz, 4H), 7,10 (d, $^3J = 4,02$ Hz, 2H), 2,60 (t, $^3J = 7,58$ Hz, 4H), 1,61 (quintett, $^3J = 7,47$ Hz, 4H), 1,21-1,26 (m, 20H), 0,83 (t, $^3J = 6,65$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz), CDCl_3): δ 151,9; 142,7; 141,9; 139,7; 137,5; 136,8; 136,7; 130,9; 130,6; 129,2; 128,9; 127,0; 126,8; 125,7; 125,6; 117,1; 35,8; 32,1; 31,6; 29,7; 29,6; 29,5; 22,9; 14,4. UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 325, 275$ (sh), 404 (sh), 459 (sh) nm. Emission (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 558$ nm. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{S}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 978,23 gemessen 978,2.

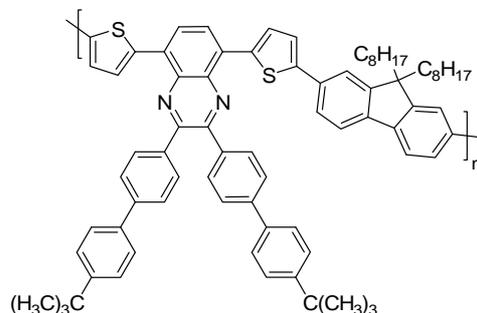
8.3.21. Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3-dioctyl-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin)] (21)



In einem 8 ml Mikrowellengefäß werden 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**18**) (269,74 mg, 0,398 mmol), 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-di-*n*-octylfluoren (256,14 mg, 0,398 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,03 mmol, 21,9 mg) und KOH (3,18 mmol, 178,5 mg) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Nach der Zugabe von trockenem THF (3 ml) wird das Reaktionsgemisch bei 160 °C für 13 min mit einer Leistung von 300 W bestrahlt. Danach wird die Lösung in CHCl₃ (150 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird mit H₂O, gesättigter NaEDTA-Lösung (3 × 100 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 × 100 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das alternierende Copolymer wird in MeOH ausgefällt. Das Polymer wird mit einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOH und CHCl₃ fraktioniert. Die CHCl₃-Fraktion wird zur Charakterisierung benutzt. 30% (110 mg) werden aus der CHCl₃-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 7,11-8,05 (m, 12H), 3,08 (m, 4H), 2,10-1,98 (m, 8H), 0,71-1,43 (m, 56H). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 155,8; 140,9; 137,2; 129,2; 120,0; 55,4; 40,4; 35,3; 32,3; 32,1; 30,4; 30,1; 29,9; 29,8; 29,6; 28,1; 25,3; 24,1; 23,0; 22,9; 14,5; 14,4. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 284, 363, 481 (sh) nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 500 nm): λ_{max} = 559 nm. DSC: T_g = 55 °C. GPC (THF): \bar{M}_n = 2.900, \bar{M}_w = 6.800, PD = 2,38.

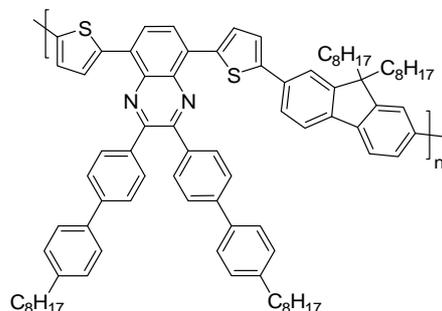
8.3.22. Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3-bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(thien-2-yl)chinoxalin)] (22)



Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.21*, wobei 2,3-Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**19**) (110,1 mg, 0,126 mmol), 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-di-*n*-octylfluoren (81,5 mg, 0,126 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,01 mmol, 7 mg) and KOH (1,26 mmol, 73,2 mg) zur Reaktion gebracht werden. Das Polymer wird mit einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit Aceton und CHCl₃ fraktioniert. Die CHCl₃-Fraktion wird zur Charakterisierung benutzt. 39 % (58 mg) werden aus der CHCl₃-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,48-8,23 (28H), 2,08 (m, 4H), 1,56 (m, 4H), 1,37 (s, H vom Chinoxalin-Monomer 18H), 1,04 (m, 20H), 0,72 (m, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 152,2; 152,0; 151,6; 151,3; 151,2; 137,5; 137,2; 137,1; 137,0; 136,9; 131,3; 131,2; 131,1; 128,1; 127,0; 126,8; 126,7; 126,3; 126,2; 126,1; 124,4; 120,6; 55,4; 34,8; 32,0; 31,7; 29,7; 29,5; 25,3; 22,9; 14,4; 11,3. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 276, 356, 508 (sh) nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 500 nm): λ_{max} = 650 nm. DSC: T_g = 101°C. GPC (THF): \bar{M}_n = 12.300, \bar{M}_w = 48.000, PD = 3,89.

8.3.23. Poly[(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin)] (23)



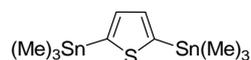
Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.21*, wobei 2,3-Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**20**) (301,18 mg, 0,307 mmol), 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-di-*n*-octylfluoren (197,29 mg, 0,307 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,024 mmol, 17,23 mg) und KOH (2,45 mmol, 137,80 mg) zur Reaktion gebracht werden. Das Polymer wird mit einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit Aceton und CHCl₃ gewaschen/fraktioniert. Die CHCl₃-Fraktion wird zur Charakterisierung benutzt. 68% (254,4 mg) werden aus der CHCl₃-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 7,16-8,16 (m, 28H), 2,57 (m, 4H), 2,00 (m, 2H), 1,58 (m, 8H), 0,69-1,20 (m, 54H). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 153,1; 152,9; 144,2; 132,4; 132,3; 130,2; 130,1; 128,2; 128,1; 128,0; 127,9; 127,8; 127,7; 37,0; 33,2; 33,1; 32,8; 31,4; 31,3; 30,8; 30,7; 30,6; 26,3; 24,0; 23,9; 15,6; 15,5. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 276, 364, 538 nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 500 nm): λ_{max} = 640 nm. DSC: T_g = 99 °C. GPC (THF): \bar{M}_n = 8.100, \bar{M}_w = 18.000, PD = 2,22.

8.3.24. Allgemeine Synthesevorschrift für distannylierte Oligothiophene

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird das Oligothiophen (23,8 mmol) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Dann werden N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (52,2 mmol, 6,07 g), trockenes *n*-Hexan (20 ml) und trockenes THF (40 ml) hinzugegeben und auf -50 °C gekühlt. Anschließend wird *n*-BuLi (1,6 M in Hexan, 34 ml, 54,7 mmol) mit Hilfe einer Spritze zugetropft und für 45 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wird erneut auf -78 °C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (1 M in Hexan, 54,7 mmol, 54,5 ml) zugesetzt. Danach wird das Gemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter NH₄Cl-Lösung (100 ml) abgebrochen und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird mehrmals in Ethanol gelöst und bei -20 °C auskristallisiert.

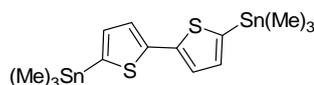
8.3.24.1. 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (24.1)



Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.24*. Die Verbindung wird mit einer Ausbeute von 41 % (9,8 mmol, 4 g) erhalten.

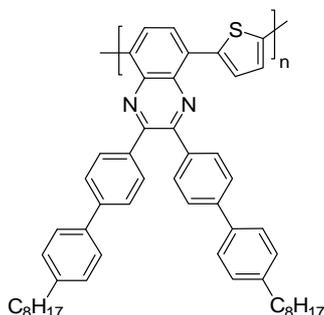
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 7,29 (s, 2H), 0,30 (s, 18H). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 143,3; 136,1; - 7,7. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₁₀H₂₀SSn₂ (M+H)⁺: 409,75, gemessen 410,4. Elementaranalyse: berechnet für C₁₀H₂₀SSn₂: C 29,31 %, H 4,92 %, S 7,83 %. Gemessen: C 29,27 %, H 4,80 %, S 7,44 %.

8.3.24.2. 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (24.2)



Die Synthese folgt der Vorschrift nach *Kapitel 8.3.24*. Die Verbindung wird mit einer Ausbeute von 70 % (16,7 mmol, 8,2 g) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 7,20 (d, 2H, $^3J = 3,39$ Hz), 7,02 (d, 2H, $^3J = 3,31$ Hz), 0,31 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 143,1; 137,6; 136,3; 125,2; -7,7. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Sn}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 491,87, gemessen 491,2. Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Sn}_2$: C 34,19 %, H 4,51 %, S 13,04 %. Gemessen: C 33,88 %, H 4,39 %, S 12,63 %.

8.3.25. Poly[(2,5-thienylen)-*alt*-5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin)]
(25)

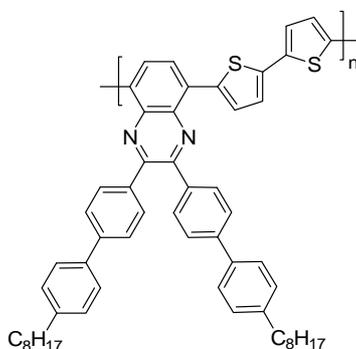


In einem 8 ml-Mikrowellengefäß werden 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (**24.1**) (50,2 mg, 0,12 mmol) und 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**13**) (117,7 mg, 0,12 mmol), KF (55,7 mg, 0,96 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPH}_3)_2$ (6,8 mg, 0,0096 mmol) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Nach der Zugabe von trockenem THF (5 ml) wird das Reaktionsgemisch bei 110 °C für 13 min mit einer Leistung von 300 W bestrahlt. Danach wird die Lösung in CHCl_3 (50 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird mit H_2O , gesättigter NaEDTA-Lösung (3×50 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2×50 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das alternierende Copolymer wird in MeOH ausgefällt. Das Polymer wird mit einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOAc und CHCl_3 gewaschen/fraktioniert. Die CHCl_3 -Fraktion

wird zur Charakterisierung benutzt. 65 % (60 mg) des Copolymeren werden aus der CHCl₃-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,72-7,72 (m), 2,65 (m), 1,27-1,52 (m), 0,87 (m). UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 271, 319 (sh), 363, 605 nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 615 nm): 760 nm. DSC: T_g = 92 °C. GPC (THF): \bar{M}_n = 18.200, \bar{M}_w = 34.000, PD = 1,90.

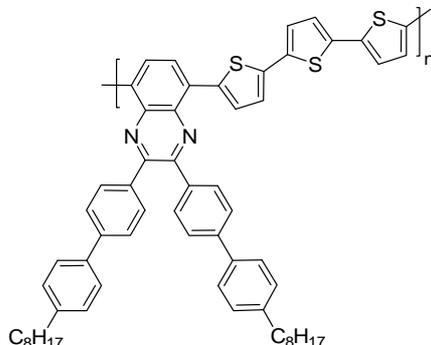
8.3.26. Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)-alt-5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-chinoxalin)] (26)



Das Copolymer wird entsprechend der Synthesevorschrift in *Kapitel 8.3.25.* hergestellt. 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**24.2**) (60,2 mg, 0,12 mmol) und 5,8-Dibrom-2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin (**13**) (100 mg, 0,12 mmol) werden zu Reaktion gebracht. Nach Extraktion mit Ethylacetat wird das Copolymer in 65%iger (70,3 mg) Ausbeute erhalten.

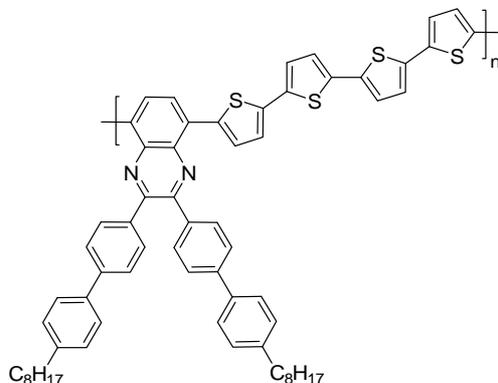
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,42-7,72 (m), 1,26-1,53 (m), 0,89 (m). UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 271, 312 (sh), 387, and 614 nm. Emission (CHCl₃, λ_{ex} = 615 nm): 752 nm. DSC: T_g = 131,9 °C. GPC (THF): \bar{M}_n = 62.700, \bar{M}_w = 115.000, PD = 1,83.

8.3.27. Poly[(2,2':5',2'')-terthiophen-5,5''-diyl)-alt-5,8-(2,3-bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)chinoxalin] (27)



Das Copolymer wird entsprechend der Synthesevorschrift in *Kapitel 8.3.25* hergestellt. 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (**24.1**) (41,4 g, 0,1 mmol) und Bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**20**) (100 mg, 0,1 mmol) werden zur Reaktion gebracht. Nach Extraktion mit Ethylacetat wird das Copolymer in 73%iger (70 mg) Ausbeute erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,88-7,82 (m), 2,86 (m), 1,26-1,53 (m), 0,84 (m). UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} = 271, 382 (sh), 363, and 606 nm. Emission (CHCl_3 , λ_{ex} = 615 nm): 748 nm. GPC (THF): \bar{M}_n = 40.500, \bar{M}_w = 103.000, PD = 2,54.

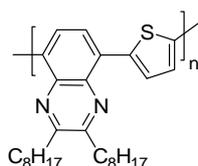
8.3.28. Poly[(2,2':5',2'',5'',2''')-quarterthiophen-5,5''''-diyl)-alt-5,8-(2,3-bis(4'-octyl-biphenyl-4-yl)chinoxalin] (28)



Das Copolymer wird analog zur oben beschriebenen Methode in *Kapitel 8.3.25* dargestellt. 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**24.2**) (100,3 mg, 0,2 mmol) und 2,3-Bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**20**) (200 mg, 0,2 mmol) werden zur Reaktion gebracht. Nach Extraktion mit Ethylacetat wird das Copolymer in 54%iger (107 mg) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1,27-1,48 (m), 0,84 (s). UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 271, 380$ (sh), 605 nm. Emission (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 615$ nm): 746 nm. DSC: $T_g = 70,4$ °C, GPC (THF): $\overline{M}_n = 26.000$, $\overline{M}_w = 43.000$, PD = 1,65.

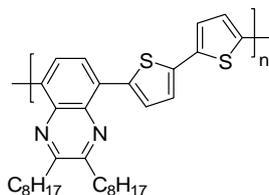
8.3.29. Poly[(2,5-thienylen)-*alt*-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (**29**)



In einem 8 ml-Mikrowellengefäß werden 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (**24.1**) (74,85 mg, 0,18 mol) und 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (**12**) (93,6 mg, 0,18 mmol), KF (84,5 mg, 1,45 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPH}_3)_2$ (5,1 mg, 0,007 mmol) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Nach der Zugabe von trockenem THF (5 ml) wird das Reaktionsgemisch bei 110°C für 13 min mit einer Leistung von 300 W bestrahlt. Danach wird die Lösung in CHCl_3 (50 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird mit H_2O , gesättigter NaEDTA-Lösung (3×50 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2×50 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das alternierende Copolymer wird in MeOH ausgefällt. Die Copolymere werden mit Hilfe der Soxhlet-Extraktionsapparatur mit MeOH und Toluol gewaschen/fraktioniert. Nachdem das Copolymer in MeOH ausgefällt wird, wird es durch anschließendes Zentrifugieren isoliert. Die Bestimmung des Molekulargewichts mittels GPC ist nicht möglich, da das Copolymer sehr schlecht löslich ist. Das Copolymer wird in 97%iger (80,5 mg) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,45-7,73 (m), 3,12 (m), 1,25-2,04 (m), 0,83 (m). UV-Vis (Thiophen): $\lambda_{\text{max}} = 283, 348$ (sh), 533, 621 nm. DSC: $T_g = 76,98$ °C.

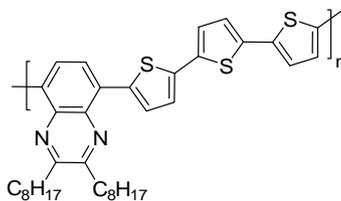
8.3.30. Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)-alt-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (30)



Das Copolymer wird entsprechend der Synthesevorschrift in *Kapitel 8.3.29* hergestellt. 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (**12**) (98.6 mg, 0.19 mmol) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**24.2**) (94.65 mg, 0.19 mmol) werden zur Reaktion gebracht. Das Copolymer wird in 88%iger (90 mg) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,19-8,02, 3,05 (m), 1,17-1,40 (m), 0,81(s). UV-Vis (Thiophen): λ_{max} = 273; (sh), 376 (sh), 571, 632 nm. DSC: T_g = 87,23 °C.

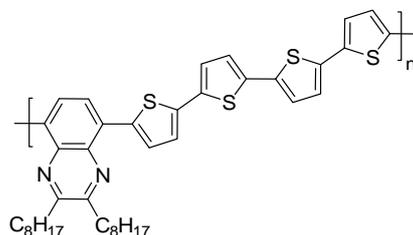
8.3.31. Poly[(2,2':5',2'')-terthiophen-5,5''-diyl)-alt-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (31)



Das Copolymer wird entsprechend der Synthesevorschrift in *Kapitel 8.3.29* hergestellt. 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**18**) (204,2 mg, 0,30 mmol) und 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (**24.1**) (123,7 mg, 0,30 mmol) werden zur Reaktion gebracht. Das Copolymer wird in 91%iger (185 mg) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,49-7,70 (m), 3,15 (m), 1,27-1,48 (m), 0,84 (s). UV-Vis (Thiophen): λ_{max} = 290, 391 (sh), 578, 624 nm. DSC: T_g = 84,6 °C.

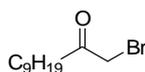
8.3.32. Poly[(2,2':5',2'',5'',2''')-quarterthiophen-5,5''-diyl]-alt-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (32)



Das Copolymer wird entsprechend der Synthesevorschrift in *Kapitel 8.3.29* hergestellt. 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**18**) (194,6 mg, 0,28 mmol) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**24.2**) (141,5 mg, 0,28 mmol) werden zur Reaktion gebracht. Das Copolymer wird in 95%iger (182 mg) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,51-8,08 (m), 3,12 (m), 1,26-1,52 (m), 0,84 (m). UV-Vis (Thiophen): $\lambda_{\text{max}} = 271, 567$ (sh), 629 nm. DSC: $T_g = 85,8$ °C.

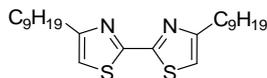
8.3.33. 3-Bromundecan-2-on (33)



Brom (46,9 g, 15,04 ml, 0,299 mol) wird zu einer Lösung aus 2-Undecanon in trockenem MeOH (100 ml) bei einer Temperatur von 0 °C zugetropft und für 2 Stunden gerührt. Nachdem das Gemisch mit Wasser (100 ml) und konz. H_2SO_4 (58 ml) versetzt wird, wird es für eine weitere Stunde gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in Diethylether (200 ml) geschüttelt, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel evaporiert. Das gelbe Öl wird in Pentan gelöst und bei -10 °C auskristallisiert. Es werden weiße Kristalle mit einer Ausbeute von 38 % (27,4 g, 0,11 mol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3,97 (s, 2H), 2,66 (t, $^3J = 7,30$ Hz, 2H), 1,31-1,26 (14H), 0,89 (t, $^3J = 6,68$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 202,2; 39,8; 34,2; 31,8; 29,3; 29,2; 23,9; 22,6, 14,0. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrO}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 249,19, gemessen 249. Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrO}$: C 53,02 %, H 8,49 %. Gemessen: C 52,93 %, H 8,46 %.

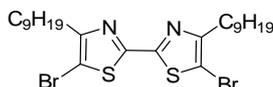
8.3.34. 4,4'-Dinonyl-2,2'-bisthiazol (34)



1-Brom-2-undecanon (**33**) (22,47 mmol, 5,6 g) und Dithiooxamid (11,24 mmol, 1,35 g) werden in EtOH (300 ml) gelöst und unter Rückfluss für 4 Stunden gekocht. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der Kolben in den Kühlschrank gestellt. Die ausgefallenen dunkelgelben Kristalle werden in Acetonitril umkristallisiert und ein flaumartiges weißes Pulver wird in 43%iger 2,03 g, 4,83 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6,05 (s, 2H), 2,83 (t, $^3J=7,65$ Hz, 4H), 1,75 (q, $^3J=7,44$ Hz, 4H), 1,34-1,27 (m, 24H), 0,89 (t, $^3J=7,02$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 160,7; 159,1; 114,8; 31,9; 31,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 29,2; 22,7; 14,1. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2$: $(\text{M}+\text{H})^+$: 420,7, gemessen 420,4.

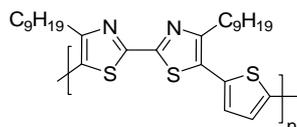
8.3.35. 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol (35)



Zu einer Lösung aus 4,4'-Dinonyl-2,2'-bisthiazol (**34**) (7,37 mmol 3,1 g) in CHCl_3 (50 ml) wird tropfenweise eine Lösung aus Brom (18,42 mmol, 0,95 ml, 2,94 g) in CHCl_3 (5 ml) zugegeben. Das Gemisch wird für 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann mit 5%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, 10%iger NaHCO_3 -Lösung, NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Eine zweifache Umkristallisation bei -12 °C in Acetonitril führt zu einem beigen Feststoff, der nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung (*n*-Hexan) zu einem flaumartigen weißen Feststoff, mit einer Ausbeute von 81 % (3,47 g, 6 mmol), führt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 2,67 (t, $^3J=7,51$ Hz, 4H), 1,64 (m, 4H), 1,25-1,19 (m, 24H), 0,82 (t, $^3J=6,96$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 160,1; 157,7; 107,1; 32,2; 29,8; 29,7; 29,5; 29,6; 29,4; 28,9; 23,0; 14,5. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$: $(\text{M}+\text{H})^+$: 578,51, gemessen 578,2.

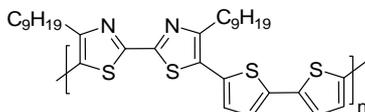
8.3.36. Poly[2,5-thienylen-*alt*-5,5'-(4,4'-dionyl-2,2'-bisthiazol)] (36)



5,5'-Dibrom-4,4'-dionyl-2,2'-bisthiazol (**35**) (0,353 mmol, 204,21 mg) und 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (**24.1**) (0,353 mmol, 145 mg) KF (2,82 mmol, 164 mg) und PdCl₂(PPh₃)₂ (0,028 mmol, 19,8 mg) werden in einem 100 ml Schlenkgefäß vorgelegt, das evakuiert und mit Argon belüftet wird. Zu der Lösung wird trockenes THF (50 ml) zugespritzt. Die Reaktion wird bei 80 °C über Nacht durchgeführt. Das Gemisch wird in CHCl₃ (50 ml) geschüttelt. Die organische Phase wird mit H₂O (50 ml), gesättigter NaEDTA-Lösung (2 × 50 ml), NaCl-Lösung (3 × 50 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Das alternierende Copolymer wird in MeOH ausgefällt. Das Polymer wird mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOH und Chlorbenzol fraktioniert. Das Polymer ist in heißem Chlorbenzol nicht gut löslich. Die Chlorbenzol-Fraktion wird charakterisiert. Das Polymer wird mit einer Ausbeute von 20,5 % (33,6 mg) erhalten.

IR: 3064 (C-H, arom.), 2917, 2848 (C-H, aliph.), 1465, 1402, 1377, 1258, 997, 977, 875, 779, 719, 691, 685. ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): 7,62-7,11 (m), 2,93 (m), 1,78 (m), 1,49 (m), 1,21 (m), 0,83 (m). UV-Vis (THF): λ_{max} = 463 nm, 589 (sh) nm. Emission (THF, λ_{ex} = 480 nm): λ_{max} = 565 nm, 604 (sh) nm. GPC (THF): \bar{M}_n = 3.200 g/mol, \bar{M}_w = 4.200 g/mol, PD = 1,27.

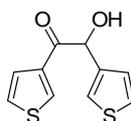
8.3.37. Poly[(2,2'-bithiophen-5,5'-diyl)-alt-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (37)



5,5'-Dibrom-4,4'-dionyl-2,2'-bisthiazol (**35**) (0,327 mmol, 189 mg) und 5,5'-Bis(trimethylstannyll)-2,2'-bithiophen (**24.2**) (0,327 mmol, 161 mg), KF (2,61 mmol, 152 mg) und PdCl₂(PPh₃)₂ (0,026 mmol, 18,34 mg) werden in einem 100 ml Schlenkgefäß vorgelegt, das evakuiert und mit Argon belüftet wird. Zu der Lösung wird trockenes THF (50 ml) gegeben. Die Reaktion wird bei 80 °C über Nacht durchgeführt. Das Gemisch wird in CHCl₃ (50 ml) geschüttelt. Die organische Phase wird mit H₂O (50 ml), gesättigter NaEDTA-Lösung (2 × 50 ml), NaCl-Lösung (3 × 50 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Das alternierende Copolymer wird in MeOH ausgefällt. Das Polymer wird mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit EtOH und Chlorbenzol gewaschen/ fraktioniert. Das Polymer ist in heißem Chlorbenzol nicht gut löslich. Die Chlorbenzol-Fraktion wird charakterisiert. Das Polymer wird mit einer Ausbeute von 23,4 % (44,7 mg) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): 7,62-7,38 (m), 2,91 (m), 1,77 (m), 1,53 (m), 1,20 (m), 0,82 (m). UV-Vis (THF): λ_{max} = 473, 613 (sh) nm. Emission (THF, λ_{ex} = 490 nm): λ_{max} = 612, 573 (sh) nm. GPC (THF): \bar{M}_n = 3.700 g/mol, \bar{M}_w = 4.400 g/mol, PD = 1,16.

8.3.38. 2-Hydroxy-1,2-dithien-3-yl-ethanon [3,3'-Theonin] (38)

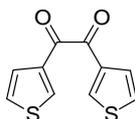


Ein 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Argonleitung, Rückflusskühler und KOH-Trockenrohr wird evakuiert und mit Argon gespült. Anschließend werden Thiophen-3-carbaldehyd (892 mmol, 100g), 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid (44,2 mmol, 11,94g), trockenes Ethanol (250 ml) und Triethylamin (268 mmol, 38 ml)

zusammengegeben, und das Gemisch 2,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung in Eiswasser (1 Liter) gegeben. Der sich dabei bildende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Bei der Kristallisation bilden sich gelbe nadelförmige Kristalle. Die Ausbeute beträgt 74g (68,5 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,05 (m, 1H), 7,51 (dd, $^3J = 5,09$, $^4J = 1,37$ Hz, 1H), 7,32 (m, 1H), 7,29 (m, 2H), 7,00 (dd, $^3J = 4,93$ Hz, $^4J = 1,19$ Hz, 1H), 5,89 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 192,4; 139,9; 138,0; 134,1; 127,3; 127,0; 126,5; 126,3; 124,2; 72,5. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$: $(\text{M}+\text{H})^+$: 240,3, gemessen 224,6.

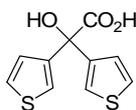
8.3.39. 1,2-Dithien-3-yl-ethan-1,2-dion [Thenil] (39)



In einem 250-ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (97,6, 391 mmol) in Pyridin (164 ml) und H_2O (82 ml) gelöst. Das Gemisch wird auf 60 °C erhitzt. Das 3,3'-Theonin (38) (178 mmol, 40 g) wird hinzugefügt. Danach wird die Temperatur auf 80°C erhöht und das Gemisch für ca. 1 Stunde gerührt. Die Lösung wird mit 10%iger HCl-Lösung (200 ml) versetzt und mit Diethylether (3×200 ml) extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach der Umkristallisation in Isopropanol werden 87 % (156 mmol, 34,57 g) des Produktes erhalten.

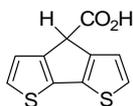
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -Aceton): δ 8,35 (dd, $^3J = 2,96$ Hz, $^4J = 1,02$ Hz, 2H), 7,69 (dd, $^3J = 5,11$ Hz, $^4J = 0,98$ Hz, 2H), 7,38 (m, $^3J = 5,10$ Hz, $^3J = 2,94$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -Aceton): δ 185,7; 137,6; 137,4; 127,5; 126,8. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$: $(\text{M}+\text{H})^+$: 228,28, gemessen 222,6. Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$: C 54,03 %, H 2,72 %, S 28,85 %. Gemessen: C 53,81 %, H 2,76 %, S 28,80 %.

8.3.40. Dithienyl-hydroxy-essigsäure [3,3'-Thenilsäure] (40)



In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird KOH (456 mmol, 25,6 g) in Ethanol (50 ml) und Wasser (50 ml) gelöst. Bei Raumtemperatur wird 3,3'-Thenil (**39**) (135 mmol, 30,1 g) zugegeben. Das Gemisch wird auf ca. 80 °C mittels eines auf etwa 90 °C vorgeheizten Ölbad für ca. 15 min erwärmt, bis die Mischung sich schwarzviolett verfärbt. Anschließend wird der Kolben im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Die Lösung wird durch Zugabe von konz. HCl-Lösung auf pH=1 eingestellt und das Ethanol mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt. Danach wird mit Diethylether (3 × 200 ml) extrahiert. Die organische Phase wird langsam mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung (200 ml) versetzt und die Phasen getrennt; dabei ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Die Na₂CO₃-Phase wird mit Aktivkohle entfärbt und solange mit 10%iger HCl-Lösung versetzt, bis kein Produkt mehr ausfällt. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und in Diethylether gelöst. Die organische Phase wird vom restlichen Wasser getrennt, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und mit Hilfe des Rotationsverdampfers vom Ether befreit. Das Zwischenprodukt (14,2 g, 43,6 %) wird sofort, ohne es spektroskopisch zu untersuchen, in der nächsten Stufe umgesetzt, da es instabil ist.

8.3.41. 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-carbonsäure (41)

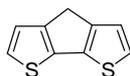


In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wird 3,3'-Thenilsäure (**40**) (59,1 mmol, 14,2 g) eingefüllt. Anschließend wird Benzol (300 ml) zugegeben und auf 4 °C abgekühlt. Unter Rühren wird AlCl₃ (183 mmol, 24,3 g) zugesetzt. Das Gemisch wird unter Rückfluss eine Stunde lang gerührt. Die Suspension wird schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser (20 ml) und 4N HCl-Lösung (60 ml) versetzt (Vorsicht

Wärmeentwicklung!). Das Gemisch wird mit Diethylether (3 × 200 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit Aktivkohle entfärbt, über MgSO₄ getrocknet und abfiltriert. Das Rohprodukt wird aus Diisopropylether umkristallisiert. Es werden 28 % (56 mmol, 3,68 g) eines hellvioletten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-Aceton): δ 7,36 (d, ³J = 5,00, 2H), 7,24 (d, ³J = 4,78 Hz, 2H), 4,73 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, d₆-Aceton): δ 170,7; 149,7; 139,7; 126,9; 125,3; 50,6. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₁₀H₆O₂S₂: (M+H)⁺: 222,28, gemessen 223. Elementaranalyse: berechnet für C₁₀H₆O₂S₂: C 54,03 %, H 2,72 %, S 28,85 %. Gemessen: C 54,10 %, H 2,89 %, S 28,59 %.

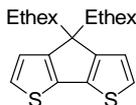
8.3.42. 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (42)



Ein Gemisch aus 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-carboxylsäure (**41**) (3,81 g, 17,16 mmol), destilliertem Chinolin (30 ml) und Cu-Pulver (872,4 mg, 13,72 mmol) wird zusammengegeben und unter Argonatmosphäre für 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Um eine Temperatur von 245 °C zu erreichen, wird ein Metallbad benötigt. Anschließend wird die Suspension auf ein Gemisch aus Eis und 37%iger HCl-Lösung (80 ml) gegossen, mit Diethylether (300 ml) versetzt und abfiltriert. Die organische Phase wird mit 10%iger HCl-Lösung und gesättigter Na₂CO₃-Lösung gewaschen, mit Aktivkohle entfärbt, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit *n*-Hexan aufgereinigt und anschließend werden die weißen Kristalle (100-120 °C, 10⁻³-10⁻⁴ mbar) sublimiert. Die Ausbeute beträgt 52,6 % (9,03 mmol, 1,61g).

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400 MHz): δ 7,14 (d, ³J = 4,86 Hz, 2α-H), 7,05 (d, ³J = 4,86 Hz, 2-βH), 3,48 (s, 2H). ¹³C NMR (C₂D₂Cl₄, 100 MHz): δ 149,7; 138,3; 124,3; 122,8; 31,6. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₉H₆S₂: (M+H)⁺: 177,99, gemessen 178. Elementaranalyse: berechnet für C₉H₆S₂: C 60,63 %, H 3,39 %, S 35,97 %. Gemessen: C 60,65 %, H 3,61 %, S 35,67 %.

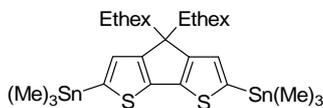
8.3.43. 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (43)



In einem 250 ml Schlenkgefäß werden 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (42) (1,68 mmol, 300 mg), KI (0,03 mmol, 5 mg) und KOH (5,05 mol, 283 mg) vorgelegt. Anschließend wird das Gefäß evakuiert, mit Argon belüftet und mit DMSO versetzt. Dann wird 2-Ethylhexylbromid (3,37 mmol, 650 mg) mittels einer Spritze zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in Wasser (50 ml) gegeben und mit *tert*-Butylether (3 × 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Nach der chromatographischen Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan) des Produktes werden 470 mg (1,16 mmol, 69,7 %) eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 7,02 (d, ³J = 4,87 Hz, 2α-H), 6,84 (m, 2β-H), 1,76 (m, 4H), 0,90-0,76 (m, 18H), 0,66 (t, ³J = 7,07 Hz, 6H), 0,50 (t, ³J = 7,61 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 157,7; 136,7; 124,1; 122,5; 53,3; 43,1; 35,1; 34,2; 28,7; 27,4; 22,9; 14,3; 10,8. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₂₅H₃₈S₂ (M+H)⁺: 402,7, gemessen 402,4.

8.3.44. 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (44)

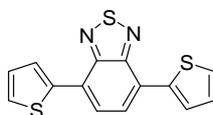


In einem 100-ml Schlenkgefäß wird 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (43) (3,95 mmol, 1,59 g) vorgelegt und in trockenem THF (30 ml) gelöst. Nachdem die Lösung auf -78 °C gekühlt wird, fügt man *n*-BuLi (15,79 mmol, 1,6 M in Hexan, 9,78 ml) tropfenweise hinzu. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei -78 °C und für drei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung erneut auf -78 °C abgekühlt, und Trimethylzinnchlorid (18,95 mmol, 1 M in Hexan, 18,95 ml) tropfenweise zugeben. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur

Aufarbeitung wird das Gemisch in Wasser (50 ml) gegeben und mit *tert*-Butylether (3 × 150 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird in Toluol (5 ml) gelöst und schnell über Celit, das zuvor mit Triethylamin behandelt wurde, filtriert. Dann wird das Lösemittel entfernt und das Produkt im Hochvakuum (1·10⁻³ mbar) bei 80°C über Nacht getrocknet. Die distannylierte Verbindung wird in *n*-Hexan gelöst und nochmals über Celit filtriert. Zuletzt wird das Lösemittel entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2,88 g (94 %, 3,71 mmol) eines braunen, viskosen Öls erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 6,94 (m, 2H), 1,86 (m, 4H), 1,26 (m, 2H), 0,98-0,86 (m, 16H), 0,75 (t, ³J= 6,41 Hz, 6H), 0,60 (t, ³J= 7,31 Hz, 6H), 0,35 (m, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 159,7; 136,2; 130,2; 127,3; 52,2; 43,2; 35,2; 34,5; 28,7; 27,6; 22,8; 14,1; 10,8; -7,8. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₃₁H₅₄S₂Sn₂ (M+H)⁺: 728,31, gemessen 728,9.

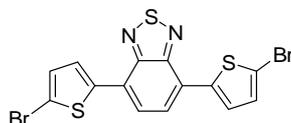
8.3.45. 4,7-Bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (45)



4,7-Dibrombenzothiadiazol (**3**) (17,01 mmol, 5 g), 2-(Tri-*n*-butylstanny)thiophen^[112] (**14**) (37,4 mmol, 13,96 g), KF (136 mmol, 7,91 g) und PdCl₂(PPh₃)₂ (1,36 mmol, 0,955 g) werden in ein 100 ml Schlenkgefäß vorgelegt, evakuiert und argonisiert. Anschließend wird THF (100 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in Chloroform (200 ml) geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der chromatographischen Aufreinigung über Kieselgel (Toluol/*n*-Hexan 1/4 v/v) werden 2,19 g (7,29 mmol, 42,9 %) roter Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 8,03 (dd, ³J= 3,60 Hz, ⁴J= 0,83 Hz, 2H), 7,78 (s, 2H), 7,40 (dd, ³J= 5,07 Hz, ⁴J= 0,87 Hz, 2H), 7,15 (dd, ³J= 3,63 Hz, ³J= 5,06 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 152,8; 139,5; 128,4; 127,9; 127,3; 126,2; 126,1. MS (EI, 70 eV): berechnet für C₁₄H₈N₂S₃: (M+H)⁺: 304,2, gemessen 299,8. Elementaranalyse: berechnet für C₁₄H₈N₂S₃: C 55,97 %, H 2,68 %, N 9,32 %, S 32,02 %. Gemessen: C 56,14 %, H 2,64 %, N 9,07 %, S 31,82 %.

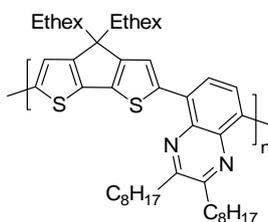
8.3.46. 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (46)



4,7-Bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**45**) (8,21 mmol, 2,5 g) wird unter Argon-Atmosphäre in THF gelöst (50 ml) und auf -78 °C gekühlt. NBS (18,54 mmol, 3,3 g) wird unter Lichtausschluss in THF (20 ml) gelöst und langsam zu der Reaktionsmischung getropft. Die Lösung wird für 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird für 4 Tage bei Raumtemperatur weitergerührt. Die rote Lösung wird in Eiswasser (250 ml) geschüttet und abfiltriert. Der rote Feststoff wird solange mit Ethylacetat gewaschen, bis keine Färbung des Lösemittels mehr zu beobachten ist. Der Rückstand im Filter wird in warmen THF gelöst, filtriert und eingeeengt. Nach der Umkristallisation in Chloroform werden 3,2 g (6,98 mmol, 85 %) roter Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 7,73 (m, 4H), 7,12 (d, $^3J= 4,038$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 152,5; 140,9; 131,1; 127,7; 125,8; 125,4; 115,1. MS (EI, 70 eV): berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$: $(\text{M}+\text{H})^+$: 458,21, gemessen 457,1. Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$: C 36,70 %, H 1,32 %, N 6,11 %, S 20,99 %. Gemessen: C 36,76 %, H 1,51 %, N 6,09 %, S 20,76 %.

8.3.47. Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen)-alt-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (47)

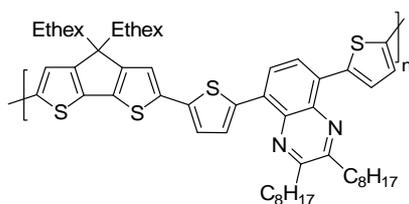


In einem 8 ml Mikrowellenröhrchen werden 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen (**44**) (0,443 mmol, 332,7 mg) und 5,8-Dibrom-2,3-dioctylchinoxalin (**12**) (0,403 mmol, 206 mg) zusammen mit KF (3,22 mmol, 187 mg) und $\text{PdCl}_2(\text{PPH}_3)_2$ (0,032 mmol, 22,62 mg) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Nach

Zugabe von THF (5 ml) wird die Reaktion bei 150 °C für 15 min im Mikrowellen-Reaktor bei einer Leistung von 300 W durchgeführt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in CHCl₃ (50 ml) geschüttet, die organische Phase getrennt und mit H₂O (2 × 50 ml), gesättigter NaEDTA-Lösung (3 × 50 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 × 50 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das alternierende Copolymer wird in MeOH ausgefällt. Das Polymer wird mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit Aceton und Chloroform fraktioniert. Die Ausbeute der dunkelblauen Chloroform-Fraktion beträgt 40 % (134,2 mg, 0,161 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 7,97-7,73 (m), 3,10 (s, Chinoxalin), 2,50 (m), 1,45-1,26 (m, Chinoxalin), 0,95-0,80 (m), 0,61 (m, CPDT). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 157,5 ; 154,9; 141,3; 139,7; 137,2; 130,9; 124,8; 121,4; 53,6; 43,6; 35,3; 35,0; 34,4; 32,0; 29,7; 29,4; 29,3; 28,4; 27,5; 22,8; 22,7; 14,1; 14,0; 10,7. UV-Vis (THF): λ_{max} = 627, 393 (sh), 297 (sh) nm. Emission (THF, λ_{ex} = 650 nm): λ_{max} = 722 nm. GPC (THF): \bar{M}_n = 13.500 g/mol, \bar{M}_w = 20.000 g/mol, PD = 1,44.

8.3.48. Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen)-*alt*-5,8-bis(thien-2-yl)-2,3-dioctylchinoxalin] (48)

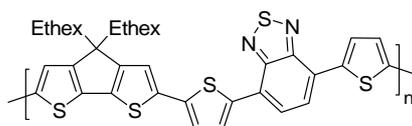


Das Polymer wird entsprechend der Synthesevorschrift im *Kapitel 8.3.47* hergestellt. 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen (**44**) (0,362 mmol, 264 mg), 2,3-Dioctyl-5,8-bis(5-bromthien-2-yl)chinoxalin (**18**) (0,330 mmol, 223 mg), KF (2,64 mmol, 153 mg) und PdCl₂(PPH₃)₂ (0,020 mmol, 18,5 mg) werden zusammengegeben und zur Reaktion gebracht. Das Polymer wird mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit Aceton und Chloroform fraktioniert. Die Ausbeute der dunkelvioletten Chloroform-Fraktion beträgt 77% (229,3 mg, 0,253 mmol).

¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 8,02-7,09 (m), 3,09 (m), 2,10-1,83 (m), 1,49-0,61 (m, CPDT). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 158,3; 155,5; 155,4; 155,3; 140,9; 136,1; 126,7;

125,1; 122,8; 54,1; 43,3; 35,3; 35,2; 34,3; 32,0; 29,8; 29,7; 29,5; 28,6; 28,0; 27,5; 22,8; 22,7; 14,1; 10,7. UV-Vis (THF): λ_{\max} = 562, 282 (sh) nm. Emission (THF, λ_{ex} = 580 nm): λ_{\max} = 673 nm. GPC (THF): \overline{M}_n = 5.400 g/mol, \overline{M}_w = 8.300 g/mol, PD = 1,53.

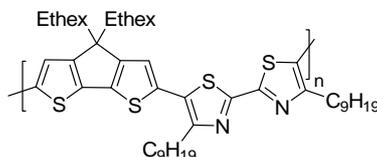
8.3.49. Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithien-*alt*-4,7-bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol] (49)



In einem 8-ml Mikrowellenröhrchen werden 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**44**) (0,384 mmol, 280 mg) und 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**46**) (0,35 mmol, 160 mg) zusammen mit KF (2,8 mmol, 162 mg) und PdCl₂(PPH₃)₂ (19,63 mg, 0,0028 mmol) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Nach Zugabe von THF (5 ml) wird die Reaktion bei 150 °C für 15 min im Mikrowellen-Reaktor bei einer Leistung von 300 W durchgeführt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in CHCl₃ geschüttet, die organische Phase getrennt und mit H₂O, gesättigter NaEDTA-Lösung (3 × 50 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 × 50 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das alternierende Copolymer wird in MeOH ausgefällt. Das Polymer wird mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktion mit Aceton und Chloroform fraktioniert. Die Ausbeute der dunkelblauen Chloroform-Fraktion beträgt 60 % (149 mg, 0,213 mmol).

¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 7,98-6,89 (m), 1,84 (s), 0,98 (m), 0,71-0,62 (m). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 10,7; 14,1; 22,9; 27,5; 28,7; 34,3; 35,4; 43,3; 53,8; 128,4; 136,3; 136,4; 136,8; 152,5. UV-Vis (THF): λ_{\max} = 616, 438 (sh), 271 (sh) nm. Emission (THF, λ_{ex} = 620 nm): λ_{\max} = 749 nm. GPC (THF): \overline{M}_n = 13.200 g/mol, \overline{M}_w = 20.000 g/mol, PD = 1,50.

8.3.50. Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen)-alt-5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)] (50)



In einem 8 ml-Mikrowellenröhrchen werden 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**44**) (0,110 mmol, 80 mg), 5,5'-Dibrom-4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol (**35**) (0,105 mmol, 60,47 mg) und Pd(PPh₃)₄ (0,008 mmol, 9,66 mg) vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Nach Zugabe von DMF (2 ml)/ Toluol (2 ml), wird die Reaktion bei 90 °C für 3 Tage lang gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in CHCl₃ (50 ml) geschüttelt, die organische Phase getrennt und mit H₂O (3 × 50 ml), gesättigter NaEDTA-Lösung (2 × 50 ml), gesättigter NaCl-Lösung (2 × 50 ml) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das alternierende Copolymer wird in kaltem MeOH ausgefällt, abdekantiert und nochmals in kaltem EtOH ausgefällt. Das dunkelrote Polymer, das gummiartig ist, wird in 74,5%iger (0,078 mmol, 64 mg) Ausbeute hergestellt.

IR: 3059 (C-H, arom.), 2953, 2919, 2851 (C-H, aliph.), 1456, 1405, 1376, 1179, 831, 719. ¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): 7,01 (s, CPDT), 2,88 (m, Bisthiazol), 1,84-1,74 (m), 1,20-1,17 (m), Bisthiazol), 0,95-0,80 (m), 0,68-0,59 (m). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ 158,2; 154, 137,9; 128,5; 128,4; 122,7; 122,5; 54,3; 43,3; 35,3; 34,4; 31,9; 29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 28,7; 28,6; 27,5; 22,8; 22,7; 14,1; 14,0; 11,5. UV-Vis (THF): λ_{max} = 482 nm, 337 (sh), 282 (sh) nm. Emission (THF, λ_{ex} = 530 nm): λ_{max} = 621 nm. GPC (THF): \bar{M}_n = 4.500 g/mol, \bar{M}_w = 9.300 g/mol, PD = 2,05.

9. Anhang

9.1. Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn **Prof. Dr. U. Scherf** für die finanzielle und die fachliche Unterstützung. Besonders möchte ich mich dafür bedanken, dass mir neben der wissenschaftlichen Freiheit auch viele Möglichkeiten geboten wurden, mich persönlich weiter zu entwickeln.

Herrn **Prof. Dr. D. Neher** und seinem Mitarbeiter Herrn **X.-H. Yang** (Institut für Physik, Physik weicher Materie, Universität zu Potsdam) danke ich für die OLED- und OFET-Messungen.

Herrn **Prof. Dr. K. Meerholz** (Lehrstuhl Physikalische Chemie, Universität zu Köln) und Herrn **Prof. Dr. A. J. Moulé** (jetzt: Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Davis) danke ich für die OPV-Messungen.

Herrn **Dr. H. Hoppe** und seinen Mitarbeitern (Institut für Physik, Universität zu Illmenau) danke ich ebenfalls für OPV-Messungen.

Herrn **Dr. C. Brabec** und seinen Mitarbeitern (Konarka, Österreich) danke ich für OPV- und CV-Messungen.

Ich danke Frau **Prof. Dr. E. Holder** für die Unterstützung bei der Veröffentlichung unserer Forschungsergebnisse.

Frau **I. Polanz** und Frau **M. Dausend** danke ich für die Messungen von unzähligen NMR- und Masse-Spektren.

Frau **A. Helfer**, Frau **H. Li** und Frau **S. Adamczyk** danke ich für die zahlreichen DSC-, TG- und AFM-Aufnahmen.

Herrn **Dr. M. Forster** sei herzlich gedankt für die Vorkorrektur dieser Arbeit. Trotz großer Bemühungen konnte ich seinen „Bayerischen Humor“ nach drei Jahren immer noch nicht

verstehen, nichtsdestotrotz war er, was fachliche Kompetenz anbetrifft, immer eine gute Anlaufstelle.

Herrn **Dr. T. Farrell**, Herrn **Dr. B. Nehls**, Herrn **F. Galbrecht**, Herrn **T. Bünnagel**, Herrn **E. Preis**, Herrn **Dr. B. Souharce** und Herrn **Dr. A. Bilge** danke ich für die herzliche Aufnahme und Integration in die Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. U. Scherf.

Ich möchte mich bei Herrn **Dr. T. Farrell** für den guten Input zu diversen Problemlösungen, sowie für einige Reinigungsaktionen bedanken.

Bei Herrn **F. Galbrecht** möchte ich mich für die Bereitstellung der Fluoren-Monomere bedanken, mit denen ich einige interessante Copolymere herstellen konnte.

Herrn **T. Bünnagel**, Herrn **C. Kudla** und Herrn **N. Koenen** möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft, vor allem in diversen Computerfragen, danken. Ebenso, dass ich jederzeit mit den alltäglichen Problemen zu Ihnen kommen konnte.

Bei Herrn **Dr. B. Souharce** und bei Herrn **Dr. A. Bilge** möchte ich mich für die lustigen Abende, wie z. B. in Düsseldorf, bedanken und dass Sie immer hinter mir standen, auch wenn ich nicht immer die augenscheinlich perfekte Entscheidung traf.

Herrn **Dr. A. Bilge**, meinem „Bruder“, möchte ich für die zahlreichen Male danken, in denen er mir geholfen hat, aus ungewöhnlichen Situationen unbeschadet wieder rauszukommen.

Herrn **E. Preis** danke ich für die Ratschläge theoretischer und praktischer Natur im Labor. Außerdem konnte ich durch ihn einen Einblick in die „Schwarze Szene“ bekommen.

Meinen Ex-Bürokollegen Herrn **Dr. G. Tu**, Herrn **Dr. D. Gao** und Herrn **Dr. S. Qui** möchte ich für die unbeschwerte Zeit im Büro danken, obwohl es manchmal Hürden zwischen der griechischen und chinesischen Kultur zu überwinden galt.

Meiner ehemaligen Labor- und Bürokollegin Frau **A. Gutacker** danke ich für ihre herzliche Art, die für eine sehr nette Arbeitsatmosphäre sorgte. Ebenso für die Köstlichkeiten, die sie immer wieder mitbrachte.

Der liebevollen Frau **B. Enz** danke ich für ihre stetig gute Laune und ihre Offenherzigkeit.

Ich danke den ehemaligen Bürokollegen Herr **S. Yilmaz** und Herrn **Dr. V. Bonifácio** für die angenehme Atmosphäre im Büro. Außerdem möchte ich hinzufügen das Herr **S. Yilmaz** in die Kategorie „Multitasking-fähiger Männer“ gehört, da ich noch nie eine Person kennengelernt habe, die gleichzeitig soviel telefonieren und chromatographieren kann.

Frau **A. Stoll** und Frau **A. Gutacker** möchte ich für die Vorkorrektur dieser Arbeit herzlich danken.

Meine lieben Schwester **Anastasia Tsami** danke ich für die ununterbrochene Unterstützung und Geduld während meiner Doktorarbeit. Ebenso für die vielen Male, bei denen wir uns kaputtgelacht haben.

Meinen geliebten Partner Herrn **Dr. Niels Schulte** möchte ich dafür danken, dass er immer an mich glaubt und unendlich viel Geduld mit mir hat. Ohne seine Bekanntschaft hätte mir was „ganz Besonderes“ in meinem Leben gefehlt.

Zuletzt möchte ich meinem Vater **Ioannis Tsamis** für jegliche Unterstützung danken, die mir es erst überhaupt ermöglicht hat, diesen Weg überhaupt gehen zu können.

9.2. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

9.2.1. Allgemein

AFM	Atomic Force Microscopy
CVD	Chemical Vapour Deposition
CV	Cyclovoltagram
CCD	Charge Coupled Device Fiber Spectrometer
DP	Degree of Polymerization
EA	Elementaranalyse
EL	Elektrolumineszenz
EQE	Externe Quantenausbeute
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HT-HT	head-to-tail - head-to-tail
HTL	Hole Transport Layer
IR	Infrarotspektroskopie
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Lichtemittierende Dioden
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NHE	Normal Hydrogen Electrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OFET	Organische Feldeffekttransistor
OLED	Organische lichtemittierende Diode
PD	Polydispersität
PL	Photolumineszenz
PLED	Polymere lichtemittierende Diode
TT-HH	tail-to-tail - head-to-tail
UV/Vis	Ultraviolett/Visible

9.2.2. Verbindungen

APFO-Green	Fluoren/Dithienyl(thienopyrazin)-Copolymer
CPDT	4,4-Dialkyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophene
CuPC	Kupferphtalocyanin
DBT	Dithienylbenzothiadiazol
DCDDC	3-(Dicyanomethylen)-5,5-dimethyl-1-(4-dimethylamino-styryl)-cyclohexen
DMO-PPV	Poly(2,5-dimethoxy-1,4-phenylenvinylen)
DPP	6,13-Diphenylpentacen
EHCz	<i>N</i> -(2-ethylhexyl)carbazol
F8BT	Poly(9,9'-di- <i>n</i> -octylfluoren- <i>co</i> -benzothiadiazol)
FT	Fluoren/Thiophen-Copolymer
FTT	Fluoren/Bithiophen-Copolymer
FTTT	Fluoren/Terthiophen-Copolymer
ITO	Indium Tinn Oxide
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylen]
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenvinylen]
P2	Ethynylthiophen/Thienopyrazin-Copolymer
P3AT	Poly(3-alkylthiophen)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
P3OF	Poly(3-octylfuran)
P3OT	Poly(3-octylthiophen)
PA	Polyacetylen
PABO	Poly(alkylbisoxazol)
PABTz	Poly(alkylbisthiazole)
PCBM	1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl[6,6]C ₆₁
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen- <i>alt</i> -4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)]
PCPDTTBT	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-bis(thien-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol]
PCBDTBTz	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)]
PCPDTQ	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)]

PCPDTTQ	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta-[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -5,8-bis(thien-2-yl)-2,3-dioctyl-chinoxalin]
PCzDBT20	Carbazol/Bisthienylbenzothiadiazol-Copolymer
PE	Polyethylen
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen) poly(styrolsulfonat)
PF	Polyfluoren
PFDTBT	Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol)]
PFO	Poly(9,9'-di- <i>n</i> -octylfluoren-2,7-diyl)
PFO-NSeD	Fluoren/Naphtoselenadiazol-Copolymer
PFT2	Poly[(9,9'-di- <i>n</i> -octylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -bithiophen]
PHBTz	Poly[5,5'-(4,4'-dihexyl-2,2'-bisthiazol)]
PNBTz	Poly[5,5'-(4,4'-dinonyl-2,2'-bisthiazol)]
PP	Polypropylen
PPE	Poly(phenylen-ethynylen)
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPy	Polypyrrol
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
PQx	Polychinoxalin
PS	Polystyrol
PT	Polythiophen
PTAA	Polytriarylamin
PTPTB	Bisthienylpyrrol/Benzothiadiazol-Copolymer
PTz	Polythiazol
QXF	Fluoren/Perylen-Copolymer
TFB	Poly(9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren-2,7-diyl)- <i>alt</i> -[1,4-phenylen-(4- <i>sec</i> -butylphenylimino)-1,4-phenylen]
TPP	Tetraphenylporphyrin

9.3. Publikationen zu dieser Arbeit

1. **Tsami**, X. Yang, F. Galbrecht, T. Farrell, H. Li, S. Adamczyk, R. Heiderhoff, L. J. Balk, D. Neher, E. Holder, „*Statistical Fluorene Copolymers with On-Chain Quinoxaline Acceptor Units*”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2007**, *45*, 4773.
2. M. Arif, S. Guha, **A. Tsami**, U. Scherf; „*Probing electronic excitations on organic light-emitting diodes via Raman scattering*”, Applied Physics Letters **2007**, *90*, 252105.
3. **Tsami**, T. W. Bünnagel, T. Farrell, M. Scharber, S. A. Choulis, C. J. Brabec, U. Scherf, „*Alternating quinoxaline/oligothiophene copolymers - synthesis and unexpected absorption properties*”, Journal of Materials Chemistry **2007**, *17*, 1353.
4. S. Kaufmann, T. Stöferle, N. Moll, R.F. Mahrt, U. Scherf, **A. Tsami**, D. V. Talapin, C. B. Murray, „*Resonant energy transfer within a colloidal nanocrystal polymer host system*”, Applied Physics Letters **2007**, *90*, 071108.
5. J. Moule, A. Tsami, T. W. Bünnagel, M. Forster, N. M. Kronenberg, M. Scharber, M. Koppe, M. Morana, C. J. Brabec, K. Meerholz, U. Scherf, „*Two novel cyclopentadithiophene-based alternating copolymers as potential donor components for high-efficiency bulk-heterojunction-type solar cells*”, Chemistry of Materials **2008**, *20*, 4045.

Literaturverzeichnis

- [1] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkenhäuser Verlag, **1993**.
- [2] R. Zentel, *Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1437.
- [3] H. Finkelmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 840.
- [4] J. C. Wheeler, W. A. Woods, M. J. Cox, R. W. Cantrell, F. H. Watkins, R. F. Edlich, *J. Long Term Eff. Med. Impl.* **1996**, *6*, 207.
- [5] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [8] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474.
- [9] R. Friend, R. Gymer, A. Holmes, J. Burroughes, R. Marks, C. Taliani, D. Bradley, D. Dos Santos, J. Bredas, M. Logdlund, W. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121.
- [10] D. McQuade, A. Pullen, T. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- [11] C. Brabec, N. Sariciftci, J. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15.
- [12] J. Halls, A. Arias, J. MacKenzie, W. Wu, M. Inbasekaran, E. Woo, R. Friend, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 498.
- [13] H. Hoppe, N. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924.
- [14] C. Dimitrakopoulos, P. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
- [15] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- [16] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741.
- [17] C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, V. Wittwer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 920.
- [18] V. Kozlov, S. Forrest, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1999**, *4*, 203.
- [19] U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, R. Mahrt, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2001**, *5*, 143.
- [20] N. Tessler, G. Denton, R. Friend, *Nature* **1996**, *382*, 695.
- [21] (a) G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, D. Braun, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, T. H. J. Venhuizen, H. Wynberg, W. t. Hoeve, K. J. Spoelstra, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 934. (b) F. Wudl, P. M. Allemand, G. Srdanov, Z. Ni, D. McBranch, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455. (c) Y.

- Xia, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 293. (d) D. A. Holiday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 931. (e) D. Braun, E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, *Synth. Met.* **1994**, *66*, 75. (f) H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 42.
- [22] M. Leclerc, *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* **2001**, *39*, 2867.
- [23] S. R. Forrest, *Organic Electronics* **2003**, *4*, 45.
- [24] (a) D. Braun, J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982. (b) D. Braun, J. Heeger, H. Kroemer, *J. Electron. Mater.* **1991**, *20*, 945.
- [25] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656.
- [26] (a) P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. C. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature* **1992**, *356*, 47. (b) A. Kraft, P. L. Burn, A. B. Holmes, D. C. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2179.
- [27] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416.
- [28] R. E. Gill, G. G. Malliaris, J. Wildemann, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 132.
- [29] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. O. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629.
- [30] E. Lim, B.-J. Jung, H.-K. Shim, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4288.
- [31] F. Zhu, K. Zhang, E. Guenther, C. S. Jin, *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 314.
- [32] R. H. Friend, N. C. Greenham, *Handbook of Conducting Polymers* (Eds.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, **1998**, p. 823.
- [33] N. C. Greenham, R. H. Friend, D.D.C. Bradley, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 491.
- [34] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **2002**, *385*, 113.
- [35] K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533.
- [36] F. Würthner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1069.
- [37] F. Staiß, *Photovoltaik* (Eds.: F. Pfisterer, W. Knaupp, H. Böhnisch, D. Stellbogen), Vieweg, **1995**, p. 10.
- [38] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474.
- [39] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Elklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press: San Diego, CA, 1996.
- [40] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.
- [41] J. M. Nunzi, *C. R. Physique* **2002**, *3*, 523.
- [42] P. B. Miranda, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 81201.

- [43] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 85205.
- [44] C. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzatti, J. C. Hummelen, S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 232.
- [45] A. Mozer, S. Sariciftci, *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 586.
- [46] A. Heeger, D. Moses. *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*; World Scientific: Singapore 1997.
- [47] L. Smilowitz, A.J. Heeger, and F. Wudl: Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **1992**, *258*, 1474.
- [48] P. Peumans and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126.
- [49] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3013.
- [50] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 132.
- [51] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129.
- [52] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [53] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *App. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841.
- [54] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789.
- [55] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **1998**, *395*, 257.
- [56] C. J. Brabec, F. Padinger, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 6866.
- [57] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, S. Spiekermann, N. Vlachopoulos, F. Kienberger, H. Schindler, N. S. Sariciftci, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1549.
- [58] C. Brabec, C. Winder, N. Sariciftci, J. Hummelen, A. Dhanabalan, P. van Hal, R. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709.
- [59] A. Dhanabalan, J. van Duren, P. van Hal, J. van Dongen, R. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 255.
- [60] A. Dhanabalan, P. van Hal, J. van Duren, J. van Dongen, R. Janssen, *Synthetic Met.* **2001**, *119*, 169.
- [61] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- [62] A. Charas, J. Morgado, J. Martinho, L. Alcacer, S. Lim, R. Friend, F. Cacialli, *Polymer* **2003**, *44*, 1843.
- [63] M. Svensson, F. L. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988.

- [64] F. Zhang, E. Perzon, X. Wang, W. Mammo, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 745.
- [65] F. Zhang, E. Perzon, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *18*, 2169.
- [66] R. Ashraf, M. Shahid, E. Klemm, M. Al-Ibrahim, S. Sensfuss, *Macromol. Rapid. Comm.* **2006**, *27*, 1454.
- [67] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
- [68] K. Yoshino, S. Nakajima, D. H. Park, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys. 2* **1988**, *27*, L716.
- [69] C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077.
- [70] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C. J. Brabec, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2175.
- [71] M. Wienk, J. Kroon, W. Verhees, J. Knol, J. Hummelen, P. van Hal, R. Janssen, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 3371.
- [72] J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 6878.
- [73] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884.
- [74] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, T. Fromherz, *Thin Solid Films* **2002**, *403*, 368.
- [75] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609.
- [76] X. Wang, E. Perzon, F. Oswald, F. Langa, S. Admassie, M. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1665.
- [77] X. J. Wang, E. Perzon, J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. L. Zhang, F. Langa, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5081.
- [78] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350.
- [79] C. Zhou, W. Wang, K. Lin, Z. Chen, Y. Lai, *Polymer* **2004**, *45*, 2271.
- [80] U. Anton, C. Göltner, K. Müllen, *Chem. Ber.-Recl.* **1992**, *125*, 2325.
- [81] B. Sankaran, M. Alexander, L. Tan, *Synthetic Met.* **2001**, *123*, 425.
- [82] S. Tasch, W. Graupner, G. Leising, L. Pu, M. Wagner, R. Grubbs, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 903.
- [83] N. Miyaura, *Cross-Coupling- Reactions*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **2002**.
- [84] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [85] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.

- [86] F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [87] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504.
- [88] T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803.
- [89] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676.
- [90] G. Molander, T. Ito, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 393.
- [91] D. Crich, S. Sun, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4506.
- [92] J. Marshall, B. Johns, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7885.
- [93] J. Soderquist, J. de Pomar, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3537.
- [94] D. Matteson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1859.
- [95] N. Miyaura, T. Ishiyama, M. Ishikawa, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6369.
- [96] V. Farina, *Organometallic Chemistry II, Vol. 12*, (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson) Pergamon, Oxford, Kap. 3.4, **1995**.
- [97] D. Azarian, S. Dua, C. Eaborn, D. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, C55.
- [98] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, 301.
- [99] M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, 1423.
- [100] M. Kosugi, K. Fugami, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 50.
- [101] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. K. Scott, *Organic Reactions, Vol. 50*, New York, **1997**.
- [102] P. Espinet, A. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 4704.
- [103] M. Semmelhack, P. Helquist, L. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. Ryono, J. Smith, R. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6460.
- [104] P. W. Jolly, W. G. G. *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press Inc., London, **1974**.
- [105] F. Ullmann, Bielecki, *Chem. Ber.* **1901**, *17*, 1153.
- [106] T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota, *Chem. Lett.* **1988**, 153.
- [107] T. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53.
- [108] T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *17*, 1153.
- [109] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223.
- [110] T. Tsou, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7547.
- [111] S. Chang, Y. Yang, Q. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2081.
- [112] M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4089.
- [113] P. Chen, G. Yang, T. Liu, T. Li, M. Wang, W. Huang, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 473.

- [114] K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices. Synthesis, Properties, and Applications.*, Eds.; WILEY-VCH: Weinheim, **2006**.
- [115] M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D., C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* **2000**, *405*, 661.
- [116] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H. G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671.
- [117] P. Herguth, J. X., M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6094.
- [118] S. P. C. Lui, H. S. O.; Ng, S. C. J., *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4792.
- [119] P. Sonar, J. Y. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, M. Surin, R. Lazzaroni, P. Leclere, S. Tierney, M. Heeney, I. McCulloch, *Macromolecules* **2004**, *37*, 709.
- [120] A. P. Kulkarni, Y. Zhu, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1553.
- [121] C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, Grimsdale, K. A. C. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *125*, 437.
- [122] M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. S. Wu, L. Wujkowski, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2000**, *11*, 111.
- [123] J. Luo, J. Peng, Y. Cao, Q. Hou, *Appl Phys. Lett.* **2005**, 261103/1.
- [124] W.-C. L. Wu, C.-L.; Chen, W.-C., *Polymer* **2006**, *47*, 527.
- [125] C.-T. Chien, Y. Wie, J.-S. Lin, M. V. R. K. Moturu,; W.-S. Chao, Y.-T. Tao, C.-H. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10992.
- [126] W.-C. Wu, W.-Y. Lee, W.-C. Chen, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1131.
- [127] S.-H. K. Jung, D. Y.; Cho, H.-N.; Suh, D. H. J, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1189.
- [128] S. H. Jung, D. H. Suh, H. N. Cho, *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 251.
- [129] F. Laquai, G. Wegner, C. Im, A. Busing, S. Heun, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*.
- [130] F. Galbrecht, X. H. Yang, B. S. Nehls, D. Neher, T. Farrell, U. Scherf, *Chem. Commun.* **2005**, 2378.
- [131] J. Jiang, C. Jiang, W. Yang, H. Zhen, F. Huang, Y. Cao, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4072.
- [132] S. M. King, H. A. Al-Attar, R. J. Evans, A. Congreve, A. Beeby, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1043.
- [133] Q. Hou, Y. Zhang, F. Li, J. Peng, Y. Cao, *Organometallics* **2005**, *24*, 4509.
- [134] Y. C. Tseng, M. Tzolov, E. H. Sargent, P. W. Cyr, M. A. Hines, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3446.
- [135] C.-H. Chou, H.-S. Wang, K.-H. Wei, J. Y. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 909.

- [136] H. G. Nothofer, Dissertation, Flüssigkristalline Polyfluorene, Universität Potsdam **2001**.
- [137] J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Cao, *Macromolecules* **2004**, 37, 1211.
- [138] M. Edelmann, J. Raimundo, N. Utesch, F. Diederich, C. Boudon, J. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta.* **2002**, 85, 2195.
- [139] F. Mancilha, B. Neto, A. Lopes, P. Moreira, F. Quina, R. Goncalves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924.
- [140] L. Kinder, J. Kanicki, P. Petroff, *Synthetic Metals* **2004**, 146, 181.
- [141] J. N. Demasa and G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
- [142] C. Chi, C. Im, W. G., *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 024907.
- [143] E. J. W. List, R.; Scanducci de Freitas, P.; Scherf, U., *Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, 734, 231.
- [144] E. J. W. List, R.; Scanducci de Freitas, P.; Scherf, U., *Adv. Mater.* **2002**, 14, 374.
- [145] T. Förster, *Ann. D. Phys.* **1947**, 2, 55.
- [146] M. Klessinger, J. Michel, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**.
- [147] J.-S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 023506.
- [148] M. T. Bernius, M. Inbasakeran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1737.
- [149] T. Virgili, D. Lidzey, D. Bradley, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 58.
- [150] X. Tao, S. Miyata, H. Sasabe, G. Zhang, T. Wada, M. Jiang, *J. Appl. Phys.* **2001**, 78, 279.
- [151] L. Picciolo, H. Murata, Z. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2378
- [152] J. Huang, Y. Xu, Q. Hou, W. Yang, M. Yuan, *Macromol. Rapid Comm.* **2002**, 23, 709.
- [153] Y.-H. Niu, J. Hung, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 807.
- [154] D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9073.
- [155] J. T. Pinhey, E. G. Roche, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 2415.
- [156] P. Chaloner, S. Gunatunga, P. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1597.
- [157] T. Okamoto, T. Kakinami, H. Fujimoto, S. Kajigaeshi, *B. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2566.
- [158] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E* **2001**, 63, 031801.
- [159] R.-H. Lee, K.-T. Lin, C.-Y. Huang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 330.
- [160] M. Sonntag, P. Strohriegel, *Chem. Mater.* **2004**, 23, 4736.

- [161] U. Asawapirom, R. Güntner, M. Forster, T. Farrell and U. Scherf, *Synthesis* **2002**, 1136.
- [162] Unter dem Begriff der *Degradation* wird die alterungsbedingte Änderung der Parameter von HalbleiterBauelementen verstanden; in diesem Fall der Rückgang des Wirkungsgrades von Solarzellen im Laufe ihres Lebens.
- [163] M. Deußen und H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 76.
- [164] C. Krellner, S. Haas, C. Goldmann, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 115203.
- [165] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*; M. Dekker: New York, **1986**; Vol. I and II.
- [166] H. Kuzmany, M. Moring, S. Roth, Eds. *Electronic Properties of Conjugated Polymers*; Springer: Berlin, **1987**.
- [167] W. Salaneck, D. T. Clarck, E. J. Sammuelsen, *Science and Applications of Conducting Polymers*; A. Hilger: Bristol, **1991**.
- [168] M. Aldissi, *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*; Kluwer Academic: Dordrecht, **1993**.
- [169] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 9.
- [170] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1497, 1503.
- [171] G. Tourillon, F. J. Garnier, *Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 173.
- [172] T. Yamamoto, A. Morita, T. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.-H. Zhou, Y. Nakamara, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, 25, 1214.
- [173] K. K. Kanazawa, F. A. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Robalt, G. B. Sreet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 854.
- [174] T. Yamamoto, Z.-H. Zhou, I. Ando, M. Kikuchi, *Makrom. Chem., Rapid. Commun.* **1993**, 14, 833.
- [175] T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233.
- R. M- Souto Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, F. Wudl, *Macromolecules* **1990**, 23, 1268.
- [176] R. D. McCoullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4910.
- [177] J. I. Nanos, J. W. Kampf, M. D. Curtis, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2232.
- [178] O. Inganäs, *Polym. Sci.* **1994**, 2, 189.
- [179] C. Roux, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 620.
- [180] H. Mao, B. Xu, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1993**, 26, 1163.
- [181] C. A. Sandstedt, R. D. Rieke, C. Eckhardt, *J. Chem. Mater.* **1995**, 7, 1057.

- [182] K. Faid, R. Cloutier, M. Leclerc, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4457.
- [183] J. Cao, M. D. Curtis, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4224.
- [184] J. Cao, M. D. Curtis, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4224.
- [185] M. W. Bryant, R. A. J. Smith, L. Wong, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 2529.
- [186] J. Lee, M. Curtis, J. Kampf, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2136.
- [187] M. Curtis, J. Nanos, K. Kossen, *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.* **1995**, 209, 18.
- [188] (a) R. D. McCoullough, S. Tristram-Nagle, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4910. (b) C. A. Sandstedt, R. D. Rieke, C. Eckhardt, *J. Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1057.
- [189] R. D. McCoullough, P. C. Ewbank. In *Handbook of Conducting Polymers*; T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds Eds.; Marcel Dekker. New York, **1998**, 243.
- [190] J. K. Politis, F. B. Somoza, J. W. Kampf, M. D. Curtis, L. Gonzalez Ronda, D. C. Martin, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2274.
- [191] L. Gonzalez Ronda, D. C. Martin, J. I. Nanos, J. K. Politis, M. D. Curtis, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4558.
- [192] J. K. Politis, J. C. Nemes, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2537.
- [193] U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, L. Kloppenburg, D. Jones, K. D. Shimizu, J. B. Claridge, H.-C. zur Loye, G. Lieser, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1416. (b) C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8655.
- [194] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120-1-3.
- [195] A. Zen, D. Neher, K. Silmy, A. Holländer, U. Asawapiron, U. Scherf, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3721.
- [196] H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741.
- [197] U. Asawapiron, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 746.
- [198] P. Coppo, M. L. Turner, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1123.
- [199] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. G. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2931.
- [200] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. Z. Bazan, *Nature Materials* **2007**, *6*, 497.
- [201] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719.
- [202] G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Fontana, G. Pagani, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1938.

- [203] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.
- [204] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *16*, 2884.
- [205] C. Melzer, E. J. Koop, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 865.
- [206] D. Chirvase, J. Parisi, C. Hummelen, V. Dyakonov, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1317.
- [207] K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11715.
- [208] A. J. Boydston, Y. Yin, B. L. Pagenkopf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3724.
- [209] G. Yu, S. Yin, Y. Q. Liu, J. Chen, X. Xu, X. Sun, D. Ma, X. Zhan, Q. Peng, Z. G. Shuai, B. Z. Tang, D. B. Zhu, W. Fang and Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6335.
- [210] B. Mi, Y. Dong, Z. Li, J. W. Y. Lam, M. Häubler, H. H. Y. Sung, H. Sing Kwok, Y. Dong, I. D. Williams, Y. Liu, Y. Luo, Z. Shuai, D. Zhuc, B. Zhong Tang, *Chem. Commun.* **2005**, 3583.
- [211] F. Wang, J. Luo, K. Yang, J. Chen, F. Huang, Y. Cao, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2253.
- [212] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, *Chem. Eur J.* **2000**, *6*, 1683.
- [213] L. Romaner, A. Pogantsch, P. Scandiucci de Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 597.