

**NEUARTIGE, KONJUGIERTE
LEITERPOLYMERE
UND
DONOR-AKZEPTOR-COPOLYMERE**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von
Kim-Julia Kass
geb. in Wermelskirchen, Deutschland

Wuppertal 2017/2018

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20181105-092432-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20181105-092432-0>]

*Meiner Familie
und meinem Mann Marco*

“There is nothing as practical as a good theory”

Kurt T. Lewin

*“And in the naked light I saw
ten thousand people, maybe more
people talking without speaking
people hearing without listening
people writing songs that voices never share
and no one dared, disturb the sound of silence”*

Paul Simon

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2012 bis August 2016 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. Ullrich Scherf* angefertigt.

1. Gutachter: *Prof. Dr. Ullrich Scherf (Bergische Universität Wuppertal)*
2. Gutachter: *Prof. Dr. Anna Köhler (Universität Bayreuth)*
3. Gutachter: *Prof. Dr. Michael W. Tausch (Bergische Universität Wuppertal)*

Dissertation eingereicht am: 28.11.2017

Mündliche Prüfung am: 02.10.2018

Abstract

Fully conjugated ladder polymers like ladder poly(*para*-phenylene)s (**LPPPs**) exhibit extraordinary optical features due to their rigid and planar structure. For example, they show very well resolved optical spectra and extremely small Stokes shifts around four nanometers as well as very steep absorption and emission edges.

In the first part of this work, the incorporation of the pentacyclic donor–acceptor (D-A) building block dithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazole (DTPBT) into a rigid ladder polymer backbone is reported. DTPBT consists of two outer thiophenes (D) that are covalently linked to the central benzothiadiazole core (A) by a nitrogen bridge. The D-A ladder polymers were synthesized according to the multistep process developed for the synthesis of **LPPPs** by Scherf and Müllen, including the formation of an open-chain polyketone precursor in a Suzuki-type polycondensation reaction as well as the polymer-analogous reduction of the keto functionalities by lithium aluminum hydride or methyllithium and a final Friedel-Crafts-type cyclization reaction to afford the ladderized structures. The resulting D-A ladder polymers show optical properties typical for rigid ladder polymers, but exhibit an increased Stokes shift if compared the non-polar **Me-LPPP**. This behavior can be attributed to a charge transfer processes during excitation, leading to an increased bathochromic shift of the fluorescence maximum with increasing solvent polarity, named as positive solvatochromism.

In the second part of this work, the synthesis and characterization of ladder-type, 2,7-linked poly(*para*-phenylene pyrenylene)s and poly(*para*-phenylene tetrahydropyrenylene)s by following the **LPPP** synthetic strategy are reported. According to Müllen and coworkers, 2,7-linked oligo- and poly(pyrenylene)s without ladder structure show nearly unchanged absorption energies with increasing number of pyrenylene units due to the electronic decoupling of the pyrenylene units. Incorporation of 2,7-linked pyrene into the ladder polymer backbone results – as well as for the tetrahydropyrene-based materials – in a distinct bathochromic shift in the absorption and emission spectra in comparison to the open chain, twisted precursors, thus proving the electronic interaction between pyrenylene and phenylene units, resulting in the delocalization of π -electrons along the polymer backbone. The pyrene- and tetrahydropyrene-based ladder polymers show similar, very steep absorption edges like **LPPPs**, with a preservation of the electronic signature of pyrene in the absorption spectra of the poly(*para*-phenylene pyrenylene) ladder polymers. A detailed spectroscopic analysis of the pyrene-based materials in comparison with **Me-LPPP** was carried out in corporation with Prof. Dr. Anna Köhler, Prof. Dr. Heinz Bässler and Dr. Alexander Rudnick from the University of Bayreuth.

Naphthalene diimide (NDI) is one of the most investigated acceptor building blocks used in conjugated, D-A copolymers. An alternating copolymer based on NDI and 2,2'-dithiophene building blocks was commercialized as high efficient, n-type material in solution processable thin film transistors by Polyera in 2009. In general, NDI-based polymers exhibit energetically low-lying, intense absorption bands.

In the third part of this work, following Würthner's work, the indol-extended NDI building block carbazolo[2,3-*b*]carbazole-6,7:13,14-tetracarboxylic acid diimide (CCDI) was used for the synthesis of alternating D-A copolymers along with electron rich, thiophene-based donor units. The copolymers show very small bathochromic shifts in the absorption if compared to the CCDI monomer and the energetically low-lying transitions (over 500 nm) are of low intensity. In analogy to *meta*- or *para*-linked carbazoles, it is assumed that the *para*-linkage of the CCDI monomer (counting from the nitrogen atom) results in an electronic decoupling of the NDI cores, so that an expansion of the π -conjugated system along the polymer backbone is not enabled.

Zusammenfassung

Konjugierte Leiterpolymere wie Leiter-Poly(*para*-phenylene) (**LPPPs**) zeichnen sich aufgrund ihrer planaren und rigiden Struktur durch besondere optische Eigenschaften aus. Beispielsweise werden sehr gut aufgelöste optische Spektren mit scharfen Absorptions- und Emissionskanten und geringen Stokes-Verschiebungen von ca. 4 nm erhalten.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Einbettung des pentazyklischen Donor-Akzeptor-Bausteins (D-A) Dithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (DTPBT) in das starre Rückgrat eines Leiterpolymers beschrieben. DTPBT besteht aus zwei äußeren Thienyl-Einheiten (D), die kovalent über Stickstoff-Brücken an den inneren Benzothiadiazol-Kern (A) gebunden sind. Die Herstellung der D-A-basierten Leiterpolymere erfolgte unter Anwendung des Mehrstufen-Prozesses, der von Müllen und Scherf für die Synthese der **LPPPs** entwickelt wurde. Der offenkettige Polyketon-Precursor wurde über eine Polykondensation nach Suzuki synthetisiert und in einer polymeranalogen Reaktionssequenz aus Reduktion (der Keton-Funktionalitäten mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. Methyllithium) und intramolekularer Zyklisierung (Friedel-Crafts-analog) in die "verleiterten" Strukturen überführt. Die D-A-basierten Leiterpolymere zeigen typische optische Eigenschaften von **LPPPs**, jedoch wird eine deutlich größere Stokes-Verschiebung im Vergleich mit dem unpolaren **Me-LPPP** beobachtet. Dieses Verhalten wird auf einen Ladungstransfer während der Anregung zurückgeführt, der in einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums mit steigender Lösungsmittelpolarität – bekannt als positive Solvatochromie – resultiert.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung von "verleiterten", 2,7-verknüpften Poly(*para*-phenylenpyrenylenen) und Poly(*para*-phenylentetrahydro-pyrenylenen), die ebenfalls über den Mehrstufen-Prozess analog zur Herstellung der **LPPPs** synthetisiert wurden. Müllen und Mitarbeiter haben postuliert, dass sich das Absorptionsmaximum von 2,7-verknüpften, einsträngigen Oligo- bzw. Poly(pyrenylenen) bei steigender Anzahl an Pyrenyl-Einheiten nur geringfügig bathochrom verschiebt. Die Einbettung der 2,7-Pyren-Einheiten in das planare Rückgrat eines Leiterpolymers resultiert hingegen, ebenso wie für die Tetrahydropyren-basierten Materialien, in einer stark bathochromen Verschiebung von Absorption und Emission beim Vergleich mit den offenkettigen, verdrillten Vorläuferpolymeren. Die Verbrückung ermöglicht eine elektronische Interaktion zwischen den Pyrenylen- und Phenylen-Einheiten und damit eine Delokalisierung der π -Elektronen entlang des Polymerrückgrats. Für die Pyren- und Tetrahydropyren-basierten Leiterpolymere werden ähnliche, scharfe Absorptionskanten wie für die **LPPPs** beobachtet, wobei sich die

elektronische Signatur von Pyren in den Absorptionsspektren der Poly(*para*-Phenylenpyrenylene) widerfindet. Eine detaillierte spektroskopische Untersuchung der Pyren-basierten Materialien im Vergleich mit **Me-LPPP** wurde in Kooperation mit Prof. Dr. Anna Köhler, Prof. Dr. Heinz Bässler und Dr. Alexander Rudnick von der Universität in Bayreuth durchgeführt.

Naphthalendiimide (NDIs) gehören zu den am intensivsten untersuchten Akzeptor-Bausteinen in konjugierten D-A-Copolymeren. Das alternierende Copolymer auf Basis von NDI und 2,2'-Dithiophen wurde 2009 von der Firma Polyera als hoch effizientes n-Typ Halbleitermaterial für lösungsprozessierbare Dünnschichttransistoren kommerzialisiert. NDI-basierte Polymere zeichnen sich in der Regel durch energetisch niedrig liegende, intensive Absorptionsbanden aus.

Im dritten Teil dieser Arbeit wird in Weiterführung der Arbeiten von Würthner und Mitarbeitern der Indol-erweiterte NDI-Baustein Carbazolo[2,3-*b*]carbazol-6,7:13,14-tetracarbonsäurediimid (CCDI) für die Herstellung alternierender D-A-Copolymere zusammen mit elektronenreichen, Thiophen-basierten Donor-Einheiten verwendet. Die Copolymere zeigen im Vergleich zum CCDI-basierten Monomer nur eine sehr geringe bathochrome Verschiebung in der Absorption, die energetisch niedriger liegenden Übergänge oberhalb von 550 nm weisen geringe Absorptionsintensitäten auf. Der Vergleich zu *meta*- oder *para*-verknüpften Carbazolen lässt vermuten, dass die *para*-Verknüpfung (ausgehend vom Stickstoffatom) im CCDI-basierten Monomer zu einer elektronischen Entkopplung der NDI-Kerne führt und eine Ausdehnung des π -Konjugationssystems entlang des Polymerrückgrats nicht ermöglicht wird.

Inhaltsverzeichnis

1	Leiterpolymere.....	1
1.1	Allgemeine Einleitung	1
1.1.1	Definitionen, Darstellungsmöglichkeiten und Beispiele	1
1.1.2	Eigenschaften "klassischer" LPPPs	12
1.2	Einbettung einer Donor-Akzeptor-Einheit in ein Leiterpolymer-Rückgrat	22
1.2.1	Donor-Akzeptor-Systeme auf Basis multifusionierter (Hetero-)Aromaten.....	22
1.2.2	Motivation und Strategie	25
1.2.3	Synthese der Monomere	28
1.2.3.1	Herstellung der DTPBT-basierten Bausteine	28
1.2.3.2	Herstellung der Diketon-Bausteine	32
1.2.4	Synthese des DTPBT-basierten Polyketon-Precursors.....	36
1.2.5	Synthese und Charakterisierung der D-A-Leiterpolymere	40
1.2.5.1	Umsetzung des Polyketons zu den Leiterpolymeren.....	40
1.2.5.2	Charakterisierung und Vergleich der Eigenschaften.....	42
1.2.5.3	Lösungsmiteleinfluss auf die optischen Eigenschaften.....	50
1.2.6	Untersuchungen zur "Verleitung" von alternativen, D-A-basierten Polyketon-Precursoren.....	56
1.2.6.1	Fusioniertes Dithienobenzothiadiazol (fDTBT) als Alternative zu DTPBT	56
1.2.6.2	Thiophen als Alternative zum Phenylen-basierten Diketon-Baustein.....	62
1.2.7	Zusammenfassung und Ausblick	69
1.3	"Verleitung" von Pyren- und THPy-basierten Polyketonen	75
1.3.1	Pyren: Eigenschaften und Derivatisierung	75
1.3.2	Motivation und Strategie	81
1.3.3	Synthese der Monomere	84
1.3.4	Synthese der Polyketon-Precursoren	88

1.3.5	Synthese und Charakterisierung der Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymere.....	90
1.3.5.1	Umsetzung der Polyketone zu den entsprechenden Leiterpolymeren.....	90
1.3.5.2	Charakterisierung und Vergleich der Eigenschaften.....	92
1.3.6	Analyse der optoelektronischen Eigenschaften der Pyren-basierten Materialien im Vergleich zu denen von LPPP	105
1.3.7	Zusammenfassung und Ausblick.....	115
2	Carbazolcarbazoldiimid-basierte (Co-)Polymere	119
2.1	Einleitung.....	119
2.2	Motivation und Strategie.....	126
2.3	Synthese der Monomere	127
2.3.1	Herstellung des CCDI-Monomers	127
2.3.2	Herstellung der Thiophen-basierten Comonomere.....	132
2.4	Synthese und Charakterisierung der CCDI-basierten Polymere.....	134
2.5	Verwendung eines elektronenarmen Comonomers in der Polykondensation mit CCDI-Br	144
2.6	Zusammenfassung und Ausblick	146
3	Experimenteller Teil	151
3.1	Allgemeine Bedingungen.....	151
3.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel	151
3.1.2	Dünnschichtchromatographie (DC).....	151
3.1.3	Entgasen von Lösungsmitteln.....	151
3.1.4	Konzentrationsfällung	151
3.1.5	Präparative Säulenchromatographie	151
3.1.6	Schutzgas	152
3.1.7	Trocknung von Lösungsmitteln.....	152

3.2	Geräte und Parameter	152
3.2.1	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	152
3.2.2	IR-Spektroskopie	153
3.2.3	Massenspektrometrie	153
3.2.4	Mikrowellenreaktor	154
3.2.5	NMR-Spektroskopie	154
3.2.6	Photoelektronenspektroskopie unter Atmosphärenbedingungen.....	154
3.2.7	Photolumineszenzspektroskopie (PL).....	155
3.2.8	Spin Coater	155
3.2.9	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	155
3.2.10	UV/Vis-Spektroskopie.....	155
3.3	Abschätzung der optischen Bandlücke	156
3.4	Synthese der DTPBT-basierten Monomere	157
3.4.1	4,7-Dibrombenzo[2,1,3]thiadiazol (97)	157
3.4.2	4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol (98).....	157
3.4.3	5,6-Dinitro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (100).....	158
3.4.4	10,11-Dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2- <i>e</i> :2',3'- <i>g</i>][2,1,3]benzothiadiazol (101)	159
3.4.5	10,11-Didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2- <i>e</i> :2',3'- <i>g</i>][2,1,3]- benzothiadiazol (102)	159
3.4.6	2,8-Dibrom-10,11-didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol- [3,2- <i>e</i> :2',3'- <i>g</i>][2,1,3]benzothiadiazol (DTPBT-Br)	160
3.4.7	10,11-Didodecyl-2,8-bis(trimethylstannyl)-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]- pyrrol[3,2- <i>e</i> :2',3'- <i>g</i>][2,1,3]benzothiadiazol (DTPBT-SnMe₃)	161
3.5	Synthese der Phenylen-basierten Diketon-Monomere.....	162
3.5.1	2,5-Dibromterephthalsäure (111).....	162
3.5.2	2,5-Dibromterephthaloyldichlorid (112)	163
3.5.3	2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (C(O)-P-Br)	163
3.5.4	2,5-Bis(trimethylstannyl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (C(O)-P-SnMe₃)	165

3.5.5	2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)-benzol (C(O)-P-BPin).....	166
3.5.6	2-Octyldodecyl-1-iodid (204).....	167
3.5.7	[(2-Octyldodecyl)oxy]benzol (206).....	167
3.5.8	2,5-Dibrom-1,4-di[(4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl]benzol (C(O)-P'-Br)	168
3.6	Synthese der DTPBT-basierten Polymere	169
3.6.1	C(O)-DTPBT-P	169
3.6.2	H(OH)-DTPBT-P	171
3.6.3	Me(OH)-DTPBT-P	172
3.6.4	H-LDTPBTP	173
3.6.5	Me-LDTPBTP	174
3.7	Synthese des fDTBT-basierten Monomers und des entsprechenden Polyketon-Precursors.....	175
3.7.1	2-Hydroxy-1,2-di(thien-3-yl)ethanon (124)	175
3.7.2	1,2-Di(thien-3-yl)ethan-1,2-dion (125)	175
3.7.3	Benzo[1,2- <i>b</i> :6,5- <i>b'</i>]dithiophen-4,5-dion (126)	176
3.7.4	Benzo[1,2- <i>b</i> :6,5- <i>b'</i>]dithiophen-4,5-diamin (128)	177
3.7.5	Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[2,1,3]thiadiazol (129)	177
3.7.6	5,8-Dibromdithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[2,1,3]thiadiazol (fDTBT-Br) ...	178
3.7.7	C(O)-fDTBT-P	179
3.8	Synthese eines Thiophen-basierten Diketon-Monomers und des entsprechenden Polyketon-Precursors	180
3.8.1	3,4-Dicyanothiophen (136).....	180
3.8.2	Thiophen-3,4-dicarbonsäure (137)	181
3.8.3	2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäure (138).....	181
3.8.4	2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäurechlorid (139)	182
3.8.5	2,5-Dibrom-3,4-di(4-decylbenzoyl)thiophen (C(O)-T-Br) und 1,3-Dibrom-6-decyl-naphtho[2,3- <i>c</i>]thiophen-4,9-dion (NTD-Br)	182
3.8.6	C(O)-DTPBT-T	184

3.9	Synthese des THPy-basierten Monomers	185
3.9.1	4,7-Dibrom-4,5,9,10-tetrahydropyren (202).....	185
3.9.2	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyren (THPy-BPin).....	186
3.10	Synthese der Pyren- und THPy-basierten Polymere	187
3.10.1	C(O)-Py-P	187
3.10.2	C(O)-Py-P'	188
3.10.3	Me(OH)-Py-P'	189
3.10.4	Ph(OH)-Py-P'	190
3.10.5	Me-LPyP'	191
3.10.6	Ph-LPyP'	192
3.10.7	C(O)-THPy-P'	193
3.10.8	Me(OH)-THPy-P'	194
3.10.9	Ph(OH)-THPy-P'	195
3.10.10	Me-LTHPyP'	195
3.10.11	Ph-LTHPyP'	196
3.11	Synthese des CCDI-basierten Monomers.....	197
3.11.1	2-Octyldodecyl-1-amin (268)	197
3.11.2	2,6- bzw. 2,7-Dibrom-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (267).....	198
3.11.3	<i>N,N'</i> -Bis(2-octyldodecyl)-2,6-dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid (NDI-Br).....	199
3.11.4	<i>N,N'</i> -Bis(2-octyldodecyl)-5 <i>H</i> ,12 <i>H</i> -carbazolo[2,3- <i>b</i>]carbazol[6,7:13,14]tetra- carbonsäurediimid (CCDI).....	200
3.11.5	<i>N,N'</i> -Bis(2-octyldodecyl)-5 <i>H</i> ,12 <i>H</i> -2,9-dibromcarbazolo[2,3- <i>b</i>]carbazol- [6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (CCDI-Br)	201
3.12	Synthese der Thiophen-basierten Comonomere.....	202
3.12.1	5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-dithiophen (DT-Sn).....	202
3.12.2	<i>N,N'</i> -Diethylthiophen-3-carbonsäureamid (277)	203
3.12.3	Benzo[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen-4,8-dion (278).....	204

3.12.4	4,8-Dioctylbenzo[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen (279)	204
3.12.5	2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenzo[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen (BDT-Sn)	205
3.13	Synthese der CCDI-basierten (Co-)Polymere	206
3.13.1	PCCDI	206
3.13.2	PCCDI-T	207
3.13.3	PCCDI-DT	208
3.13.4	PCCDI-BDT	209
3.13.5	PCCDI-DTP	210
3.13.6	PCCDI-DTBT	211
4	Anhang.....	213
4.1	Abkürzungsverzeichnis.....	213
4.1.1	Allgemein	213
4.1.2	Einheiten.....	215
4.1.3	Formelzeichen	216
4.1.4	Verbindungen und Verbindungsklassen.....	217
4.2	Literaturverzeichnis	218
4.3	Publikationen	233
4.3.1	Basierend auf dieser Arbeit	233
4.3.2	In Zusammenhang mit einer Projektarbeit	233

1 Leiterpolymere

1.1 Allgemeine Einleitung

1.1.1 Definitionen, Darstellungsmöglichkeiten und Beispiele

Leiterpolymere (*ladder polymers*) werden nach IUPAC als doppelsträngige Polymere (*double-stranded polymers*) definiert, die aus einer kontinuierlichen Sequenz von Ringen bestehen, wobei benachbarte Ringe mindestens zwei Atome teilen („*consist of an uninterrupted sequence of rings with adjacent rings having two or more atoms in common*“) (vgl. **1** und **2**, Abb. 1).¹

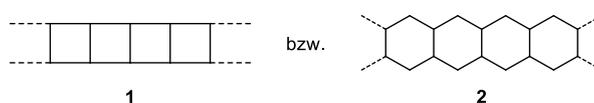


Abbildung 1 Vereinfachte Darstellung zur Definition von Leiterpolymeren

Die Darstellung dieser Polymere kann "klassisch" über zwei Wege erfolgen: eine sogenannte Einstufen-Polykondensation, bei der beide Polymerstränge in einem Schritt aufgebaut werden (konzentriert) bzw. einen mehrstufigen Prozess, bei dem zunächst ein offenkettiger, polymerer Precursor gebildet wird, der über ein oder mehrere polymeranaloge Reaktionen in die Leiterstruktur überführt wird.²⁻⁴

Abbildung 2 zeigt an den Beispielen von Poly(phenoxazin) (**POL**) und Poly(benzimidazol-benzophenanthrolin) (**BBL**) die Bildung von Leiterpolymeren über die Einstufen-Polykondensation von (jeweils) zwei tetra-funktionalisierten Monomeren. **POL** wurde erstmals im Jahr 1968 von Stille *et al.*³ synthetisiert, wobei das stark gesundheitsschädliche⁵ Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Lösungsmittel verwendet wurde.

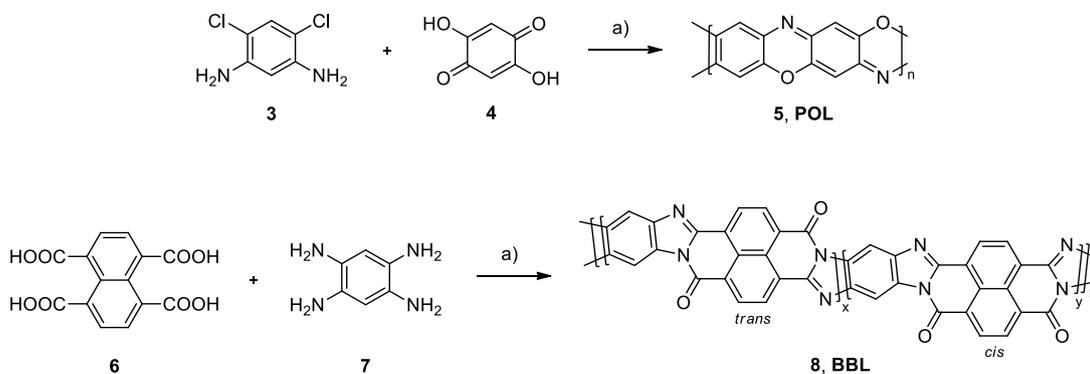


Abbildung 2 Synthese von **POL** und **BBL** über die Einstufen-Polykondensation
a) Polyphosphorsäure, > 250 °C.

Kim *et al.*⁶ nutzten knapp 20 Jahre später Polyphosphorsäure bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C für die Polykondensation von 1,3-Dichlor-4,6-diaminobenzol (**3**) und 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinon (**4**) zur Herstellung von **POL**. Das schwarz gefärbte Leiterpolymer ist nahezu unlöslich sowie thermisch relativ instabil und weist viele Strukturdefekte durch unvollständige Ringschlüsse und Vernetzungsreaktionen auf. **BBL** zeigt hingegen eine bessere thermische Stabilität und wurde erstmals von der Arbeitsgruppe um van Deusen^{4,7} im Jahr 1966 über die Polykondensation von 1,4,5,8-Tetracarboxynaphthalen (**6**) und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (**7**) gewonnen. Durch eine besondere Reaktionsführung, bei der die Monomere in Polyphosphorsäure zunächst bei 180 °C umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend auf 350 °C erwärmt wurde, konnte die Bildung von verzweigten und quervernetzten Struktureinheiten minimiert werden. Das statistische Copolymer weist *cis*- und *trans*-Einheiten auf und lässt sich in protischen Lösungsmitteln wie konzentrierter Schwefelsäure vollständig in Lösung bringen, sodass die optischen und elektronischen Eigenschaften sowohl in Lösung als auch im Festkörper untersucht werden konnten.^{4, 8-9}

Schlüter *et al.*¹⁰⁻¹¹ ermöglichten 1994 über repetitive Diels-Alder-Reaktionen mit anschließender Dehydrogenierung erstmals die Synthese von Leiterpolymeren mit löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen (Abb. 3).

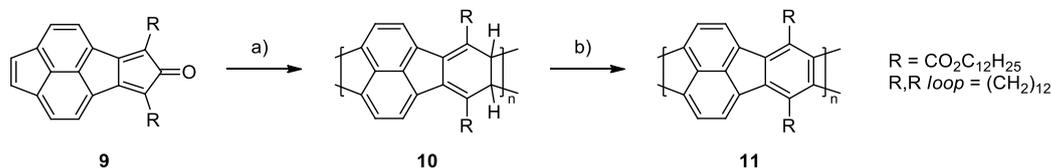


Abbildung 3 Herstellung von Leiterpolymeren über repetitive Diels-Alder-Reaktionen mit anschließender Dehydrogenierung
a) Toluol, 110 °C, 12 h; b) DDQ, Toluol, 110 °C, 72 h.

Dabei wurde der polymere, doppelsträngige Precursor **10** über einen Stufenwachstums-Mechanismus des Monomers **9** bei 100 °C unter Abspaltung eines Äquivalents Kohlenmonoxid pro Wiederholungseinheit hergestellt. Unter Verwendung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) wurde der Precursor **10** zum vollständig ungesättigten Leiterpolymer **11** umgesetzt. Bis zu diesem Zeitpunkt konnte die Umwandlung von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen von über die Diels-Alder-Methode synthetisierten Leiterpolymeren nicht quantitativ durchgeführt werden.⁴ Neben einer lange C_{12} -Brücke für einen gute Löslichkeit wurden bei der Herstellung des Leiterpolymers **11** auch Monomere mit Ester-Funktionalitäten eingesetzt ($\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$). Nur die niedermolekularen Fraktionen der Leiterpolymere zeigten eine Teil-Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die somit zu ersten Charakterisierungen

herangezogen werden konnten. Beispielsweise wurde über die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums die Ausdehnung des π -Konjugationssystems im Leiterpolymer **11** gegenüber dem Monomer **9** bewiesen. Strukturelle Informationen konnten jedoch nur über spektroskopische Festphasen-NMR (*nuclear magnetic resonance*) Untersuchungen erhalten werden, da die Löslichkeit des Leiterpolymers **11** zur Aufnahme von NMR-Spektren in Lösung zu gering war. Über die Umsetzung des Leiterpolymers **10** (mit $R = \text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) mit weniger als einem Äquivalent an DDQ pro Wiederholungseinheit wurden Verbindungen mit Unterbrechungen in der π -Konjugation synthetisiert, die eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufwiesen, sodass erstmals Filme hergestellt und die Eigenschaften im Festkörper analysiert werden konnten.¹⁰⁻¹¹

Neben der eingeschränkten Löslichkeit der Leiterpolymere, die über die Einstufen-Polykondensation hergestellt wurden und der damit einhergehenden unvollständigen Charakterisierung ist auch die Anzahl an verfügbaren Monomeren für diese Synthesemethode limitiert.^{2,4} Der Mehrstufen-Prozess hingegen eröffnet die Möglichkeit zur Herstellung von strukturell definierten, vollständig konjugierten Leiterpolymeren. Abbildung 4 zeigt die Strategie anhand der Synthese "klassischer" Poly(*para*-phenylen) Leiterpolymere (**LPPPs**), deren Darstellung 1991 erstmals von Scherf und Müllen¹² verwirklicht wurde. Die dreistufige Synthese wird anhand des Leiterpolymers **H-LPPP**, das ein Wasserstoffatom an der verbrückenden Methylen-Einheit trägt, erläutert.¹²

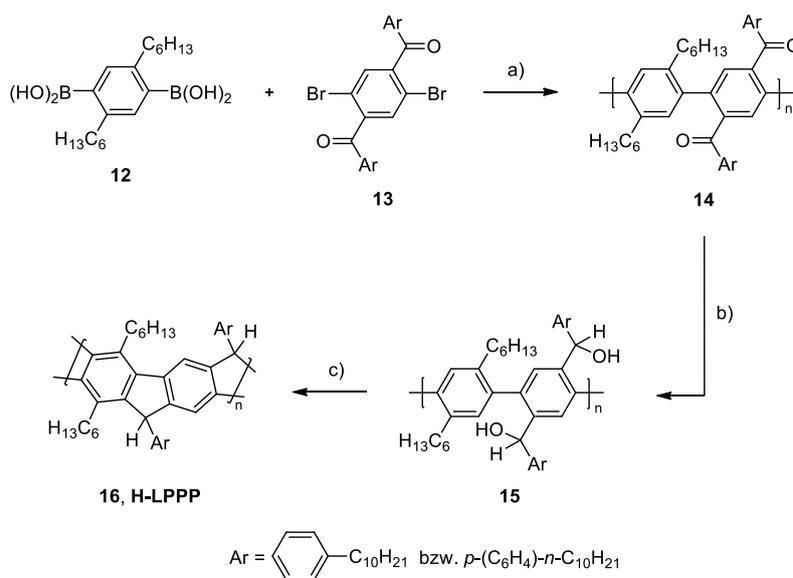


Abbildung 4 Syntheschema für **H-LPPP**

a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 (1 M in Wasser), Toluol, 110 °C, 24 h; b) LAH, THF, 30 min, RT; c) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, DCM, RT, 5 min.

Im ersten Schritt wird der offenkettige Polyketon-Precursor **14** über eine Kreuzkupplung nach Suzuki von 2,5-Dihexyl-1,4-phenylendiboronsäure (**12**) und 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**13**) unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) als Katalysator in einem Zweiphasengemisch aus Toluol und einer wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung erhalten. Diese Methode basiert auf den Arbeiten von Rehahn *et al.*¹³ und Fahnenstich *et al.*¹⁴ zu Pd-katalysierten Kupplungen von aromatischen Boronsäuren mit Arylbromiden zur Darstellung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe.¹² Die Keto-Funktionalitäten im dibromierten Monomer führen zu einem erhöhten Elektronenmangel der C-Br-Bindung, sodass die Reaktivität der oxidativen Addition im Katalyse-Zyklus der Suzuki-Kupplung erhöht und somit ein hoher Umsatz ermöglicht wird. Die Polymer-Ausbeuten für die Polykondensationen liegen bei über 80 % und die Polymere weisen zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n) von durchschnittlich 20000-30000 g/mol auf.^{9, 12, 15-17} Die linearen Hexyl- bzw. Decylketten an der Boronsäure **12** bzw. an den äußeren Benzolringen des dibromierten Monomers **13** sind unerlässlich für die Herstellung eines gut löslichen Polyketons, um dieses in einer polymeranalogen Reaktion quantitativ in den entsprechenden Polyalkohol **15** zu überführen.⁴ Die Reduktion der Carbonyl-Funktionalitäten wird in einem 1:1 Gemisch aus Tetrahydrofuran (THF) und Toluol bei Raumtemperatur (RT) mit Lithiumaluminium (LAH) innerhalb von 30 Minuten durchgeführt. Zur Ausbildung des zweiten Polymerstrangs in den **LPPPs** erfolgt im Anschluss die Anellierung über eine intramolekulare Friedel-Crafts-analoge Alkylierung unter Verwendung von Bortrifluorid-Diethyletherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) als Lewis-Säure mit einer sehr kurzen Reaktionszeit von fünf Minuten.¹²

In der ersten Veröffentlichung von Scherf *et al.*¹² wurde nur die Verwendung von LAH als Reduktionsmittel beschrieben, später wurden auch Organolithium-Reagenzien wie Methyllithium (MeLi)¹⁸ und Phenyllithium (PhLi)¹⁹ erfolgreich eingesetzt (Abkürzungen der entsprechenden Leiterpolymere: **Me-LPPP** sowie **Ph-LPPP**, Abb. 5).

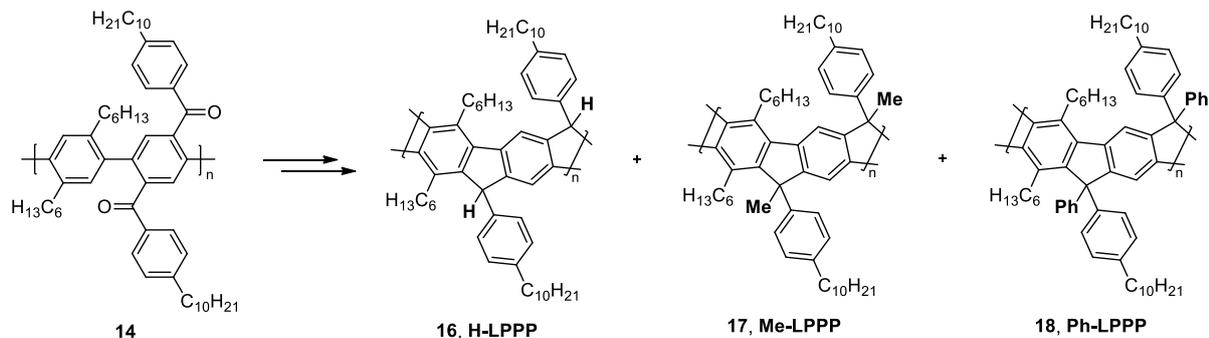


Abbildung 5 Strukturen der unterschiedlich substituierten **LPPPs**

Bei der Zyklisierung des Polyalkohols, der über die Reduktion mit Phenyllithium erhalten wird, kann die Verwendung einer stärkeren Lewis-Säure wie Aluminium(III)chlorid von Vorteil sein, um eine vollständige "Verleiterung" zu ermöglichen. Begründet wird dies anhand des größeren sterischen Anspruchs der Phenyl-Substituenten im Vergleich mit einem Wasserstoffatom (über LAH) bzw. einer Methyl-Gruppe (über MeLi). Ist das Kohlenstoffatom der späteren Methylenbrücke im Polyalkohol hingegen nicht weiter substituiert ($-\text{CH}_2(\text{OH})-$), entstehen bei der Anellierung verzweigte, intermolekular quervernetzte, unlösliche Verbindungen.^{4, 19} Die "klassischen" **LPPPs** werden als gelb gefärbte, stark blau fluoreszierende Materialien erhalten, die eine hohe thermische Stabilität (bis ca. 400 °C) aufweisen und aufgrund ihrer guten Löslichkeit vollständig charakterisiert werden können (vgl. dazu Kap. 1.1.2). Zudem konnten die eindeutig definierten Strukturen der Leiterpolymere NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Anteil an Defektstellen (Keto- und/oder Hydroxy-Funktionalitäten) unter einem Prozent lag.^{9, 12, 18, 20}

Das Interesse von Scherf und Müllen für die Synthese der Phenylen-basierten Leiterpolymere lag darin begründet, dass die entsprechenden unsubstituierten, offenkettigen Oligomere bzw. Polymere wie linear verknüpftes Poly(*para*-phenylen) (**PPP**, Abb. 6: links) zum einen vielversprechende optoelektronische und thermische Eigenschaften aufwiesen, es aber zu diesem Zeitpunkt keine zufriedenstellende Möglichkeit zur Herstellung gut löslicher Materialien gab.²¹

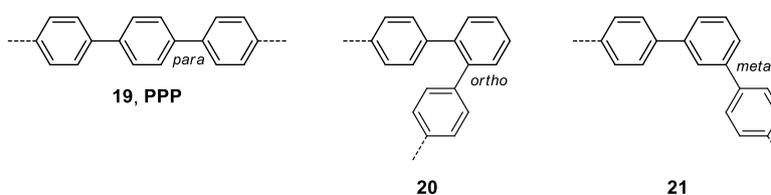


Abbildung 6 Ausschnitte aus der Struktur von linear verknüpftem **PPP**

PPP kann über bekannte Methoden nach Kovacic²² (oxidative Kupplung von Benzol) oder Goldfinger²³ (Metall-katalysierte Kupplung nach Wurtz-Fittig bzw. Ullmann von *para*-Dichlorbenzol) hergestellt werden. Die synthetisierten Oligomere und Polymere zeigen aufgrund ihrer hohen Kristallinität sehr schlechte bis gar keine Löslichkeit, was die Charakterisierung der Materialien stark erschwert. Sie sind hoch schmelzend und zeigen thermische Stabilitäten bis 400 °C. Zudem enthalten sie Verunreinigungen und strukturelle Unregelmäßigkeiten, beispielsweise aufgrund von *ortho*- (**20**) bzw. *meta*-Fehlverknüpfungen (**21**, nach Kovacic²²: Abb. 6). Die Untersuchungen und theoretischen Berechnungen in Hinblick auf die optischen Eigenschaften von unsubstituierten Oligo- und Poly(phenylen)en zeigten

jedoch auf, dass die Materialien als blau fluoreszierende Verbindungen interessante optische Eigenschaften aufweisen würden.^{9, 12, 18, 20-21, 24} Da ebendiese Eigenschaften von der Reinheit und einer wohldefinierten Struktur abhängig sind²⁵, wurden weitere Arbeiten von Rehahn und Schlüter²⁶ in Bezug auf die Synthese von löslichen, alkylierten Poly(*para*-phenylenen) durchgeführt (**22**, Abb. 7: Mitte).

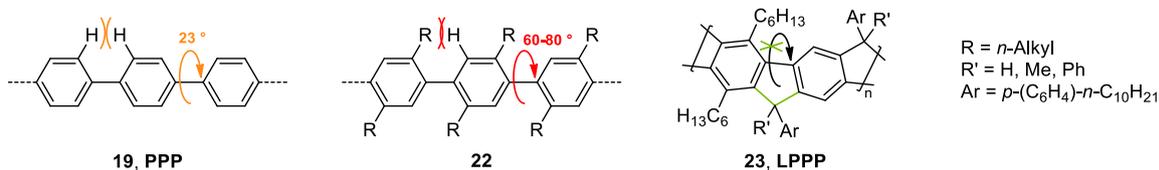


Abbildung 7 Ausschnitte aus den Strukturen von **PPP** und alkyliertem **PPP** im Vergleich mit den "klassischen" **LPPPs**

Die Darstellung von alkyliertem **PPP** (**22**) wurde über die Polykondensation des AB-Monomers 4-Brom-2,5-di-*n*-hexylbenzolboronsäure über eine Suzuki-Polykondensation ermöglicht. Aufgrund der guten Löslichkeit konnte das erhaltene Polymer NMR-spektroskopisch untersucht und die Molekulargewichte über Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden. Dabei zeigte sich eine hohe Regiospezifität (ausschließlich *para*-Verknüpfungen) bei einem ebenfalls hohen Polymerisationsgrad von ≥ 28 . Bei weiteren Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, dass durch die Einführung der axialen Substituenten R die optoelektronischen Eigenschaften von **PPP** verloren gehen. Der Grund hierfür liegt in der stärkeren Verdrillung der Benzolringe gegeneinander, sodass sich ein größerer Torsionswinkel (60° - 80°) als für **PPP** (23° aufgrund der *ortho*-Wasserstoff-Interaktion) ergibt.^{20, 27} Die dadurch resultierende Verringerung der Überlappung der p-Orbitale führt zur Reduktion der effektiven Konjugation im Polymer. Dies wurde spektroskopisch anhand der hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima im Vergleich zu **PPP** bewiesen.^{9, 20, 25} Zudem wurden geringere Photolumineszenzquantenausbeuten sowie verringerte Ladungsträgermobilitäten beobachtet.⁴ Aufgrund dessen entwickelten Scherf und Müllen Anfang der 1990er Jahre die Synthese der löslichen, substituierten **LPPPs**, bei denen die optischen und elektronischen Eigenschaften der **PPPs** durch die Einbettung in das Leiterpolymer-Rückgrat erhalten bleiben (vgl. Abb. 7: rechts). Durch die Methylen-Verbrückungen wird die Verdrillung entlang der Polymerkette unterdrückt und es werden besondere optoelektronische Eigenschaften erhalten, die in Kapitel 1.1.2 im Detail diskutiert werden.^{12, 16, 18}

Im Allgemeinen besteht die Herausforderung des Mehrstufen-Prozesses darin, ein geeignetes Precursor-Polymer mit ausreichender Löslichkeit zu synthetisieren, das – wenn nötig – eine quantitative Umsetzung entsprechender funktioneller Gruppen (**LPPPs**: Reduktion der Ketone)

und eine vollständige "Verleiterung" ermöglicht, um eindeutig definierte Leiterpolymere ohne strukturelle Defekte mit hoher Chemo- sowie Regioselektivität zu erhalten, sowie intermolekulare Vernetzungen zu minimieren. Dabei muss der intramolekulare Ringschluss bevorzugt vor möglichen Nebenreaktionen (z. B. intermolekulare Reaktionen) erfolgen.^{2, 16} Unter Beachtung dieser Grundsätze wurden in den letzten Jahrzehnten unter Anwendung unterschiedlicher Methoden strukturell vielfältige Leiterpolymere synthetisiert und charakterisiert. Abbildung 8 zeigt das Syntheschema des Acen-basierten Leiterpolymers **26** nach Chmil *et al.*²⁸⁻²⁹, bei dem die "Verleiterung" über eine Carbonyl-Olefinierung realisiert wird.

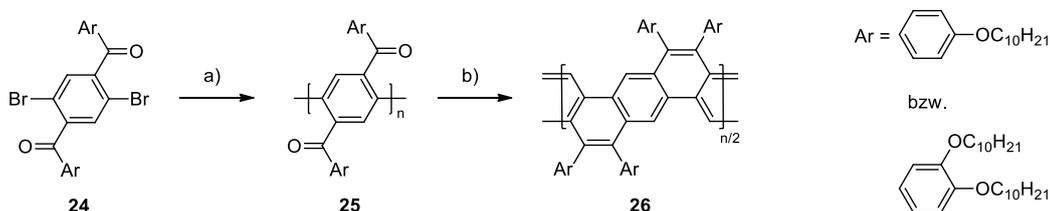


Abbildung 8 Syntheschema für das Acen-basierte Leiterpolymer **26**

a) Ni(COD)₂, BPy, COD, DMF, 60 °C, 70 h; b) BCl₃ (1 M in DCM), Bis(tricyclohexylzinn)sulfid, CCl₄ oder C₂H₂Cl₄, RT auf 115 °C, 12 h.

Die Synthese des Poly(*para*-phenacen) Precursors **25** erfolgte ausgehend von dem dibromierten Diketon **24** über die Kupplungsmethode nach Yamamoto unter Verwendung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (Ni(COD)₂) sowie (1Z,5Z)-Cycloocta-1,5-dien (COD) und 2,2'-Bipyridin (BPy) als Liganden. Über eine Carbonyl-Olefinierung mit *in situ* gebildetem Borsulfid (aus Bortrichlorid und Bis(tricyclohexylzinn)sulfid)) konnte das Polyketon anschließend in die "verleiterte" Struktur überführt werden.²⁸⁻²⁹ Im Vergleich mit den LPPPs handelt es sich hierbei formal gesehen um den Austausch einer Methylen- gegen eine Vinylen-Brücke zwischen den Phenylen-Einheiten. Zunächst wurde das Monomer **24** mit einem löslichkeitsvermittelnden Decyloxybenzoyl-Substituenten verwendet, jedoch konnte der Precursor **25** nur mit moderaten Molekulargewichten ($M_n = 4000$ g/mol, ca. 7-8 Wiederholungseinheiten) erhalten werden, da das gebildete Polyketon aufgrund seiner geringen Löslichkeit schon bei einem geringen Polymerisationsgrad aus der Reaktionslösung ausfiel.^{9, 28} Durch die Einführung einer zweiten Decyloxykette wurde die Löslichkeit verbessert, sodass der Precursor **25** mit höheren Molekulargewichten ($M_n = 13000$ g/mol) und entsprechend größerem Polymerisationsgrad (ca. 20 Wiederholungseinheiten) und einer engen Molekulargewichtsverteilung (Polydispersitätsindex, PDI $\approx 1,8$) synthetisiert wurde.^{9, 29} Aufgrund seiner guten Löslichkeit konnten die wohldefinierte Struktur des Leiterpolymers **26** eindeutig belegt und die optischen Eigenschaften vollständig ermittelt werden. Das blaugrün fluoreszierende Polymer wurde zu einem späteren

Zeitpunkt erfolgreich als aktives Material in einer organischen Leuchtdiode (OLED, *organic light emitting diode*) eingesetzt.²⁹⁻³⁰

Lamba und Tour³¹ veröffentlichten 1994 ihre Arbeiten zu dem Imin-verbrückten, Acen-analogen Leiterpolymer **30** (Abb. 9, $M_n = 10000-28000$ g/mol), wobei der polymere Precursor **29** über die Polykondensation (nach Suzuki) des diborylierten Monomers **27** und des dibromierten Diketons **28** hergestellt wurde.

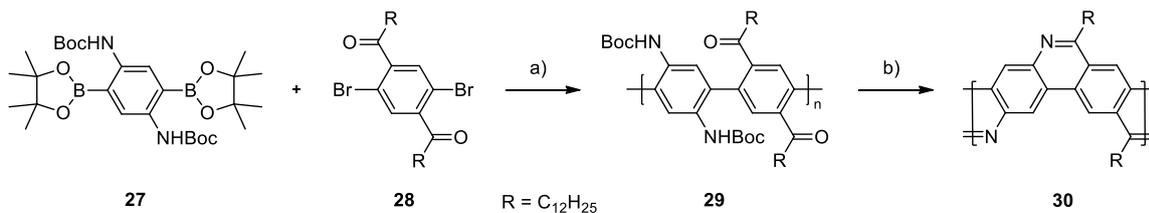


Abbildung 9 Syntheschema für das Imin-verbrückte, Acen-analoge Leiterpolymer **30** (Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl)
 a) $Pd(dba)_2$, PPh_3 , DME, $NaHCO_3$ in Wasser, $85^\circ C$, 60 h; b) TFA, DCM, $35^\circ C$, 16 h.

Als Katalysator wurde Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) ($Pd(dba)_2$) in Anwesenheit von Triphenylphosphin (PPh_3) als Ligand verwendet. Über die anschließende Reaktion mit Trifluoressigsäure (TFA, *trifluoroacetic acid*) konnten die *tert*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppen abgespalten und die "verleiterte" Struktur des Polymers **30** *in situ* über eine Imin-Kondensation aufgebaut werden. Da das Leiterpolymer nur in Dichlormethan (DCM)/TFA Mischungen löslich ist, liegen die Stickstoffatome protoniert vor, sodass aufgrund dessen die vollständige Charakterisierung der optoelektronischen Eigenschaften erschwert wurde.³¹

Zhang und Tour³² stellten zwei Jahre später als strukturelle Alternativen des Imin-verbrückten Leiterpolymers **30** unter anderem das Thiophen-basierte Leiterpolymere **34** vor (Abb. 10).

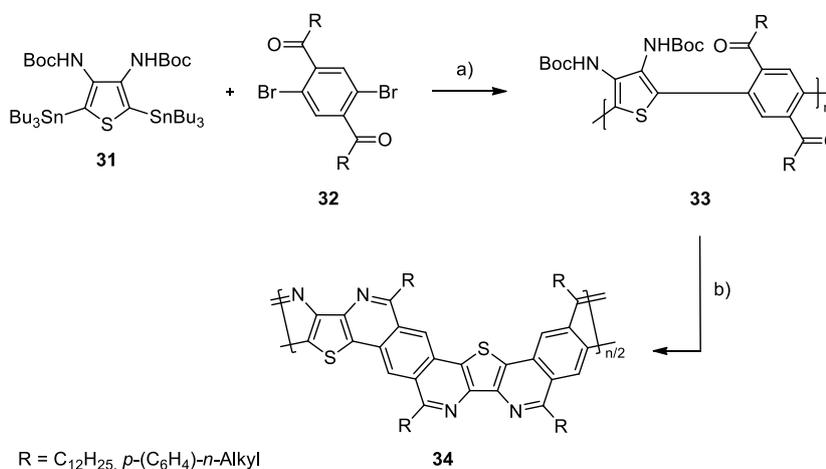


Abbildung 10 Syntheschema für das Thiophen-basierte, Imin-verbrückte Leiterpolymer **34** (Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl)
 a) $Pd(dba)_2$, $AsPh_3$, THF, $80^\circ C$, 72 h; b) TFA, DCM, RT, 12 h.

Bei der Synthese des Precursors **33** wurde anstelle des diborylierten Phenylen-Bausteins (**27**, vgl. Abb. 9) das distannylierte Thiophen-Analogon **31** mit dem dibromierten Diketon **32** umgesetzt. Die Anellierung erfolgte analog zur Herstellung des Leiterpolymers **30** (vgl. Abb. 9) mit TFA, wobei das gebildete Leiterpolymer **34** ebenfalls nur in Lösungsmittelgemischen mit TFA vollständig in Lösung zu bringen war. Wird anstelle des Phenylen-basierten Diketons **32** (vgl. Abb. 10) das Thienylen-Analogon **35** (Abb. 11) als Comonomer in der Polykondensation nach Stille verwendet, kann der rein Thiophen-basierte Precursor **36** gebildet werden, der mit Titan(IV)chlorid in das DCM-lösliche Leiterpolymer **37** überführt wurde. Für die beiden Leiterpolymere **34** und **37** wurden nur moderate Molekulargewichte (**34**: $M_n \approx 10000$ g/mol, **37**: $M_n \approx 5000$ g/mol) ermittelt. Der Vergleich der optoelektronischen Eigenschaften der einzelnen Precursoren und Leiterpolymere untereinander, aber auch im Vergleich mit dem Phenylen-basierten, Imin-verbrückten Leiterpolymer **30**, wurde durch das unterschiedliche Lösungsverhalten der einzelnen Materialien erschwert.³²

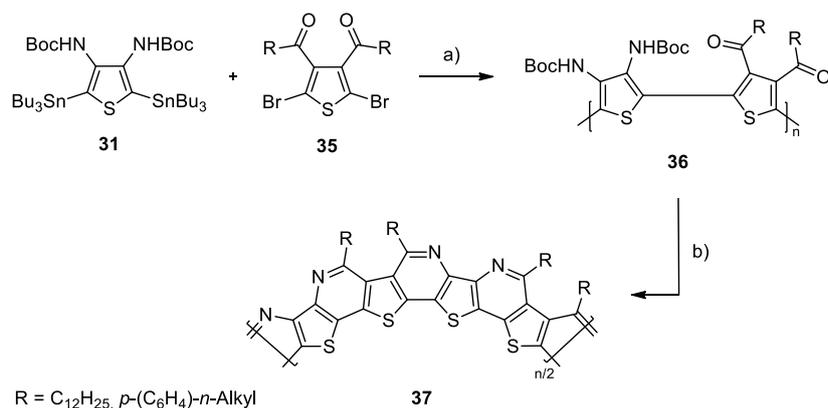


Abbildung 11 Syntheschema für das Thiophen-basierte, Imin-verbrückte Leiterpolymer **37** (Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl)
a) Pd(*dba*)₂, AsPh₃, THF, 80 °C, 72 h; b) TiCl₄ (1 M in DCM), DCM, RT, 12 h.

Forster *et al.*³³⁻³⁴ verfolgten 1999 eine ähnliche Idee in Bezug auf den Austausch der Phenylen- gegen Thienylen-Einheiten in den "klassischen" **LPPPs**, in dem sie für die Synthese des Polyketon-Precursors **39** 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (**38**) mit dem Diketon **13** umsetzten (Abb. 12).

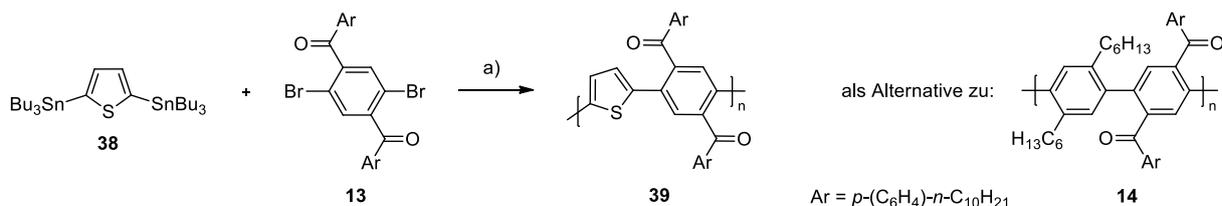


Abbildung 12 Syntheschema für den Thiophen-basierten Polyketon-Precursor **39**
a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF, 120 °C, 72 h.

Über die Pd-katalysierte Polykondensation nach Stille wurde der polymere Precursor **39** mit Molekulargewichten von 15000 g/mol (M_n , ca. 45 Wiederholungseinheiten) erhalten und konnte in Analogie zu der Herstellung von **H-LPPP** (vgl. Abb. 4) in einer Reaktionssequenz aus Reduktion und "Verleiterung" erfolgreich in das Poly(*para*-phenylthienylen) Leiterpolymer (**LPPPT**), bestehend aus alternierenden Phenylen- und Thienylen-Einheiten, überführt werden (Abb. 13).³³

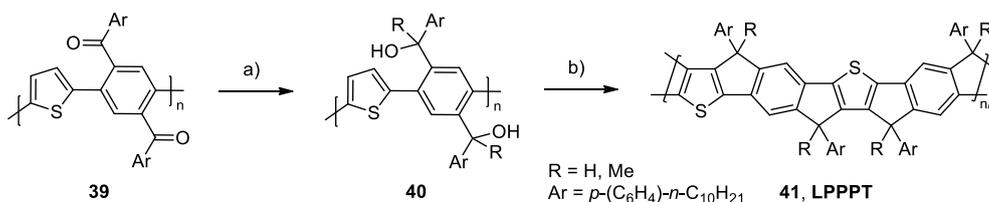


Abbildung 13 Syntheschema für **LPPPT**

a) LAH bzw. MeLi, Toluol, RT, 30 min; b) $R = H$: $BF_3 \cdot OEt_2$ bzw. $R = MeLi$: $AlCl_3$, DCM, RT, 15 min.

Dabei konnte die vollständige Anellierung zum Methyl-substituierten Analogon ($R = Me$) nur unter Verwendung einer stärkeren Lewis-Säure wie Aluminium(III)chlorid erzielt werden. Durch die Einführung der elektronenreichen Thienylen-Einheiten verschieben sich das Absorptions- und das Emissionsmaximum in den **LPPPTs** im Vergleich mit den **LPPPs** bathochrom, sodass eine orangene Fluoreszenz erhalten wird. Der Effekt wird anhand der geringeren aromatischen Resonanzenergie von Thiophen im Vergleich mit Benzol begründet, was in einer Verringerung der Energie des Übergangs vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand resultiert. Untersuchungen zu "rein" Thiophen-basierten Leiterpolymeren (**LPT**, Abb. 14) zeigten die Limitierung bezüglich der maximalen Anzahl an verbrückbaren Fünfringen in einem starren System auf, da die "Verleiterung" auch unter Verwendung von starken Lewis-Säuren sowie Protonensäuren nicht quantitativ erfolgte. Begründet wurden diese Beobachtungen aufgrund der „inhärenten, sterischen Spannung“ (vgl. dazu Kap. 1.2.7).³³

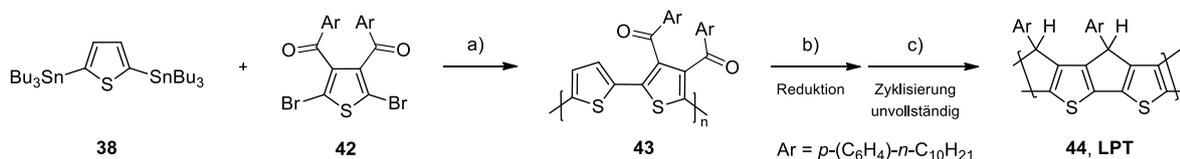


Abbildung 14 Syntheschema für **LPT**

a) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, THF, 120 °C, 72 h; b) LAH, Toluol, RT, 30 min; c) $BF_3 \cdot OEt_2$ oder $AlCl_3$ oder TFA, DCM, RT, 15 min.

Neben den beschriebenen Leiterpolymeren, die Methylene-, Vinylen- bzw. Imin-Brücken aufweisen, wurden auch Ethylen-³⁵ und Schwefel-verbrückte³⁶⁻³⁷ sowie Carbazol-basierte Materialien erfolgreich hergestellt. Die Arbeiten von Patil *et al.*³⁸ und Dierschke *et al.*³⁹ zu

Beginn der Jahrtausendwende verdeutlichen zusammenfassend, wie sich die beschriebenen Methoden der Mehrstufen-Prozesse zur Bildung unterschiedlich konstituierter Leiterpolymere mit Carbazol-Einheiten nutzen lassen (Abb. 15).

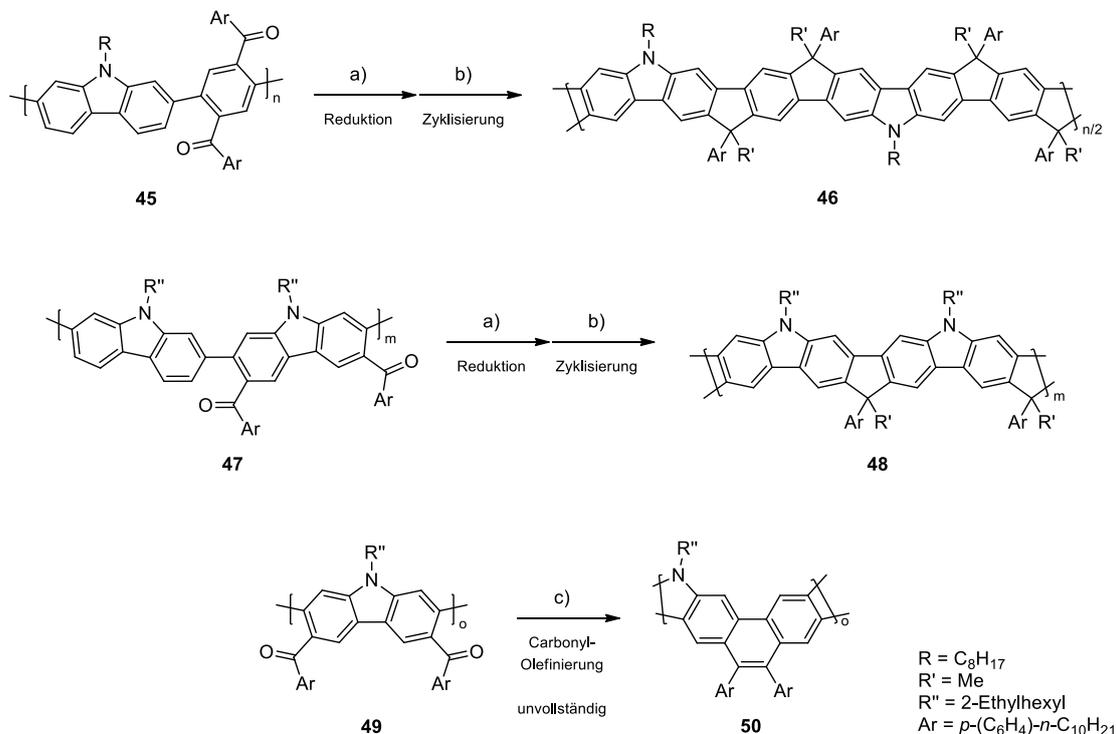


Abbildung 15 Methoden zur Herstellung von Carbazol-basierten Leiterpolymeren
 a) MeLi, THF, -78 °C auf RT, 18 h; b) BF₃·OEt₂, DCM, RT, 5 min; c) BCl₃ (1 M in DCM), Bis(tricyclohexylzinn)sulfid, 1,4-Dioxan, 120 °C, 18 h.

Durch Reduktion der Carbonyl-Funktionalitäten des Polyketon-Precursors **45** mit anschließender Zyklisierung konnte das blau fluoreszierende Leiterpolymer **46** als Carbazol-Analogon der **LPPPs** erhalten werden.³⁸ Die optischen Eigenschaften unterscheiden sich anhand einer leicht bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren nur minimal von denen der **LPPPs**.³⁸ Beim Austausch der Phenylen-basierten Diketon-Einheit gegen einen entsprechend derivatisierten Carbazol-Baustein kann das Polyketon **47** synthetisiert werden, das analog zur Herstellung von **46** zu dem grün fluoreszierenden Leiterpolymer **48** umgesetzt wurde. Im Gegensatz zu Leiterpolymer **46** liegen die Substituenten der Methylenebrücken (R' und Ar) bzw. der Carbazol-Einheiten (R'') jeweils auf derselben Seite des Polymerrückgrats.³⁹ Über die polymeranaloge Carbonyl-Olefinierung (vgl. Abb. 8) des Polycarbazols **49** wurde das Vinylen-verbrückte Leiterpolymer **50** erhalten, wobei eine quantitative Umsetzung aufgrund des schlechten Lösungsverhaltens des Precursors **49** nicht ermöglicht werden konnte. Dies wurde anhand der Keto-Schwingungsbanden im IR-Spektrum (Infrarot) des Polymers **50** nachgewiesen.³⁹ Das Leiterpolymer **46** wurde ebenso wie die **LPPPs**

mit hohen Molekulargewichten ($M_n = 35300 \text{ g/mol}$) und einer großen Anzahl an Wiederholungseinheiten (ca. 45) erhalten³⁸, während das Leiterpolymer **50** ebenso wie seine Acen-Analoga (vgl. Abb. 8) eher moderate Molekulargewichte aufzeigte ($M_n = 11000 \text{ g/mol}$)³⁹. Aufgrund des starken Aggregationsverhaltens des Polymers **48** konnte die vollständige "Verleiterung" NMR-spektroskopisch nicht eindeutig bewiesen werden, die optischen Spektren in verdünnten Lösungen spiegeln jedoch typische Eigenschaften der **LPPPs** wieder.³⁹

Aktuelle Arbeiten zeigen, dass auch weiterhin an neuen Methoden zur Herstellung von Leiterpolymeren geforscht und der Mehrstufen-Prozess für unterschiedlichste Systeme genutzt werden kann.⁴⁰⁻⁴² Beispielsweise berichteten Lee *et al.*⁴² über die sogenannte thermodynamisch kontrollierte Ringschluss-Olefinmetathese (RCM, *ring-closing olefin metathesis*) zur Darstellung des Carbazol-basierten Leiterpolymers **52** mit endständigen Styrol-Einheiten ($M_n = 15000 \text{ g/mol}$, ca. 23 Wiederholungseinheiten, Abb. 16).

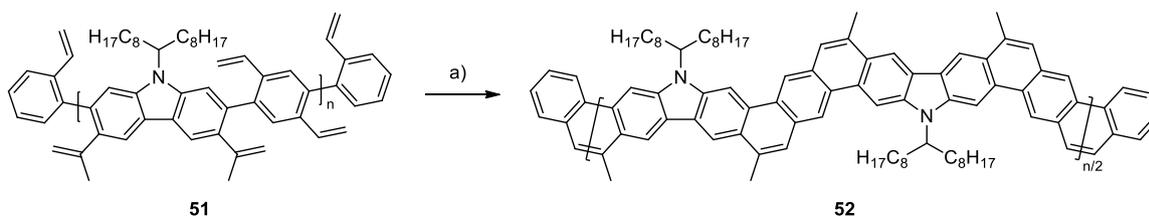


Abbildung 16 Synthese des Carbazol-basierten Leiterpolymers **52** über die RCM-Methode
a) Grubbs-Katalysator 2ter Generation, Toluol, 120 °C, 6 h.

Bei der Synthese wird der Precursor **51** in Anwesenheit eines Grubbs-Katalysators zweiter Generation in Toluol unter Erwärmen "verleitet". Die gute Löslichkeit des Leiterpolymers **52** ermöglichte die Verarbeitung des Materials zu dünnen Filmen und eine ausführliche Charakterisierung sowohl in Lösung als auch im Festkörper.⁴²

1.1.2 Eigenschaften "klassischer" LPPPs

Die optoelektronischen Eigenschaften von konjugierten, einzelsträngigen Polymeren wie **PPP** sind von der Geometrie des Polymerrückgrats abhängig. Den größten Einfluss hat dabei die Verdrillung der einzelnen Untereinheiten aufgrund der im System vorhandenen Substituenten. Des Weiteren werden die Eigenschaften durch den Aggregatzustand (in Lösung, im Film) und die Temperatur beeinflusst. Wird ein konjugiertes Gefüge in das starre, planare Grundgerüst eines Leiterpolymers eingebettet, werden die Eigenschaften weitestgehend nur von der räumlichen Anordnung des π -Systems (sog. π -Topologie) und der resultierenden Überlappung

der Orbitale von Kohlenstoff- und Heteroatomen bestimmt.⁹ Verdeutlicht werden kann dies anhand der Überführung der offenkettigen, polymeren Precursoren in die entsprechenden Leiterpolymere bei der Herstellung der **LPPPs** (Abb. 17, Bsp.: **Me-LPPP**). Die PPP-basierten Polyalkohole (Bsp.: **53**, durch Reduktion des Polyketons **14** mit MeLi erhalten, vgl. Kap. 1.1.1: Abb. 4) sind farblos, das Absorptionsmaximum liegt unter 300 nm ($n-\pi^*$ -Übergang). Aufgrund der starken Verdrillung der Phenylen-Einheiten gegeneinander ist die Überlappung der p-Orbitale und damit einhergehend die π -Konjugation auf ein Minimum reduziert, sodass die optischen Eigenschaften, die einem konjugierten Polymer im Allgemeinen zugesprochen werden, nahezu vollständig verloren gehen.^{9, 12} Bei der Einbettung der Polyalkohole in das entsprechende planare Leiterpolymer-Rückgrat (hier: **Me-LPPP**) färbt sich die Reaktionslösung bei Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ gelb und zeigt eine intensive blaue Photolumineszenz (PL). Das Absorptionsmaximum wird zu höheren Wellenlängen verschoben und ist im Bereich von 440-460 nm zu finden, das Emissionsmaximum um 460-470 nm.^{12, 16, 19} Dabei unterscheiden sich die Werte für die absoluten Maxima in Bezug auf die unterschiedlichen Substituenten an der Methylenbrücke, die durch die polymeranaloge Reduktion eingeführt wurden (H, Me, Ph), nur minimal voneinander.⁹ In Abbildung 17 (rechts) sind die normierten optischen Spektren für **Me-LPPP** in Lösung (Chloroform, schwarze Linien) und im Film (grüne Linien) dargestellt.

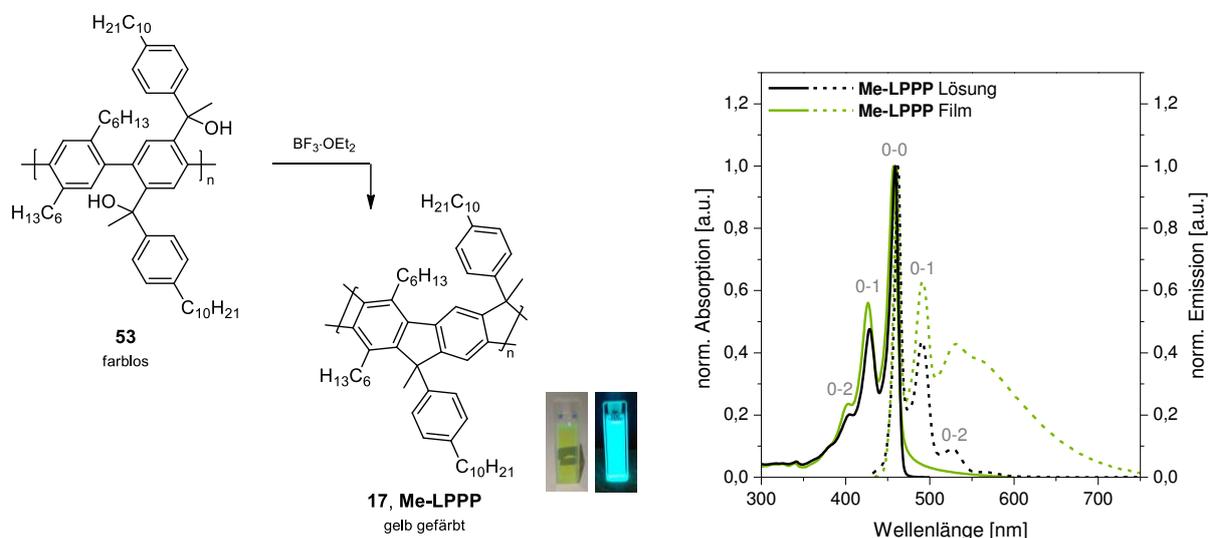


Abbildung 17 Umwandlung des Methyl-basierten Precursors **53** in das entsprechende Leiterpolymer (mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) und gelbe Färbung sowie blaue Fluoreszenz (UV-Lampe: $\lambda = 365 \text{ nm}$) von **Me-LPPP*** in Lösung (Chloroform) (links) und normierte Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von **Me-LPPP** in Lösung (Chloroform, schwarze Linien) und im Film (grüne Linien) ($\lambda_{\text{exc.}} = 430 \text{ nm}$) (rechts)

Die Absorptions- und Emissionsspektren sind nahezu spiegelsymmetrisch zueinander und zeigen sehr gut aufgelöste vibronische Seitenbanden, wobei der 0-0 Übergang am intensivsten

* **Me-LPPP** wurde freundlicherweise von Dr. Eduard Preis zur Verfügung gestellt ($M_n = 10500 \text{ g/mol}$, $M_w = 21500 \text{ g/mol}$).

ist.^{4, 9, 19, 43} Zudem sind die Spektren durch scharfe Kanten am jeweils langwelligsten Absorptionsmaximum (rechte Flanke) bzw. kurzwelligsten Emissionsmaximum (linke Flanke) gekennzeichnet, die anhand der hohen Ordnung in der Polymerkette begründet werden.^{4, 44} Der Emissionshintergrund des Filmspektrums (Abb. 17: rechts, grün gestrichelte Linie) im Bereich von 500-700 nm ist Strukturdefekten (sog. Keto-Defekte⁴⁵) zuzuschreiben, deren Entstehung im weiteren Verlauf dieses Kapitels im Detail besprochen wird.

Als Konsequenz der planaren, geometrisch fixierten, rigiden Leiterstruktur (**54**, Abb. 18: links) sind nur geringe Änderung der Geometrie beim Übergang vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand (π - π^* -Übergang) möglich. Dies spiegelt sich in der geringen Stokes-Verschiebung wieder, die aus der Differenz des langwelligsten Absorptions- und des kurzwelligsten Emissionsmaximums berechnet wird.^{12, 16, 18, 33, 46} Für **Me-LPPP** liegt diese sowohl in Lösung als auch im Film bei ca. 4 nm. Das Ethylen-verbrückte Analogon zu den **LPPPs** zeigt eine etwas größere Stokes-Verschiebung von 20 nm, da die Ethylen-Verbrückung eine gegenseitige Verdrillung benachbarter Phenylringe von ca. 20 ° entlang der Polymerkette ermöglicht (**55**, Abb. 18: rechts), sodass größere Änderungen der Geometrie beim Übergang in den angeregten Zustand resultieren können.³⁵

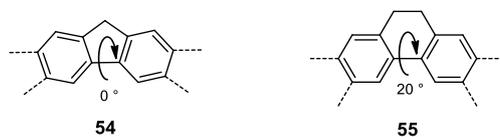


Abbildung 18 Unterschiede in der Verdrillung zwischen Methylen- und Ethylen-verbrückten Phenylringen nach Grimsdale et al.¹⁵

Anhand der optischen Spektren (vgl. Abb. 17) ist weiterhin zu erkennen, dass sich die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden im Film (gestrichelte Linien) kaum von der in Lösung unterscheidet (**Me-LPPP**, Lösung: $\lambda_{\text{max. Abs./Em.}} = 459/463$ nm, Film: $\lambda_{\text{max. Abs./Em.}} = 456/460$ nm). Zudem sind die effektiven Konjugationslängen der **LPPPs** für die Absorption (ca. 11-12 Wiederholungseinheiten) und die Emission (ca. 15 Wiederholungseinheiten) sehr ähnlich.¹⁹ Da für die **LPPPs** nicht-strahlende Übergänge in den Grundzustand beschränkt sind, weisen sie sehr hohe PL-Quantenausbeuten (PLQY, *photoluminescence quantum yield*) sowohl in Lösung (**Me-LPPP**: PLQY ≈ 90 %) als auch im Film (bis zu 40 %) auf. Die angeführten Beobachtungen werden wiederum auf die starre Struktur der Leiterpolymere zurückgeführt.^{19, 44}

Aufgrund ihrer guten Löslichkeit können **LPPPs** zu Filmen mit hoher optischer Qualität (**Me-LPPP**: Filmdicken 20-2000 nm) verarbeitet werden. In Zusammenhang mit ihren geringen Bandlücken ($E_g \approx 2,7$ eV)⁴⁷ sowie ihrer hohen thermischen und photochemischen Stabilität

eignen sich **LPPPs** als Emitter- bzw. aktive Materialien in elektronischen Bauteilen wie OLEDs, organischen Lasern oder organischen Feldeffekttransistoren (OFET, *organic field effect transistor*).^{4, 9, 15, 16, 20} Bei Verwendung der **LPPPs** muss jedoch das Auftreten einer langwelligeren, (gelb)grünen Emissionsbande im Film beachtet werden. Beispielsweise zeigt **H-LPPP** neben der strukturierten Emissionsbande um 440 nm eine weitere breite, strukturlose Bande um 600 nm. Zudem verliert die blaue Emissionsbande beim Tempern auf 150-180 °C stark an Intensität, sodass beispielsweise für Einschicht-LEDs auf Basis von **H-LPPP** eine gelbe Elektrolumineszenz (EL) mit geringer interner Quanteneffizienz (< 0,5 %) beobachtet wurde.^{19, 43, 48} Diese Beobachtungen wurden zunächst mit intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den planaren Polymerketten im angeregten Zustand (Bildung von Excimeren, vgl. Kap. 1.3.1) bzw. im Grundzustand (Aggregate durch π -stacking) begründet. Da sich die Mobilität der Polymerketten bei zunehmender Temperatur erhöht, kann die intermolekulare Interaktion begünstigt werden, was eine mögliche Erklärung für das Verschwinden der blauen Fluoreszenz beim Tempern lieferte.^{25, 44, 48-50}

Wie **H-LPPP** zeigt auch **Me-LPPP** im Film eine verstärkte Emission im Bereich von 560 nm (vgl. Abb. 17: rechts, grün gestrichelte Linie). Die Intensität dieser Bande ist jedoch wesentlich geringer als für **H-LPPP** und ändert sich beim Tempern nur geringfügig. Somit zeigt **Me-LPPP** eine stabilere blaue Fluoreszenz und es konnten OLEDs mit einer homogenen, blaugrünen EL verwirklicht werden.⁵¹ Zudem wurde **Me-LPPP** aufgrund seiner starken stimulierten Emission in Verbindung mit hohen Elektrolumineszenz-Quantenausbeuten 1998 von Kallinger *et al.*⁵² als aktives Medium in einem flexiblen, organischen DFB-Polymerlaser (*distributed feedback*) mit einer blaugrünen Laseremission ($\lambda = 487$ nm) verwendet (Abb. 19).^{2, 51-54}

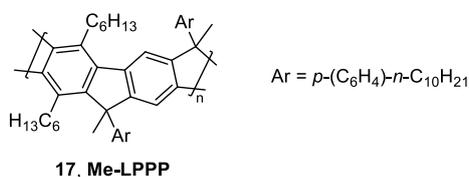


Abbildung 19 Photographie des flexiblen DFB-Polymerlasers mit **Me-LPPP** als aktivem Material (mit Erlaubnis zur Verwendung aus der Veröffentlichung von Scherf *et al.*⁴)

Des Weiteren wurden **LPPPs** eingesetzt, um grundlegende Erkenntnisse bezüglich der optoelektronischen Eigenschaften von und Prozessen in konjugierten Polymeren, vor allem im Vergleich von doppel- und einzelsträngigen Polymeren (Struktur-Eigenschaftsbeziehungen), zu erhalten. Dabei wurden ebenfalls neuartige Messmethoden entwickelt.⁵⁵⁻⁶⁵

Viele der genannten Veröffentlichungen weisen bei der Verwendung der **LPPPs** als aktive Materialien auf die rotverschobene, breite Emissionsbande hin, insbesondere in Bezug auf die Degradation in organischen Bauelementen wie OLEDs, bei denen sich die gewünschte blaue Fluoreszenz in eine unerwünschte blaugrüne bzw. gelbe Fluoreszenz umwandelt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für die strukturverwandten Polyfluorene **56** bzw. **57** (Abb. 20) gemacht.⁶⁶⁻⁶⁷ Das Auftreten der langwelligen Emissionsbande für die Polyfluorene konnte 2002 von List *et al.*⁶⁶, im Vergleich mit den optischen Eigenschaften von Fluorenon (**58**), spektroskopisch (PL, IR) sogenannten Keto-Defekten, wie in Struktur **59** gezeigt, zugeordnet werden. Diese können sowohl während der Synthese des Fluoren-Monomers (monoalkyliertes Fluoren-Monomer als Nebenprodukt führt zu monoalkylierten Einheiten in der Polymerkette, **56**) als auch aufgrund von photo- bzw. elektrooxidativen Degradationsprozessen (auch bei dialkylierten Fluoren-Einheiten, **57**) entstehen.

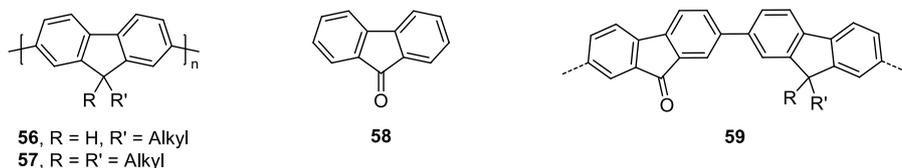


Abbildung 20 Strukturen Fluoren-basierter Verbindungen zur Verdeutlichung von Keto-Defekten

Die Keto-Defekte agieren dabei als energetisch niedrig liegende Einfangstellen (Fallenzustände) für Singulett-Exzitonen sowie für Ladungsträger. Als Mechanismen für das Einfangen der Exzitonen werden sowohl Dipol-Dipol induzierte (Anregungs-)Energieübertragungen vom Förster-Typ bzw. migrationsgestützte Prozesse angegeben. Diese treten verstärkt intermolekular (Exzitonen-Diffusion in drei Dimensionen) auf, sodass die beobachtete rotverschobene, breite Emissionbande ($\lambda \approx 540$ nm) im Filmspektrum wesentlich deutlicher ausgeprägt ist als in Lösung, wo die Diffusion der Exzitonen nur in einer Dimension entlang der Polymerkette erfolgt.⁶⁶⁻⁶⁸

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Fluoren-basierten Materialien zu den **LPPPs** wurde untersucht, ob sich die These der Keto-Defekte als Ursache für die rotverschobene Emissionsbande auf die **LPPPs** übertragen lässt (**60**, Abb. 21). Für den Nachweis führte Lupton⁶⁸ 2002 zeitaufgelöste PL-Messungen für **Me-LPPP** durch. Sowohl in verdünnten Lösungen als auch im Film konnte für das Leiterpolymer eine weitere Emissionsbande um 560 nm beobachtet werden, deren Intensität mit der Zeit stetig zunahm. Dabei trat – wie bei Polyfluorenen – die zusätzliche Bande im Film früher auf und zeigte ebenfalls eine höhere Intensität als in Lösung. Somit konnte die These, dass die zusätzliche Bande durch die

Fluoreszenz von Excimer-Spezies entsteht⁴⁴, widerlegt werden, da sich diese in verdünnten Lösungen nicht bilden können. Im Film und in stark konzentrierten Lösungen hingegen kann neben den Defekten auch die Aggregation der Polymerketten Einfluss auf das Auftreten rotverschobener Emissionsbanden haben.⁶⁸

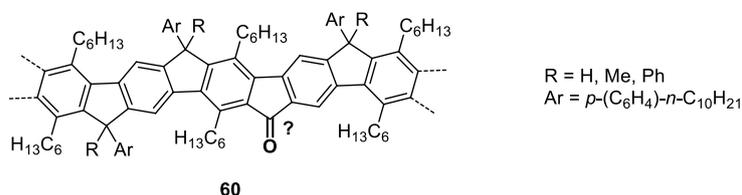


Abbildung 21 Keto-Defekte in LPPPs als Ursache für die beobachtete rotverschobene Emissionsbande?

Romaner *et al.*⁴⁵ führten aufgrund der Ergebnisse von Lupton zeitabhängige (0-120 Stunden) PL- und IR-Messungen der Polymerfilme von **H-LPPP** und **Me-LPPP** sowohl unter Luftausschluss (im Vakuum) als auch unter Umgebungsbedingungen bei 120 °C durch. Dabei konnte für beide Leiterpolymere eine Intensitätszunahme der langwelligen Emissionsbande mit steigender Temperatur in Anwesenheit von Sauerstoff beobachtet werden, während im Vakuum nur geringe Änderungen in den Spektren zu erkennen waren. Gleichzeitig traten in den entsprechenden IR-Spektren unterschiedliche Carbonyl-Schwingungsbanden im Bereich von 1630-1750 cm⁻¹ auf, deren Intensitäten dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigten. Zudem wurde festgestellt, dass die Degradation von **H-LPPP** deutlich stärker und schneller erfolgte als von **Me-LPPP**. Da sich die beiden Leiterpolymere nur am verbrückenden Kohlenstoffatom in ihrer Struktur unterscheiden, müssen die Defekte an den Methylenbrücken lokalisiert sein.

Abbildung 22 zeigt den von Romaner *et al.*⁴⁵ postulierten Mechanismus der thermisch bzw. (UV-)Licht induzierten Degradation unter Bildung von Keto-Defektstellen am Beispiel von **H-LPPP** (in Anwesenheit von O₂).

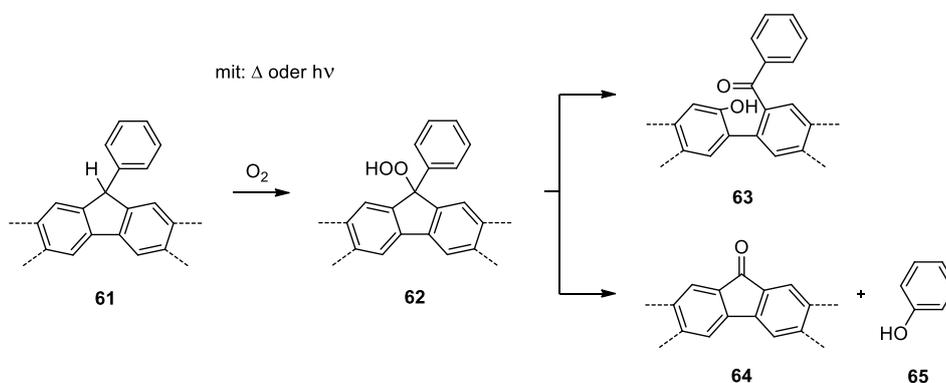


Abbildung 22 Bildung von Keto-Defekten in PPP-basierten Leiterpolymeren in Anwesenheit von Luftsauerstoff und unter Einfluss von Hitze bzw. Licht am vereinfachten Beispiel von **H-LPPP** (nach Romaner *et al.*⁴⁵)

Unter Einfluss von Hitze oder Bestrahlung mit UV-Licht können Sauerstoffmoleküle am Brückenkohlenstoffatom (**61**) unter Ausbildung einer Hydroperoxid-Gruppe (**62**) angreifen. Da dieses Kohlenstoffatom an drei Benzolringe gebunden ist, kann jede dieser C-Benzol-Bindungen während der Oxidation unter Ausbildung der Verbindungen **63** bzw. **64** und **65** gebrochen werden. In beiden Fällen wird neben einer Keto-Funktionalität auch eine Hydroxy-Funktionalität erhalten. Der Keto-Defekt in Struktur **64** ist denen in Fluoren-basierten Polymeren ähnlich⁶⁶ (**59**, vgl. Abb. 20), bei denen die planare Struktur immer erhalten bleibt. In Verbindung **63** ist die Methylenbrücke hingegen aufgebrochen, sodass eine Rotation um die verknüpfende C-C-Bindung ermöglicht wird und eine Verdrillung in der Polymerkette resultieren kann. Dies hat wiederum Einfluss auf die optischen Eigenschaften, da die Überlappung der p-Orbitale im Bereich dieser Defektstellen geringer ist und damit die π -Konjugation verringert wird. Da sich protonierte Methylenbrücken leichter oxidieren lassen als die entsprechend Methyl-substituierten Brücken, erfolgt die Degradation für **Me-LPPP** langsamer als für **H-LPPP**. Innerhalb einer definierten Zeitspanne entstehen in **Me-LPPP** weniger Defektstellen, sodass eine stabilere blaue Fluoreszenz erhalten wird.^{2, 19-20, 45} Bei den **LPPPs** können Keto-Defekte neben der oxidativen Degradation auch während der Synthese "entstehen", beispielsweise durch die unvollständige Reduktion des Polyketon-Precursors.^{2, 69}

Neben ihrem Einfluss auf die effektive Konjugation können strukturelle Defekte – vor allem, wenn sie eine Torsion ermöglichen – auch Auswirkungen auf die intermolekulare Wechselwirkungen (Packung), Stabilität, elektrische Leitfähigkeit bzw. Ladungsträgermobilität haben. Aufgrund dessen wurde nach Möglichkeiten gesucht, diese Defekte nachträglich zu entfernen bzw. diesen vorzubeugen.^{2, 4} In Bezug auf die **LPPPs** werden im Folgenden zwei Beispiele angeführt, bei denen über alternative Synthesestrategien und strukturelle Änderungen Defekte minimiert werden konnten.

Sogenannte regelmäßige Stufenleiter-Polymere wie Leiter-Poly(pentaphenylen)⁷⁰⁻⁷¹ (**67**) zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht aus einem vollständig doppelsträngigen Rückgrat bestehen, sondern planare Einheiten vorweisen, die über eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind (Abb. 23: links, einfachster Vertreter: Polyfluoren, vgl. Abb. 20).⁷²⁻⁷⁴ Das PL-Spektrum eines Polymerfilms von **67** zeigte auch nach 24 Stunden bei einer Temperatur von 200 °C (Tempern) keinen Hinweis auf Keto-Defektstellen, sodass mit **67** als aktivem Material OLEDs mit einer stabilen, blauen Elektrolumineszenz ($\lambda_{\text{max. Em.}} \approx 440 \text{ nm}$) verwirklicht wurden. Die optischen Spektren sind nahezu identisch mit denen der **LPPPs** und weisen die für Leiterpolymere typischen Eigenschaften wie die geringe Stokes-Verschiebung ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} \approx 7 \text{ nm}$)

und scharfe Absorption- und Emissionkanten auf. Das Stufenleiter-Polymer wurde über eine Homokupplung des dibromierten Monomers **66** unter Standardbedingungen nach Yamamoto mit hohen Molekulargewichten ($M_n = 28000$ g/mol) erhalten und zeigte eine sehr gute Löslichkeit. Da die Verbrückung der Phenylringe zur Planarisierung des Systems hier während der Synthese des Monomers und nicht polymeranalog erfolgt, können Keto-Defekte durch eine unvollständige Zyklisierung ausgeschlossen werden.¹⁵

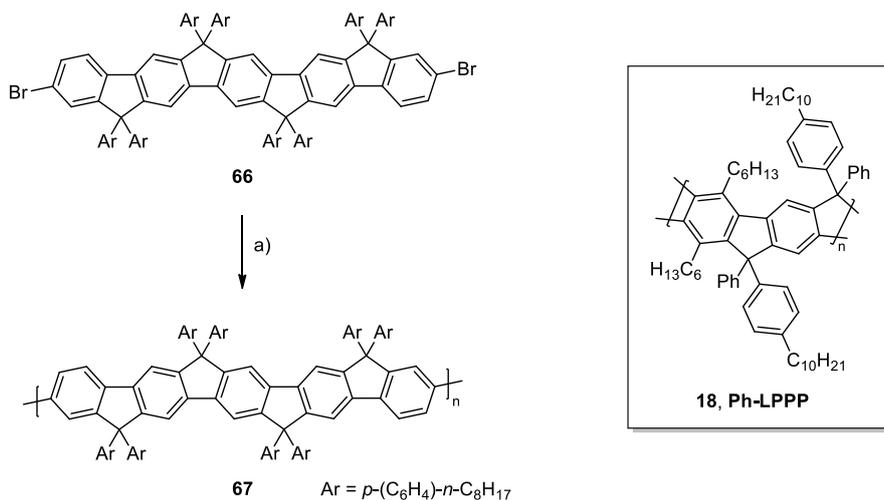


Abbildung 23 Beispiel für ein Stufenleiter-Polymer mit stabiler blauer Fluoreszenz (links) und Struktur von **Ph-LPPP** (rechts)

a) $Ni(COD)_2$, BPy, COD, DMF, Toluol, 75 °C, 48 h.

Die Methylenbrücken sind zudem Phenyl-substituiert, sodass eine oxidative Degradation im Polymer im Vergleich zu **H-LPPP** und **Me-LPPP** deutlich erschwert wird. Beispielsweise kann für das Alkyl-/Phenyl-substituierte Analogon von Polymer **67** im Film eine rotverschobene Bande um 560 nm beim Tempern des Polymerfilms beobachtet werden. Somit wurde gezeigt, dass Phenyl-Substituenten an den Methylenbrücken eine erhöhte oxidative Stabilität ermöglichen.^{20, 70} Auch das Phenylen-basierte Leiterpolymer **Ph-LPPP** (vgl. Abb. 23: rechts) zeigt nur eine sehr geringe Anzahl an Keto-Defekten. Im EL-Spektrum des Films (**Ph-LPPP**) wird eine zusätzliche Bande mit vibronischer Feinstruktur um 600 nm beobachtet, die jedoch aus angeregten Triplett-Zuständen (Phosphoreszenz) resultiert, bedingt durch die Anwesenheit von kovalent gebundenen Palladium-Defektzentren (aus der Suzuki-Kreuzkupplung) im Polymer.^{15, 20, 75-76}

Ein weiteres Beispiel für ein Leiterpolymer mit stabiler blauer Fluoreszenz ist das von Wu *et al.*⁶⁹ erstmals vorgestellte *Spirobifluoren*-verbrückte **LPPP**-Analogon **71** (Abb. 24). Der Aufbau der Leiterstruktur erfolgt ebenfalls über eine Friedel-Crafts-analoge Alkylierung in Anwesenheit von $BF_3 \cdot OEt_2$ als Lewis-Säure, hier jedoch unter Verwendung des Polyethers **70**.

Über eine Polykondensation nach Suzuki unter Verwendung des dibromierten Monomers **68**, das die Ether-Funktionalitäten trägt, und des diborylierten *Spirobifluorens* **69** wurde der Precursor **70** mit Molekulargewichten von 12600 g/mol (M_n) erhalten. Dabei wurde das einfach borylierte Analogon von Monomer **69** zusätzlich als *end-capper* verwendet, um eine definierte Struktur der Kettenenden zu ermöglichen. Die Ether-Funktionalitäten werden verwendet, da die freien Alkohol-Endgruppen die effektive Kupplung zwischen den Monomeren verhindern. Zudem bestand die Strategie darin, die Reduktion eines Polyketon-Precursors zu umgehen, da bei unvollständiger Reaktion Keto-Defekte gebildet werden. Des Weiteren unterdrückt das *Spirozentrum* die Bildung von Defektstellen über oxidative Prozesse, sodass das Polymer **71** eine sehr stabile, blaue Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max. Em.}} = 464 \text{ nm}$) im Film (Tempern bis 120 °C über 24 Stunden) sowie eine ebenfalls stabile Elektrolumineszenz im elektronischen Bauelement (OLED) zeigte. Wie auch für das Stufenleiter-Polymer **67** (vgl. Abb. 23) werden für das rigide Leiterpolymer **71** die typischen Eigenschaften der **LPPPs**, wie eine sehr geringe Stokes-Verschiebung ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} \approx 2 \text{ nm}$), beobachtet.

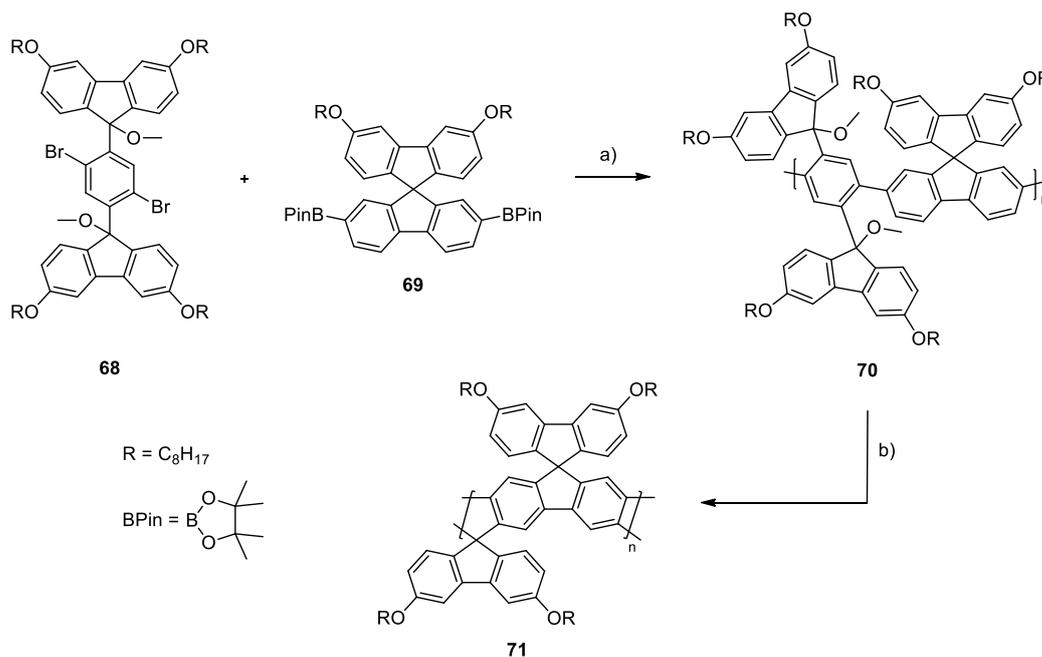


Abbildung 24 Beispiel für ein Spirobifluoren-verbrücktes Leiterpolymer mit stabiler blauer Fluoreszenz
 a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Wasser, THF, 120 °C, 120 h; b) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, DCM, RT, 10 min.

2009 veröffentlichten Wang *et al.*⁷⁷ eine alternative Synthesestrategie zur Herstellung von *Spirobifluoren*-basierten Leiterpolymeren (Abb. 25). In Analogie zur Darstellung der **LPPPs** (vgl. Kap. 1.1.1: Abb. 4) wird im ersten Schritt über eine Pd-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung der polymere Polyketon-Precursor **74** unter Verwendung des Diketons **72** und des Diboronsäureester **73** (Pin = Pinakolester) gebildet, der polymeranalog unter Verwendung von

Methansulfonsäure in einer Tandem-Zyklisierung in die "verleiterte" Struktur überführt wird. Bei der Synthese des Precursors wird Phenylboronsäure als *end-capper* verwendet, um der Bildung endständiger Keto-Gruppen vorzubeugen. Für das Spirobifluoren-basierte Leiterpolymer **75** ($M_n = 17500$ g/mol) wurden nahezu identische optische Eigenschaften und eine ebenso gute thermooxidative Stabilität wie für das von Wu *et al.*⁶⁹ synthetisierte Leiterpolymer **71** beobachtet.⁷⁷ Im Vergleich mit der Strategie von Wu *et al.* (vgl. Abb. 24) ergibt sich für die Polymersynthese über das Monomer **72** ein deutlich verkürzter und vereinfachter Synthesepfad.⁷⁷

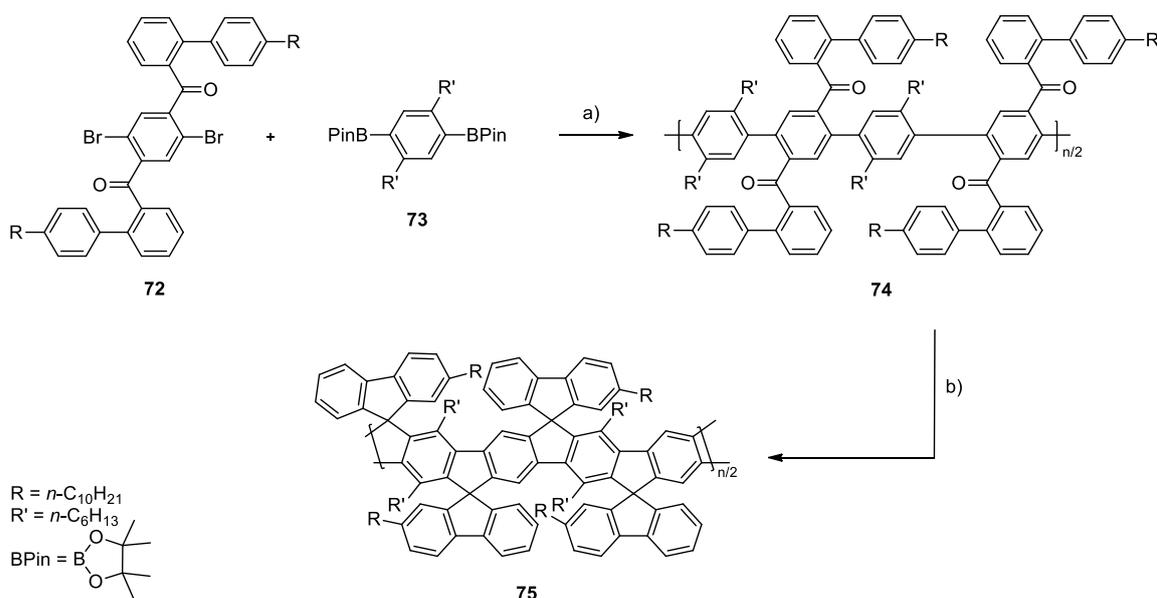


Abbildung 25 Alternativer Syntheseweg für Spirobifluoren-basierte Leiterpolymere

a) 1. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, wässrige K_2CO_3 -Lösung, Toluol, 120°C , 72 h; 2. Phenylboronsäure, 120°C , 24 h; b) Methansulfonsäure, 180°C , 48 h.

In Bezug auf die "klassischen", PPP-basierten Leiterpolymere (**LPPPs**) kann festgehalten werden, dass die geometrisch fixierte, planare Struktur typische optoelektronische Eigenschaften induziert. Die Polymere zeichnen sich durch sehr gut aufgelöste, spiegelbildsymmetrische Absorptions- und Emissionsspektren mit geringen Stokes-Verschiebungen aus, wobei nur minimale Veränderungen zwischen den Lösungs- und Filmspektren zu beobachten sind, was auf eine weitgehend amorphe Festkörperstruktur hinweist. In der PL und der EL zeigt sich im Film aufgrund der Anwesenheit von Keto-Defekten eine zusätzliche, grüne bis gelbgrüne Emissionsbande im Bereich von 560-600 nm, deren Intensität unter anderem von der oxidativen Stabilität der Methylenbrücken-Substituenten (H, Me, Ph) abhängig ist.

1.2 Einbettung einer Donor-Akzeptor-Einheit in ein Leiterpolymer-Rückgrat

1.2.1 Donor-Akzeptor-Systeme auf Basis multifusionierter (Hetero-) Aromaten

Neben den in Kapitel 1.1 aufgezeigten Leiterpolymeren existiert eine weitere Klasse an Materialien, die als *stepladder-type* beschrieben werden und Elemente mit Leiter-Struktur enthalten (ähnlich zu den Stufenleiter-Polymeren, Kap. 1.1.2: Abb. 23) und einen hohen Anteil an Heteroatomen aufweisen. Derartige Polymere wurden erfolgreich als aktive Materialien in optoelektronischen Anwendungen eingesetzt.⁷⁸⁻⁸⁴ Als interessante Vertreter dieser Klasse können die in Abbildung 26 gezeigte Copolymere **76-78** genannt werden. Beispielsweise ist das Copolymer **76** aus alternierenden, leiter-artigen Indacenothienothiophen- und Quinoxalin-Einheiten aufgebaut.⁸³

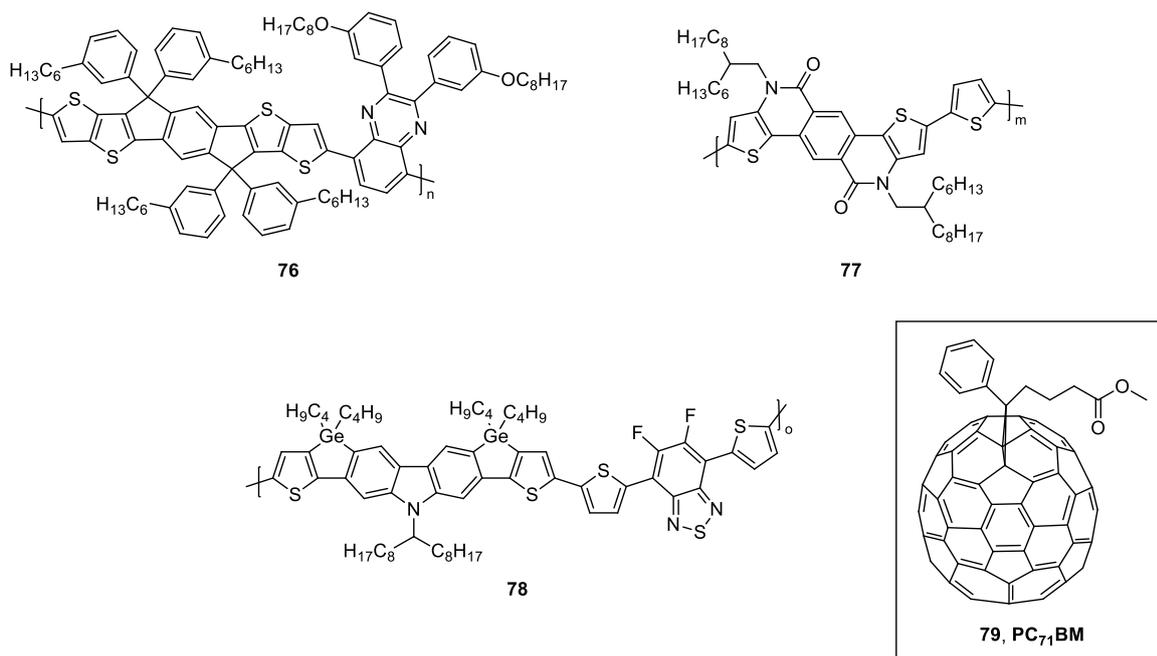


Abbildung 26 Beispiele für Leiter-ähnliche Copolymere und Struktur des Fullerenes **PC₇₁BM**

Untersucht wurde hier unter anderem der Einfluss der Position der Hexylketten an den äußeren Benzolringen (*meta* (**76**) oder *para*) in Hinblick auf die optoelektronischen Eigenschaften. Entsprechende organische Solarzellen (OSCs, *organic solar cell*) mit [6,6]-Phenyl-C₇₁-Buttersäuremethylester (**PC₇₁BM**) als Elektronenakzeptor- und Polymer **76** als Elektronendonator-Material zeigten Effizienzen von bis zu 6,8 % (PCE, *power conversion*

efficiency).⁸³ Basierend auf pentazyklischen, aromatischen Lactam-Einheiten konnten Li *et al.*⁸⁴ unter Verwendung von Copolymer **77** in einer invertierten Solarzelle noch höhere Effizienzen erreichen (**77:PC71BM**, PCE = 9,20 %). Die Arbeitsgruppe um Cheng⁷⁸ stellte alternierende Copolymere vor, bei denen die Leiter-artige Einheit durch Fusionierung von Carbazol mit zwei Thiophenen über eine Germanium-Verbrückung aufgebaut ist (**78**). In invertierten Solarzellen (**78:PC71BM**) wurden Effizienzen von 4,50 % erzielt.

Bei den in Abbildung 26 gezeigten Beispielen handelt es sich um sogenannte alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere (D-A, Abb. 27: links). Beispielsweise stellt die Leiter-artige Einheit in Copolymer **76** den elektronenreichen Donor (D) und die Quinoxalin-Einheit den elektronenarme Akzeptor (A) dar (Abb. 27: rechts).

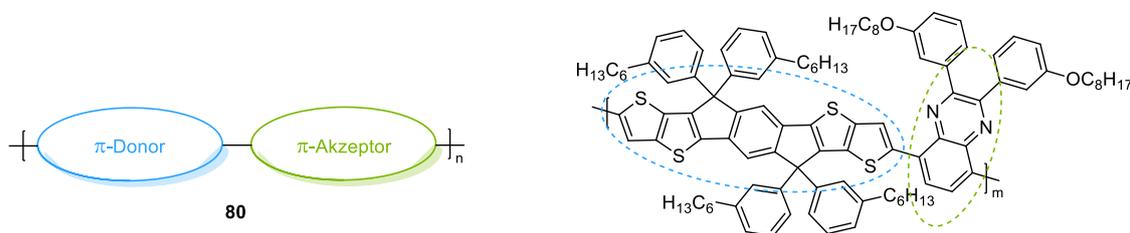


Abbildung 27 Allgemeine Struktur eines alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymers (links) und Beispiel (rechts)

Das D-A-Konzept ist vor allem auf dem Gebiet der OSCs ein wichtiges Werkzeug zur Entwicklung und Herstellung neuartiger, aktiver Materialien, da über die Wahl von Donor und Akzeptor Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften genommen werden kann. Die Interaktion zwischen unterschiedlichen Donoren und Akzeptoren und damit einhergehend die Delokalisierung der π -Elektronen bereiten den Weg zur Anpassung der Bandlücke, der Lage der Energieniveaus (Molekülorbitale) sowie der Ladungstransfereigenschaften. Beispielsweise werden für OSCs möglichst geringe Bandlücken im aktiven Material benötigt, um einen größtmöglichen Teil des breiten Spektrums des einfallenden Sonnenlichts abzudecken. Im Allgemeinen wird ein schwacher Donor zur Ausbildung eines niedrig liegenden HOMOs (*highest occupied molecular orbital*) favorisiert, während die Lage des LUMOs (*lowest unoccupied molecular orbital*) – und damit die Größe der Bandlücke – über einen starken Akzeptor bestimmt wird. Über die Seitengruppen kann zudem Einfluss auf die Löslichkeit und die strukturelle Orientierung der D-A-Copolymere genommen werden.^{83, 35}

Die alternierenden Copolymere **76-78** (vgl. Abb. 26) zeigen als zweite Gemeinsamkeit eine multizyklische, aromatische Einheit aus mehreren kondensierten (Hetero-)Aromaten. Diese Bausteine zeichnen sich durch hohe Stabilitäten (thermisch, chemisch, mechanisch) und eine

sehr planare Struktur aus. Die Planarität ermöglicht im Vergleich mit entsprechenden unverbrückten Einheiten eine maximale Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen und somit eine maximale Konjugation bzw. Delokalisierung der π -Elektronen. Dies kann wiederum in der Verkleinerung der Bandlücke resultieren. Weiterhin führt die Planarisierung zur Reduktion der strukturellen Reorganisationsenergie, die wiederum zur Verbesserung der intrinsischen Ladungsträgermobilität beiträgt.^{15, 78, 85} Zusammenfassend wurde über die Verknüpfung des D-A-Konzepts mit der Verwendung (multi)fusionierter Ringsysteme eine neuartige Klasse von Polymeren entwickelt, die ihr Potential als aktive Materialien in organischen Bauelementen wie OSCs erfolgreich unter Beweis gestellt haben. Die Arbeitsgruppe um Hsu⁸⁵ machte in diesem Zusammenhang auf die in Abbildung 28 gezeigten pentazyklischen Bausteine **81** und **82** aufmerksam.

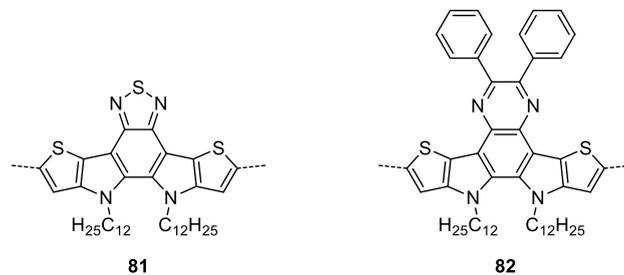


Abbildung 28 Strukturen der beiden pentazyklischen, fusionierten D-A-Einheiten nach Cheng et al.⁸⁶⁻⁸⁷

In den gezeigten Bausteinen sind jeweils zwei elektronenreiche Thiophen-Einheiten (D) über ihre 3-Position kovalent über eine alkylierte Stickstoffbrücke mit den 5- und 6-Positionen des zentralen BT- (**81**, A) bzw. Quinoxalin-Grundgerüsts (**82**, A) in einer coplanaren Einheit verbunden. Die beiden Systeme vereinen das D-A-Konzept mit den Vorteilen von fusionierten, planaren Strukturen optimal. Entsprechende Oligomere und Copolymere auf Basis dieser Verbindungen zeigten in organischen Solarzellen unter anderem Effizienzen von über 3 % sowie gute Ladungsträgermobilitäten.⁸⁵⁻⁹⁰ Nichtsdestotrotz sind Materialien basierend auf den Strukturen **81** und **82** in der Literatur bis heute wenig erforscht und wurden trotz ihrer interessanten Struktur und ihrem damit verbundenen Potential nur selten in ein Polymerrückgrat eingebaut.

1.2.2 Motivation und Strategie

In ersten Teil dieser Arbeit wird die Einbettung des Donor-Akzeptor-Bausteins Dithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol⁸⁸ (**81**, DTPBT) in das vollständig planare Rückgrat der PPP-basierten Leiterpolymere (**LPPPs**) beschrieben (Abb. 29). Neben der erfolgreichen Synthese lag die Motivation darin begründet, einen Vergleich mit den für **LPPPs** typischen optischen Eigenschaften wie eine geringe Stokes-Verschiebung sowie scharfen Absorptions- und Emissionskanten vorzunehmen.

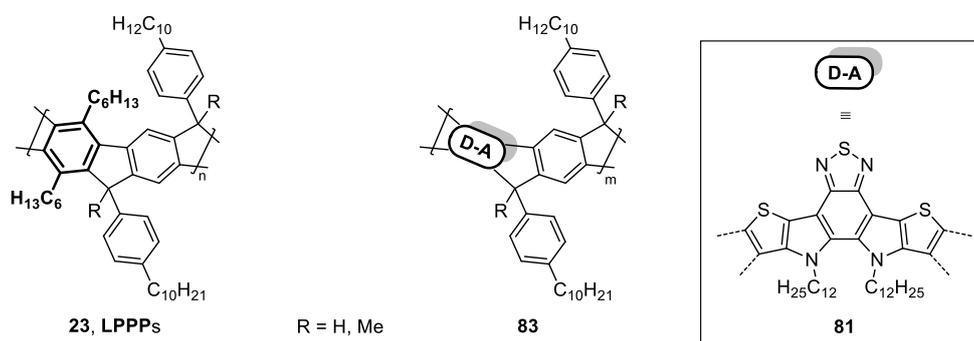


Abbildung 29 Einbettung eines D-A-Systems in ein Leiterpolymer-Rückgrat

Für das planare DTPBT-Grundgerüst zeigen sich im Monomer-Kristall starke π - π -Wechselwirkungen. Im Absorptionsspektrum (in Lösung) wird die Bande bei 313 nm den π - π^* -Übergängen der pentazyklischen Einheit zugeordnet. Neben einer energetisch niedriger liegenden ICT-Bande (*intramolecular charge transfer*) bei 437 nm wird aufgrund der kompakten D- π -A Struktur eine weitere Ladungstransferbande ($\lambda = 368$ nm) beobachtet. Für DTPBT-basierte Verbindungen ergeben sich große Stokes-Verschiebungen ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 91$ nm in Toluol) sowie eine stark bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums mit zunehmender Lösungsmittelpolarität (positiver solvatochromer Effekt in der Fluoreszenz, siehe Kapitel 1.2.5.3). Dies weist auf einen effektiven intramolekularen Ladungstransfer zwischen den Thieno[3,2-*b*]pyrrol-Einheiten und dem BT-Kern im angeregten Zustand hin.⁸⁶ Es wird überprüft, in wie weit sich die für DTPBT-basierte Materialien typischen Eigenschaften in den D-A-Leiterpolymeren widerspiegeln.

Die Strategie zur Herstellung der DTPBT-basierten Leiterpolymere basiert auf dem Mehrstufen-Prozess nach Scherf und Müllen¹² (Abb. 30, vgl. auch Kap. 1.1.1: Abb. 4 für die Herstellung der **LPPPs**). Die Synthese des Polyketon-Precursors **C(O)-DTPBT-P** erfolgte zunächst über die Polykondensation nach Stille unter Verwendung der literaturbekannten Monomere

10,11-Didodecyl-2,8-bis(trimethylstannyl)-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**DTPBT-SnMe₃**)⁹¹ und 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**C(O)-P-Br**)^{12, 92}.

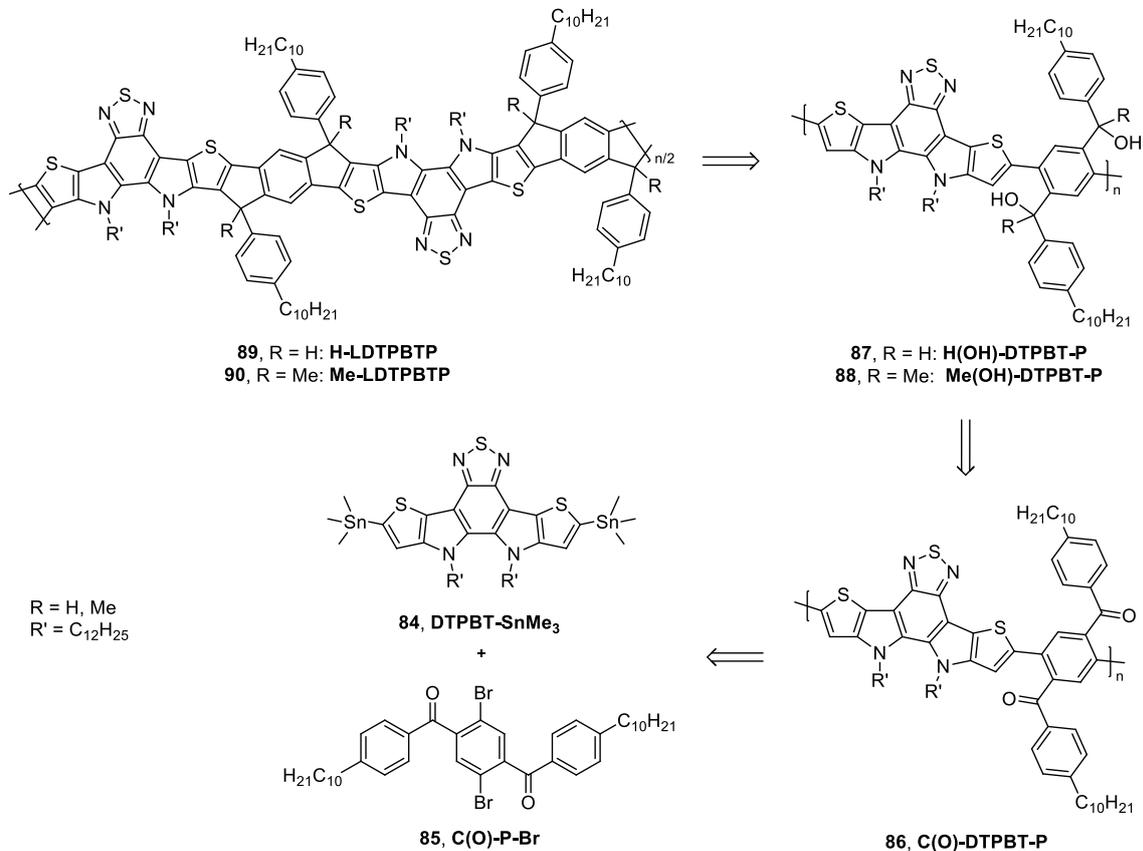


Abbildung 30 Retrosynthetische Überlegung zu den DTPBT-basierten Leiterpolymeren

Wie in Kapitel 1.2.4 gezeigt wird, wurde die Herstellung des Polyketon-Precursors auch unter Inversion des Substitutionsmusters an den Monomeren durchgeführt, sodass der entsprechend dibromierte DTPBT-Baustein (**C(O)-DTPBT-Br**) mit dem distannylierten (**C(O)-P-SnMe₃**) bzw. diborylierten (**C(O)-P-BPin**) Diketon umgesetzt wurde (Abb. 31).

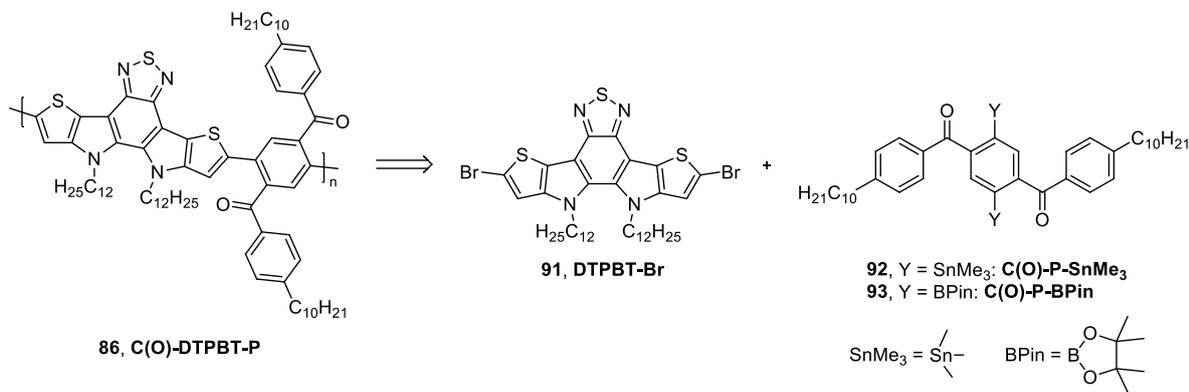


Abbildung 31 Retrosynthetische Überlegung zur Herstellung des Polyketon-Precursors unter Inversion des Substitutionsmusters an den Monomeren

Nach der erfolgreichen Synthese von **C(O)-DTPBT-P** wurden die Bedingungen, die auch für die Herstellung der **LPPPs** gelten¹⁶, angewendet (Abb. 30): 1. die quantitative Reduktion des Polyketons zu den entsprechenden Polyalkoholen **H(OH)-DTPBT-P** und **Me(OH)-DTPBT-P** unter Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid¹² (LAH, R = H) bzw. Methyllithium¹⁸ (MeLi, R = Me); 2. die quantitative Zyklisierung der Polyalkohole mit Hilfe einer Lewis-Säure zu den Leiterpolymeren **H-LDTPBTP** und **Me-LDTPBTP**. Die Vollständigkeit der Reaktionen wurde spektroskopisch (IR, UV/Vis, PL, NMR) überprüft. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass das heteroaromatische System bei den polymeranalogen Reaktionen erhalten bleibt, da an der 2,1,3-Thiadiazol-Einheit bekannterweise Reaktionen wie z. B. nukleophile Angriffe am Schwefelatom oder Reduktionen zum Diamin unter Verwendung von Reduktionsmitteln, die Hydrid-Ionen übertragen, erfolgen können.⁹³⁻⁹⁵

Des Weiteren werden die Ergebnisse für die Synthese, Reduktion und "Verleiterung" der beiden strukturverwandten, D-A-basierten Polyketon-Precursoren **C(O)-fDTBT-P** und **C(O)-DTPBT-T** vorgestellt (Abb. 32).

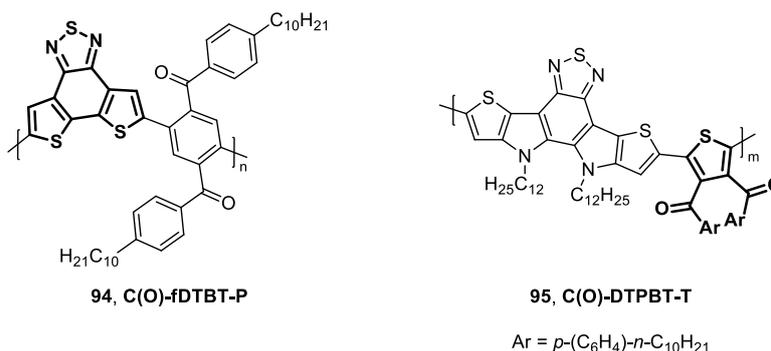


Abbildung 32 Strukturen der alternativen Polyketon-Precursor

Im ersten Beispiel wurde anstelle des DTPBT-Bausteins ein Comonomer auf Basis des fusionierten Monomer-Bausteins Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[2,1,3]thiadiazol (fDTBT) verwendet (**C(O)-fDTBT-P**). In Bezug auf **C(O)-DTPBT-P** wurde der Phenylen-basierte Baustein im zweiten Beispiel in Analogie zu den Arbeiten von Forster *et al.*³³ (vgl. Kap. 1.1.1: Abb. 12) gegen eine Thienylen-Einheit ausgetauscht (**C(O)-DTPBT-T**).

1.2.3 Synthese der Monomere

1.2.3.1 Herstellung der DTPBT-basierten Bausteine

In Abbildung 33 ist das Syntheschema für den DTPBT-basierten Grundbaustein 10,11-Di-dodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**DTPBT**), ausgehend von kommerziell erhältlichem Benzo[2,1,3]thiadiazol (**96**), dargestellt.

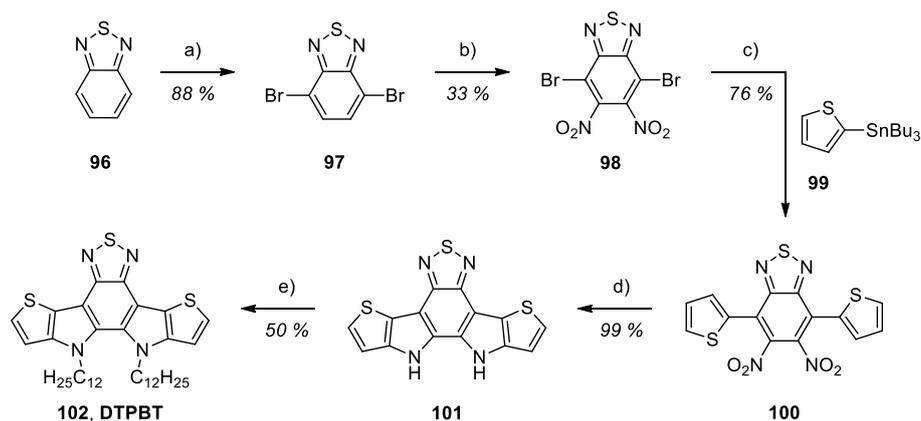


Abbildung 33 Syntheschema für den DTPBT-Grundbaustein

a) Br_2 , 47 %ige HBr (aq), 135 °C, 16 h; b) konz. H_2SO_4 , rauchende HNO_3 , von 0 °C auf RT, 2 h; c) **99**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, THF, 100 °C, 16 h; d) PPh_3 , *o*-DCB, 180 °C, 16 h; e) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$, KOH, KI (kat.), DMSO, 80 °C, 16 h.

Benzo[2,1,3]thiadiazol wurde unter Verwendung von elementarem Brom in 47 %iger Bromwasserstofflösung in 4- und 7-Position bromiert (elektrophile aromatische Substitution).⁹⁶ 4,7-Dibrombenzo[2,1,3]thiadiazol (**97**) wurde in 5- und 6-Position nitriert (4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol (**98**)),⁹⁷⁻⁹⁸ bevor es im nächsten Schritt mit 2-(Tributylstannyl)thiophen (**99**) in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) als Katalysator in einer "klassischen" Kupplung nach Stille zum 5,6-Dinitro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**100**) umgesetzt wurde.⁹⁹⁻¹⁰¹ Zum Aufbau des Stickstoffverbrückten 10,11-Dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazols (**101**) wurde eine zweifach intramolekular ablaufende, reduktive Cadogan-Zyklisierung¹⁰²⁻¹⁰⁴ (mit Triphenylphosphin (PPh_3)) durchgeführt. Freeman *et al.*¹⁰⁴ haben am Beispiel der Synthese von Carbazol-Derivaten, ausgehend von 2-Nitrobiphenylen, gezeigt, dass die Ausbeute der Reaktion durch Variation der Reaktionstemperatur beeinflussbar ist. Das Stickstoff-verbrückte Produkt **101** konnte unter Verwendung des hochsiedenden Lösungsmittels *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB) bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C in einer Ausbeute von 99 % erhalten werden. Der orange gefärbte, alkylierte Grundbaustein **DTPBT** wurde in Gegenwart von Kaliumhydroxid als Base, einer katalytischen Menge an Kaliumiodid und

1-Bromdodecan als Alkylierungsmittel in einer Gesamtausbeute von 11 % (ausgehend von **96**) erhalten.⁸⁷

Abbildung 34 zeigt den postulierten Mechanismus¹⁰⁴ der reduktiven Cadogan-Zyklisierung am Beispiel der in dieser Arbeit verwendeten Verbindung **100** als Ausgangsmaterial (in vereinfachter Darstellung: **103**).

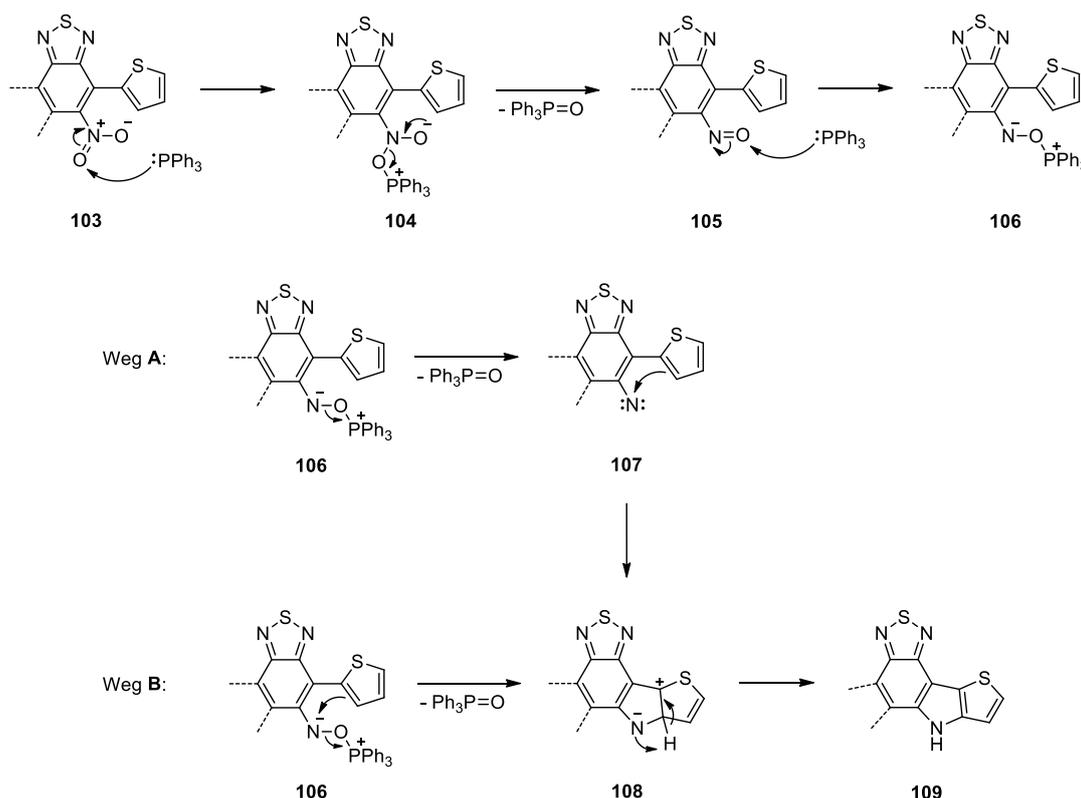


Abbildung 34 Postulierter Mechanismus der reduktiven Zyklisierung nach Freeman et al.¹⁰⁴

Im ersten Schritt erfolgt aufgrund der hohen Oxophilie des Phosphors ein erster Angriff von PPh_3 am Sauerstoffatom der Nitro-Gruppe (**103**). Unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid ($\text{O}=\text{PPh}_3$) wird das Nitroso-Intermediat **105** gebildet. Die ersten beiden Schritte werden auch als Deoxygenierung bezeichnet¹⁰⁵⁻¹⁰⁶, die sich bei dem Nitroso-Intermediat **105** wiederholen. Jedoch kann die Eliminierung von $\text{O}=\text{PPh}_3$ hier auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Über Weg **A** wird nach dem Angriff von PPh_3 und der Abspaltung von $\text{O}=\text{PPh}_3$ zunächst ein Nitren (**107**) erhalten, das im Folgeschritt vom elektronenreichen Thiophen nukleophil angegriffen wird, sodass der Fünfring geschlossen und Intermediat **108** gebildet wird. Im Vergleich dazu erfolgen der nukleophile Angriff und die Abspaltung von $\text{O}=\text{PPh}_3$ über Weg **B** konzertiert. Nach abschließender Rearomatisierung wird das Stickstoff-verbückte Produkt (**109**) erhalten.

Abbildung 35 zeigt die Synthese der Monomere 2,8-Dibrom-10,11-didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**DTPBT-Br**) und 10,11-Didodecyl-2,8-bis(trimethylstannyl)-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**DTPBT-SnMe₃**), ausgehend von **DTPBT**.

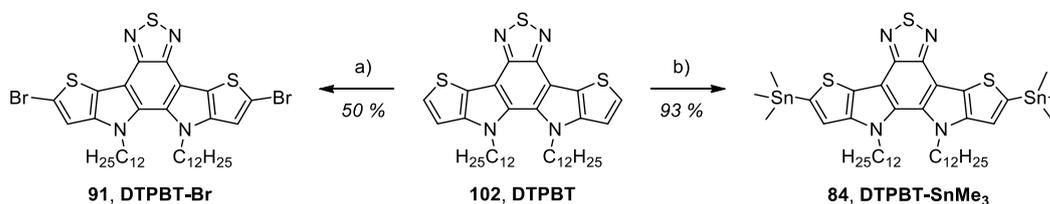


Abbildung 35 Syntheschema für **DTPBT-Br** und **DTPBT-SnMe₃**
 a) NBS, THF, 0 °C, 2 h; b) 1. LDA, THF, -78 °C, 1 h, 2. Me₃SnCl, THF, von -78 °C auf RT, 16 h.

Für die Synthese von **DTPBT-Br** wurde **DTPBT** in der Kälte mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 2- und 8-Position bromiert.⁸⁸ Das Produkt wurde als orange gefärbtes Pulver in einer Ausbeute von 50 % erhalten. Die massenspektrometrische Analyse von **DTPBT-Br** über APLI (*atmospheric-pressure laser ionization*) lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 820,1679$ für das Molekül-Kation. Wird **DTPBT** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA), das aus *n*-Butyllithium und Diisopropylamin gewonnen wurde, in *ortho*-Position zum Schwefelatom der Thienylen-Einheiten deprotoniert (H-Li-Austausch), greift das negativ polarisierte Kohlenstoffatom (Umpolung: δ^+ nach δ^-) Trimethylzinnchlorid (Me₃SnCl) nukleophil an und substituiert Chlor.⁹¹ **DTPBT-SnMe₃** wurde in einer Ausbeute von 93 % erhalten. Das Masse-Ladungs-Verhältnis für das protonierte Molekül-Kation wurde zu $m/z [M+H]^+ = 989,2883$ (APCI, *atmospheric-pressure chemical ionization*) bestimmt.

Bei der NMR-spektroskopischen Identifizierung aller in dieser Arbeit gezeigten Monomere und Polymere erfolgte die Zuordnung der erhaltenen Signale unter Zuhilfenahme von DEPT- (*distortionless enhancement by polarization transfer*) und zweidimensionalen (vgl. Kap. 3.2.5) NMR-Spektren. In Abbildung 36 sind das ¹H-NMR- (oben) und das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (unten, inklusive DEPT) von **DTPBT-Br** in deuteriertem Chloroform dargestellt. Das Singulett für die beiden chemisch äquivalenten¹⁰⁷ Protonen wird bei einer chemischen Verschiebung von 7,18 ppm beobachtet. Für die Protonen der Methylengruppen (-CH₂-) in *alpha*-Position zum elektronenreichen Stickstoffatom (-I-Effekt, 4H) wird ein Triplett bei 4,38 ppm erhalten. Das Signal steht im Intensitätsverhältnis von 1:1 mit dem Quintett ($\delta = 1,79$ ppm) für die Protonen der CH₂-Gruppen in *beta*-Position zum Stickstoffatom. Weiter im Hochfeld gelegen finden sich im aliphatischen Bereich von 1,32-1,05 ppm die Signale für die Protonen der übrigen CH₂-Gruppen (36H) sowie bei 0,87 ppm das Triplett für die Protonen der Methylgruppen (6H, -CH₃).

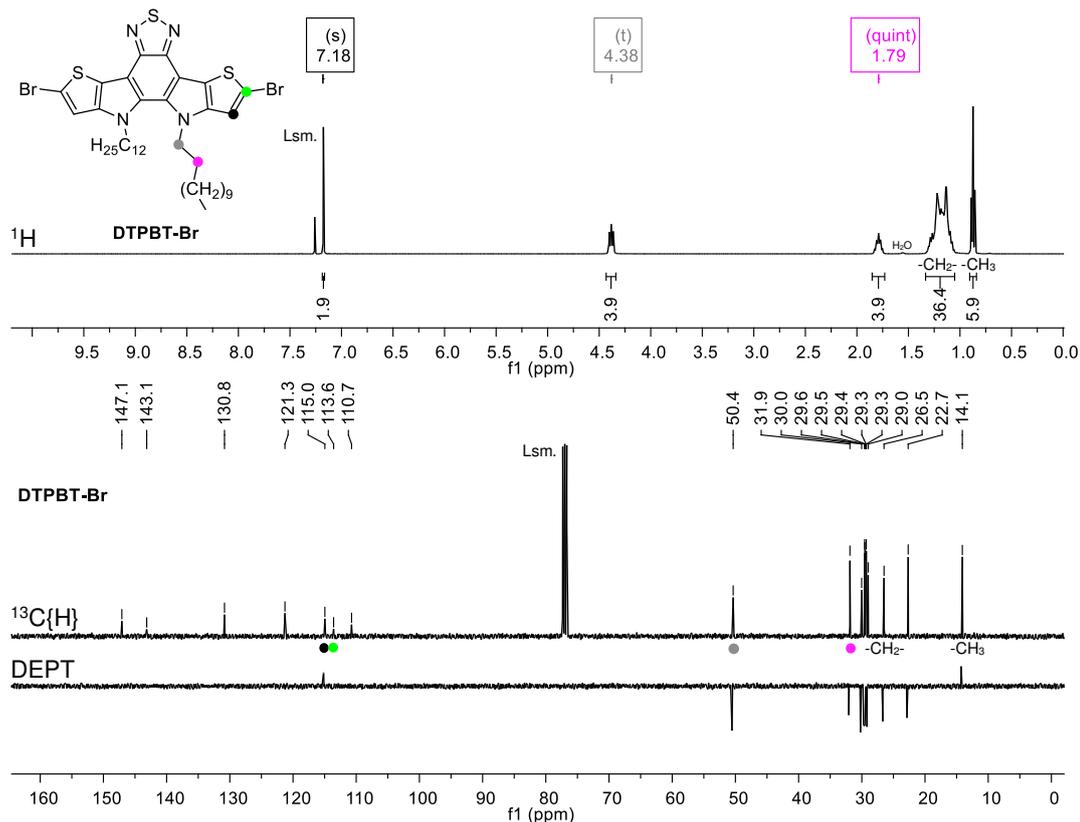


Abbildung 36 NMR-Spektren von **DTPBT-Br** in deuteriertem Chloroform ($CDCl_3$)

Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum (Abb. 36: unten) werden im Bereich von 110,7-147,1 ppm die sieben Signale der aromatischen Kohlenstoffatome beobachtet. Eindeutig zuzuordnen ist das Signal für das tertiäre Kohlenstoffatom ($\delta = 115,0$) sowie für das quaternäre Kohlenstoffatom der C-Br-Bindung ($\delta = 113,6$ ppm). Ebenso wie das Proton-Signal ist das Signal des sekundären Kohlenstoffatoms in *alpha*-Position zum Stickstoffatom tieffeldverschoben ($\delta = 50,4$ ppm). Die verbleibenden Signale für die Kohlenstoffatome der Alkylketten sind im aliphatischen Bereich unterhalb von 35,0 ppm zu finden.

In Abbildung 37 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **DTPBT-SnMe₃** dargestellt. Im Vergleich mit **DTPBT-Br** (Abb. 36) kann gezeigt werden, dass die Signale für die Protonen der Methylengruppen in **DTPBT-SnMe₃** leicht tieffeldverschoben sind. Das Singulett der aromatischen Protonen ($\delta = 7,19$ ppm) sowie für die Protonen der Methylgruppen der SnMe₃-Substituenten ($\delta = 0,47$ ppm) weisen die für Zinn-Verbindungen typischen Satelliten auf (Abb. 37: unten).¹⁰⁸ Für das Signal bei 7,19 ppm wird die ³J-Kopplung zwischen ^{117/119}Sn und ¹H mit einer Kopplungskonstante von ca. 35 Hz beobachtet, wobei die Satelliten von ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn überlappen.¹⁰⁹ Das Singulett bei 0,47 ppm weist neben der ²J_{SnH}-Kopplung^{108, 110} (²J_{117SnH} = 55 Hz und ²J_{119SnH} = 58 Hz) ebenfalls eine ¹J_{CH}-Kopplung¹¹¹⁻¹¹² von 130 Hz auf. Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum von **DTPBT-SnMe₃** ist das Signal des Kohlenstoffatoms der

$C_{\text{arom.}}\text{-Sn}$ -Bindung ($\delta = 140,7$ ppm) im Gegensatz zur $C_{\text{arom.}}\text{-Br}$ -Bindung im **DTPBT-Br** ($\delta = 113,6$ ppm) stark tieffeldverschoben.¹¹³ Das Signal der primären Kohlenstoffatome der Methylgruppen in den SnMe_3 -Substituenten liegt bei einer chemischen Verschiebung von $-8,1$ ppm.

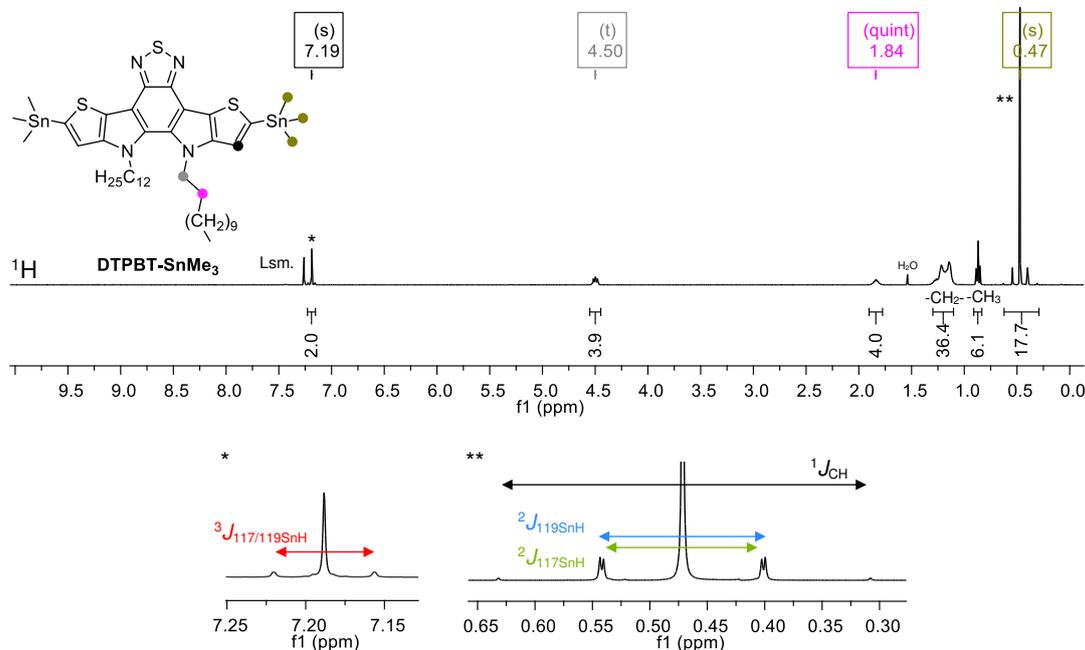


Abbildung 37 ^1H -NMR-Spektrum von **DTPBT-SnMe₃** in deuteriertem Chloroform (CDCl_3 , oben) und Vergrößerungen der mit * und ** gekennzeichneten Signale für die Zuordnung der Satelliten (unten)

1.2.3.2 Herstellung der Diketon-Bausteine

Das literaturbekannte Comonomer 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**C(O)-P-Br**) wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Cocherel *et al.*⁹² und Scherf *et al.*¹², ausgehend von kommerziell erhältlichem 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (**110**), synthetisiert (Abb. 38). 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (**110**) wurde im ersten Schritt zu 2,5-Dibromterephthalsäure (**111**) umgesetzt⁹². Die erste Methylgruppe wird mit rauchender Salpetersäure oxidiert. Nach Neutralisierung mit Kaliumhydroxid erfolgte die Oxidation der zweiten Methylgruppe unter Verwendung von Kaliumpermanganat (KMnO_4). Für die Bildung des Monomers **C(O)-P-Br** wurde 2,5-Dibromterephthalsäure (**111**) zunächst mit Thionylchlorid (SOCl_2) und einer katalytischen Menge an Dimethylformamid (DMF) in das Säurechlorid **112** (2,5-Dibromterephthaloyldichlorid) überführt^{12, 114-115} und im Anschluss über eine Friedel-Crafts-Acylierung mit Decylbenzol (**113**) in Gegenwart von Aluminium(III)chlorid zum Produkt umgesetzt.¹² **C(O)-P-Br** wurde in Form von farblosen, "glänzenden" Plättchen in einer Gesamtausbeute von 55 % (ausgehend von **110**) gewonnen. Die massenspektrometrische Analyse (APCI) des

Monomers lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnisse von $m/z [M+H]^+ = 725,2428$ für das protonierte Molekül-Kation. Zudem wurde die Identität des Produkts im Vergleich mit den Literaturdaten NMR-spektroskopisch bestätigt (vgl. NMRs: Kap. 3.5.3).¹²

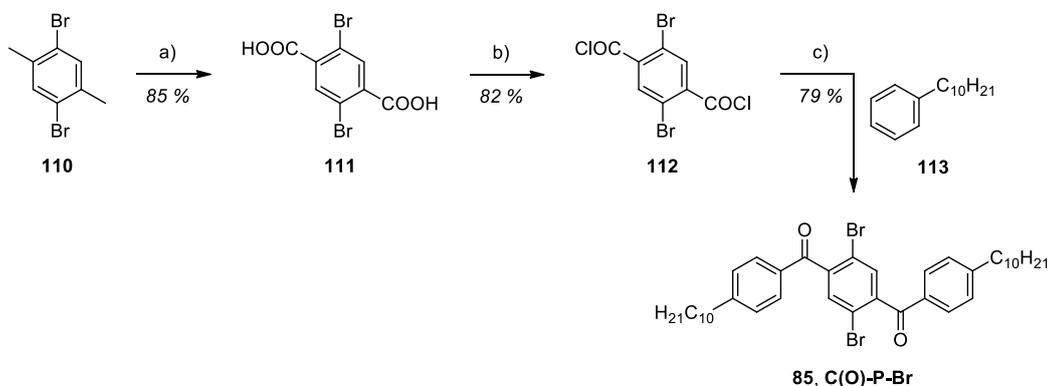


Abbildung 38 Syntheschema für **C(O)-P-Br**

a) 1. rauchende HNO_3 , $100\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h, 2. KOH (Neutralisierung), $KMnO_4$, RT auf $120\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, 3. $KMnO_4$, RT auf $120\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h; b) $SOCl_2$, DMF (kat.), Benzol, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h; c) 1. $AlCl_3$, DCM, RT, 15 min, 2. **113**, DCM, RT, 16 h.

Abbildung 39 zeigt das Syntheschema für die Herstellung der Monomere 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**C(O)-P-BPin**) und 2,5-Bis(trimethylstannyl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**C(O)-P-SnMe₃**), ausgehend von **C(O)-P-Br**. Die Synthese von **C(O)-P-SnMe₃** erfolgte Pd-katalysiert analog zu den Arbeiten von Nakano *et al.*¹¹⁶ und Polander *et al.*¹¹⁷ unter Verwendung von Hexamethyldistannan (**114**). **C(O)-P-SnMe₃** wurde als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 36 % erhalten.

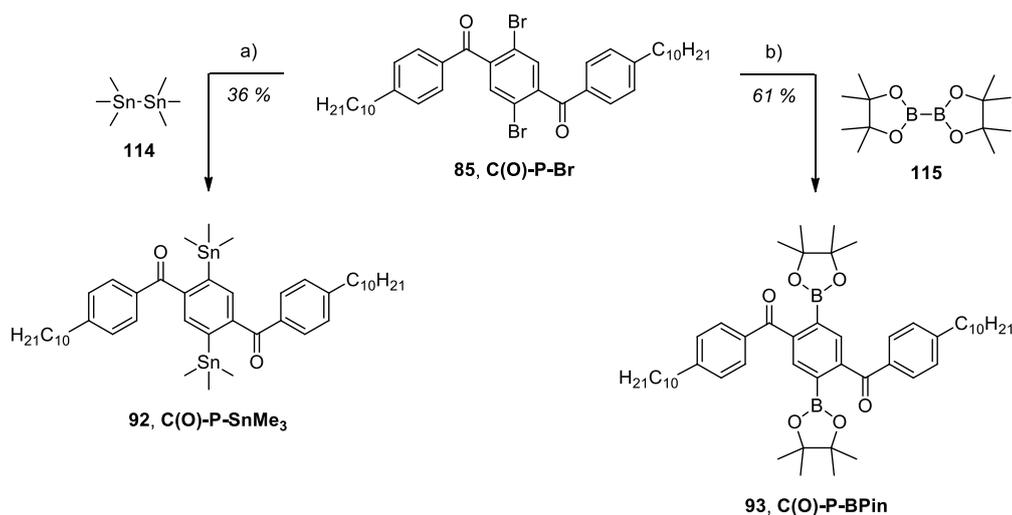


Abbildung 39 Syntheschema für die Diketon-Monomere **C(O)-P-SnMe₃** und **C(O)-P-BPin**
a) **114**, $Pd(PPh_3)_4$, Toluol, $95\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h; b) **115**, $PdCl_2(dppf)$, $KOAc$, 1,4-Dioxan, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h.

Die Reaktionsbedingungen für die Miyaura-Borylierung von **C(O)-P-Br** wurden in Anlehnung an ein Patent von Steeneck *et al.*¹¹⁸ sowie die ursprünglichen Arbeiten der Arbeitsgruppe von

Miyaura¹¹⁹ entwickelt. **C(O)-P-Br** wurde unter Verwendung von 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (Diboronpinakolester, **115**) als Borylierungsreagenz in Gegenwart von [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II) (PdCl₂(dppf)) als Katalysator sowie Kaliumacetat (KOAc) als Base zu **C(O)-P-BPin** (farblose Nadeln, 61 % Ausbeute) umgesetzt. Die massenspektrometrische Analyse (APCI) lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnisse für das protonierte Molekül-Kationen von $m/z [M+H]^+ = 893,3157$ für **C(O)-P-SnMe₃** bzw. von $m/z [M+H]^+ = 819,5889$ für **C(O)-P-BPin**.

In Abbildung 40 sind die ¹H-NMR-Spektren von **C(O)-P-SnMe₃** (oben) und **C(O)-P-BPin** (Mitte) in deuteriertem Tetrachlorethan abgebildet. Das Dublett für die Protonen in *ortho*-Position zu den Alkylketten weist eine chemische Verschiebung von 7,25 ppm (**C(O)-P-SnMe₃**) bzw. 7,18 ppm (**C(O)-P-BPin**) auf. Aufgrund des elektronenziehenden -M-Effekts der Carbonyl-Funktionalitäten sind die Signale für die Protonen in *ortho*-Position sowohl im inneren (2H, Singulett, $\delta = 7,90$ ppm für **C(O)-P-SnMe₃**, $\delta = 7,77$ ppm für **C(O)-P-BPin**) als auch in den äußeren Benzolringen (4H, Dublett, $\delta = 7,69$ ppm für **C(O)-P-SnMe₃**, $\delta = 7,60$ ppm für **C(O)-P-BPin**) tieffeldverschoben. Im aliphatischen Bereich zeigen sich die für Alkylketten typischen Signale, wobei das Triplett für die Protonen der CH₂-Gruppe (4H) in *alpha*-Position zum Benzolring deutlich tieffeldverschoben ist ($\delta = 2,65$ ppm für **C(O)-P-SnMe₃**, $\delta = 2,58$ ppm für **C(O)-P-BPin**). Charakteristisch für die beiden Verbindungen ist jeweils das Signal für die Protonen der Methylgruppen in den SnMe₃- ($\delta = 0,12$ ppm) bzw. BPin-Substituenten ($\delta = 0,95$ ppm). Wie für **DTPBT-SnMe₃** (vgl. Kap. 1.2.3.1: Abb. 37) zeigen sich auch für **C(O)-P-SnMe₃** die Zinn- und Kohlenstoff-Satelliten in direkter Nachbarschaft zum Zinn. Für das Singulett bei 7,90 ppm wird neben der ³J_{117/119SnH}-Kopplung (46 Hz) auch die kleinere ⁴J_{117/119SnH}-Kopplung (14 Hz) zum Proton in *meta*-Position zur C-Sn-Bindung beobachtet.¹⁰⁹ Der untere Teil von Abbildung 40 zeigt exemplarisch das ¹³C{H}-NMR-Spektrum (inkl. DEPT) von **C(O)-P-BPin**. Für die Carbonyl-Kohlenstoffatome wird ein Signal bei 198,3 ppm erhalten, die Signale für die tertiären Kohlenstoffatome zeigen eine chemische Verschiebung im Bereich von 128,8-133,3 ppm, wobei die beiden Signale für die Kohlenstoffatome in *ortho*-Position zu den elektronenziehenden Carbonyl-Funktionalitäten tieffeldverschoben sind. Neben dem Signal des quaternären Kohlenstoffatoms der BPin-Substituenten ($\delta = 84,7$ ppm) zeigen die Kohlenstoffatome der Methylgruppen eine chemische Verschiebung von 24,6 ppm. Im Gegensatz zur C_{arom}-B-Bindung ($\delta = 120,6$ ppm, mit typisch geringer Intensität¹²⁰, Abb. 40: unten) ist das Signal für das Kohlenstoffatom der C_{arom}-Sn-Bindung in **C(O)-P-SnMe₃** deutlich tieffeldverschoben ($\delta = 145,7$ ppm). Neben den Protonensignalen in Nachbarschaft zum Zinn zeigt auch das Signal des Kohlenstoffatoms der

SnMe₃-Substituenten ($\delta = -7,2$ ppm) Satelliten mit typischen $^1J_{\text{SnC}}$ -Kopplungen von 352 Hz (^{117}Sn) bzw. 369 Hz (^{119}Sn).¹²¹

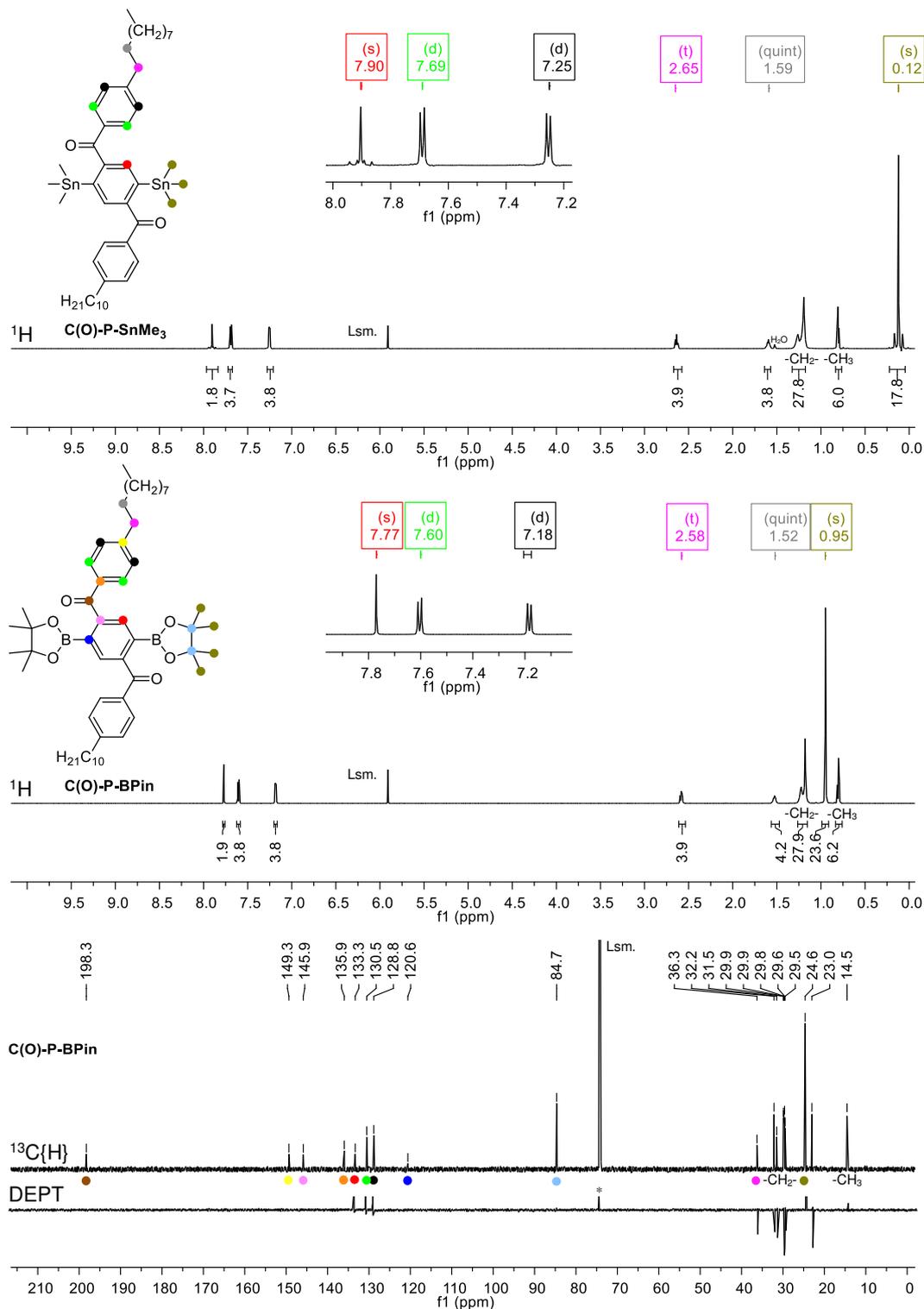


Abbildung 40 ¹H-NMR-Spektrum von C(O)-P-SnMe₃ (oben) und ¹H-NMR-, ¹³C{H}-NMR- sowie DEPT-Spektren von C(O)-P-BPin (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄) (* C₂DHCl₄)

1.2.4 Synthese des DTPBT-basierten Polyketon-Precursors

Die Herstellung von Copolymeren kann unter anderem über Aryl-Aryl-Kupplungen nach Stille bzw. Suzuki erfolgen, bei denen im Allgemeinen Arylhalide wie **C(O)-P-Br** (vgl. Abb. 41) bevorzugt verwendet werden, da die oxidative Addition aufgrund der elektronenarmen C-Br-Bindung schneller ablaufen kann als mit Arylhaliden, die elektronenschiebende Substituenten enthalten.¹⁷ Zudem werden elektronenreiche Stannyle bzw. Borsäureester als Reaktionspartner gewählt, da die Transmetallierung bei Elektronendefizit in der entsprechenden C-Sn- bzw. C-B-Bindung langsamer abläuft.¹²² Zwar weist der **DTPBT-SnMe₃** eine elektronenziehende BT-Einheit auf, jedoch agieren die Thieno[3,2-*b*]pyrrol-Einheiten als elektronenreiche "Gegenpole". Abbildung 41 zeigt die Synthese des Polyketon-Precursors **C(O)-DTPBT-P** über die Polykondensation von **DTPBT-SnMe₃** mit **C(O)-P-Br**.^{99, 123}

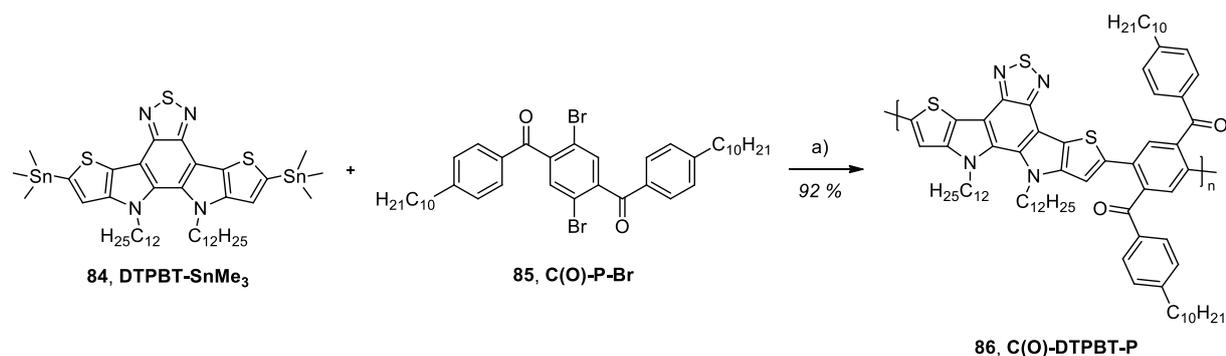


Abbildung 41 Synthese von **C(O)-DTPBT-P** nach Stille ("konventionelles" Substitutionsmuster der Monomere)
a) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 130 °C, 72 h.

Unter "klassischen" Stille-Bedingungen mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator und Toluol als Lösungsmittel wurde **C(O)-DTPBT-P** nach dreitägiger Reaktionszeit, wässriger Aufarbeitung und Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion in einer Gesamtausbeute von 92 % (rot gefärbtes Pulver) erhalten werden. Dabei entfielen 6 % auf die DCM- und 86 % auf die Chloroform-Fraktion. Aufgrund der relativ geringen Löslichkeit und des starken Aggregationsverhaltens wurden die Molekulargewichte der beiden Fraktionen mittels Hochtemperatur-GPC unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent bei einer Temperatur von 135 °C bestimmt. Für die DCM-Fraktion wurden Molekulargewichte von 8900 (M_n) bzw. 22800 g/mol (M_w) erhalten. Die Analyse der höhermolekularen Chloroform-Fraktion lieferte Molekulargewichte von 34800 (M_n) bzw. 99300 g/mol (M_w) mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,85 (PDI, Polydispersitätsindex¹²⁴).

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von **C(O)-DTPBT-P** in THF und Toluol, die als Lösungsmittel bei der Reduktion zur Herstellung der entsprechenden Polyalkohole verwendet werden, wurde nach Möglichkeiten für die Anpassung (bzw. Verringerung) des Molekulargewichts gesucht, um ein besseres Lösungsverhalten von **C(O)-DTPBT-P** zu ermöglichen. Da die Verkürzung der Reaktionszeit auf einen Tag ähnlich hochmolekulare Polymere lieferte, wurde **C(O)-DTPBT-P** – wie in Kapitel 1.2.2 angesprochen – auch unter Inversion des Substitutionsmusters an den beiden Monomeren hergestellt, indem die Umsetzung von **DTPBT-Br** mit **C(O)-P-SnMe₃** (Stille) bzw. **C(O)-P-Bin** (Suzuki) untersucht wurde (Abb. 42). Die Verwendung eines elektronenarmen Stannyls (**C(O)-P-SnMe₃**) bzw. Boronsäureesters (**C(O)-P-BPin**) kann die Geschwindigkeit der Transmetallierung herabsetzen¹²², sodass aufgrund der theoretisch ungünstigeren Reaktionsbedingungen geringere Molekulargewichten erzielt werden können.

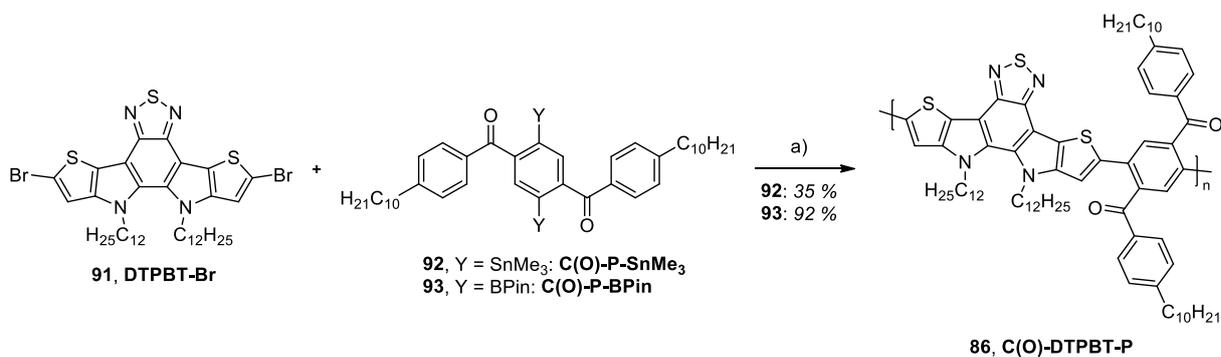


Abbildung 42 Synthese von **C(O)-DTPBT-P** unter Inversion des Substitutionsmuster der Monomere
 a) Stille mit **92**: Pd(PPh₃)₄, Toluol, 130 °C, 72 h; Suzuki mit **93**: Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, Toluol/Wasser/*n*-Butanol, 120 °C, 96 h.

Die Polykondensation von **C(O)-P-SnMe₃** mit **DTPBT-Br** unter den "klassischen" Stille-Bedingungen (Pd(PPh₃)₄, Toluol, 130 °C)^{99, 123} lieferte ein Produktgemisch mit einem hohen Anteil an sehr niedermolekularen (M_n : ca. 3500 g/mol) und einem sehr geringen Anteil an höhermolekularen Verbindungen (M_n : ca. 10000 g/mol). Zudem wurde die Keto-Schwingungsbande im IR-Spektrum nur mit sehr geringer Intensität beobachtet. Die C-B-Bindung in **C(O)-P-BPin** weist ebenso wie die C-Sn-Bindung in **C(O)-P-SnMe₃** einen Elektronendefizit auf, jedoch zeigen Polykondensationen nach Suzuki unter Verwendung von borylierten Phenolen im Allgemeinen höhere Umsätze als unter Einsatz von entsprechend stannylierten Verbindungen¹²⁵, sodass die Aryl-Aryl-Kupplung von **DTPBT-Br** mit **C(O)-P-Bin** unter Standard Suzuki-Reaktionsbedingungen untersucht wurde.^{12, 17, 126} Neben Pd(PPh₃)₄ als Katalysator und Natriumcarbonat als Base wurde ein Lösungsmittelgemisch aus entgastem Toluol, Wasser und *n*-Butanol bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C verwendet. Das Polyketon wurde nach Soxhlet-Extraktion in einer Gesamtausbeute von 92 % erhalten. Dabei

entfielen 33 % auf die niedermolekulare DCM-Fraktion ($M_n = 8100$ g/mol, $M_w = 12100$ g/mol, vgl. Tab. 1). Für die höhermolekulare Chloroform-Fraktion (59 % Ausbeute) ergaben sich Molekulargewichte von 18300 g/mol (M_n) bzw. 29000 g/mol (M_w) mit einer engen Molekulargewichtsverteilung von 1,58 (PDI). Aufgrund der geringeren Molekulargewichte war die Löslichkeit von **C(O)-DTPBT-P** (Chloroform-Fraktion) in THF sowie Toluol im Gegensatz zu dem Polymer, das über die Stille-Kupplung mit "konventionellem" Substitutionsmuster an den Monomeren hergestellt wurde, ausreichend, um die polymeranalogen Reaktionen zu den Polyalkoholen durchführen zu können. Im folgenden Verlauf der Arbeit wird daher der Polyketon-Precursor als **C(O)-DTPBT-P** bezeichnet, der unter Inversion des Substitutionsmusters an den beiden Monomeren über die Suzuki-Polykondensation hergestellt wurde.

Tabelle 1 Ausbeuten, Molekulargewichte (Hochtemperatur-GPC: 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent bei einer Temperatur von 135 °C) und PDIs des DTPBT-basierten Polyketons nach unterschiedlichen Kupplungsstrategien

	Fraktion (Ausbeute [%])	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_p [g/mol]	PDI (M_w/M_n)
Stille ("konventionelles" Substitutionsmuster)	DCM (6)	8900	22800	10800	2,56
	CHCl ₃ (86)	34800	99300	71600	2,85
Suzuki invertiert ("inverses" Substitutionsmuster)	DCM (33)	8100	12100	7600	1,49
	CHCl ₃ (59)	18300	29000	13900	1,58

Abbildung 43 zeigt die NMR-Spektren von **C(O)-DTPBT-P** in deuteriertem Tetrachlorethan (DCM-Fraktion, bei 80 °C gemessen). Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 43: oben) werden die für Polymere typischen, verbreiterten Signale¹²⁷ beobachtet, die im Vergleich mit den NMR-Spektren der Monomere (Kap. 1.2.3, Abb. 36, 37 und 40) eindeutig zugewiesen werden können. Bei einer chemischen Verschiebung von 7,91-7,60 ppm wird das Multipllett für die Protonen in *ortho*-Position zu den elektronenziehenden Carbonyl-Funktionalitäten (-M-Effekt) beobachtet, das im Intensitätsverhältnis von 1:1 mit dem Signal für die aromatischen Protonen der DTPBT-Einheit sowie für die Protonen in *ortho*-Position zu den Alkylketten der äußeren Benzolringe steht ($\delta = 7,24-7,00$ ppm). Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum (Abb. 43: unten) ist das Signal für die tertiären Kohlenstoffatome der DTPBT-Einheit ($\delta = 113,3$ ppm) im Gegensatz zu den Signalen für die tertiären Benzol-Kohlenstoffatome ($\delta \geq 130,4$ ppm) deutlich hochfeldverschoben. Die Signale für die Protonen bzw. Kohlenstoffatome der Methylengruppen, die in *alpha*-Position zum Stickstoff bzw. zum Benzolring stehen, weisen folgende chemische Verschiebungen auf: $\delta = 4,54-3,90$ ppm (¹H) bzw. $\delta = 50,6$ ppm (¹³C{H}) für N-CH₂- und $\delta = 2,64-2,36$ ppm (¹H) bzw. $\delta = 32,1$ ppm (¹³C{H}) für Benzol-CH₂-.

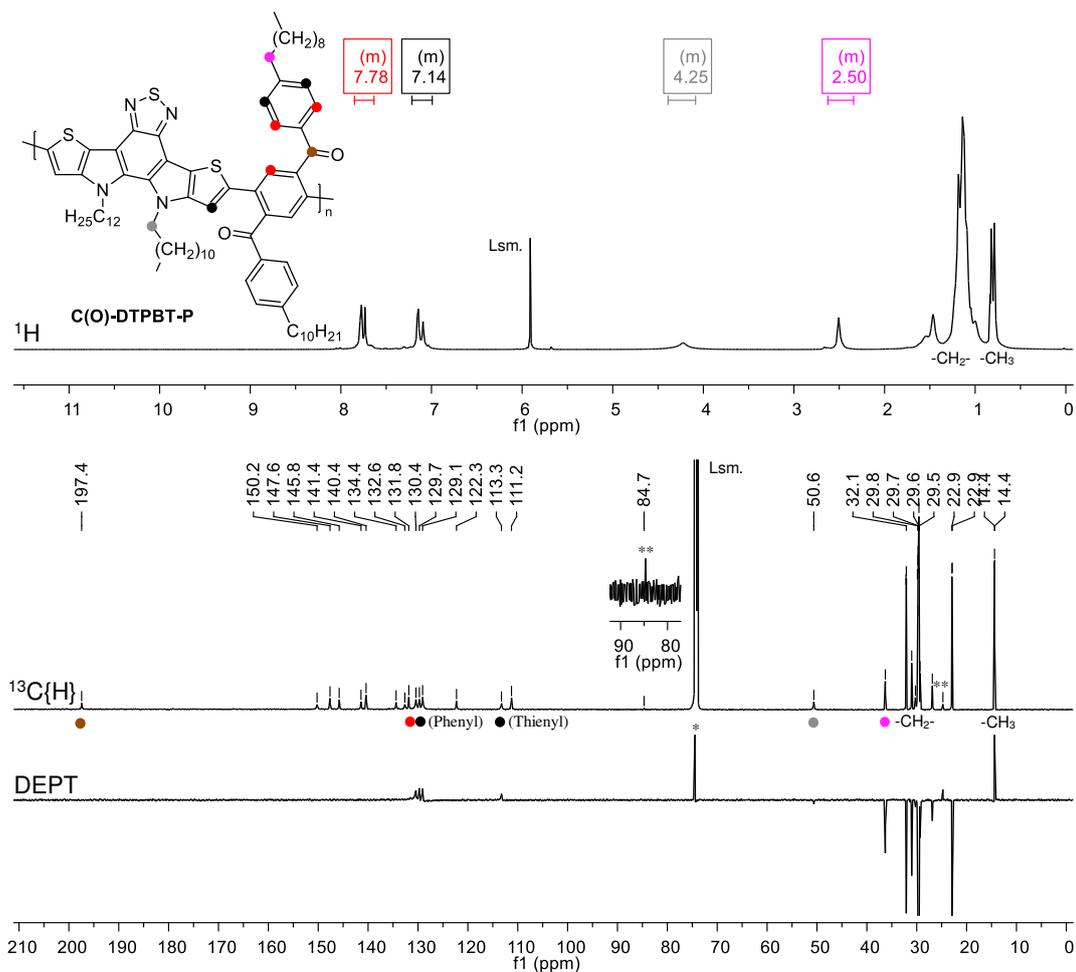


Abbildung 43 NMR-Spektren von **C(O)-DTPBT-P** (Suzuki: invertiert) in deuteriertem Tetrachlorethan ($C_2D_2Cl_4$) (1H -NMR: Signale mit geringer Intensität werden Endgruppen zugeordnet, * Signal von C_2DHCl_4 , ** Signale von BPin-Endgruppen)

Im $^{13}C\{H\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich zwei zusätzliche Signale bei 84,7 ppm (quaternär) und 24,6 ppm (primär), die im Vergleich mit **C(O)-P-BPin** (vgl. Abb. 40) BPin-Endgruppen zugeordnet werden können. Neben den 14 aromatischen Kohlenstoffatom-Signalen weisen auch das Signal für die Carbonyl-Funktionalitäten ($\delta = 197,4$ ppm) und die intensive Carbonyl-Schwingungsbande¹¹¹ um 1660 cm^{-1} im IR-Spektrum auf die erfolgreiche Verknüpfung der Monomere hin. Die optoelektronischen Eigenschaften werden im Vergleich mit den Polyalkoholen sowie den "verleiterten" Strukturen im folgenden Kapitel diskutiert.

1.2.5 Synthese und Charakterisierung der D-A-Leiterpolymere

1.2.5.1 Umsetzung des Polyketons zu den Leiterpolymeren

In Abbildung 44 ist in Analogie zur Herstellung von PPP-basierten Polyalkoholen (vgl. Kap. 1.1.1, Abb. 4) das Reaktionsschema für die Reduktion des Precursors **C(O)-DTPBT-P** dargestellt. Die Reaktionsbedingungen wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Scherf *et al.*^{12, 18} gewählt und für die Herstellung der hier diskutierten Polyalkohole angepasst.

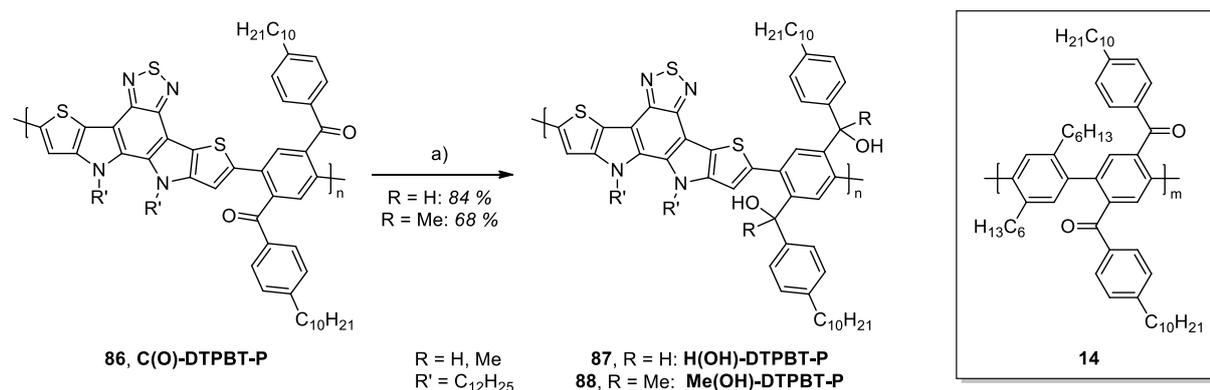


Abbildung 44 Syntheschema zur Herstellung der BTDP-basierten Polyalkohole
 a) für R = H: LAH, THF, RT, 16 h; für R = Me: MeLi (1,6 M in DEE), THF, RT, 16 h.

Aufgrund des moderaten Lösungsverhaltens von **C(O)-DTPBT-P** (41 µmol (50 mg) in 60 mL THF) im Vergleich mit dem PPP-basierten Polyketon **14** (Abb. 44: rechts, 247 µmol (200 mg) in 20 mL THF oder Toluol^{12, 18}) wurde bei der polymeranalogen Reaktion in einer höheren Verdünnung gearbeitet. Bei der Reduktion des Precursors **14** wird ein großer Überschuss an Reduktionsmittel (7,4 Äq. LAH¹², 12,9 Äq. MeLi¹⁸) verwendet, um eine quantitative Umsetzung zu ermöglichen. Unter diesen Bedingungen wurde bei der Reduktion von **C(O)-DTPBT-P** die Bildung eines großen Anteils an nicht löslichen Bestandteilen beobachtet. **C(O)-DTPBT-P** bietet – wie bereits in Kapitel 1.2.2 angeführt – im Vergleich mit dem Polyketon **14** neben den Carbonyl-Funktionalitäten weitere Angriffsmöglichkeiten für die Reduktionsmittel (z. B. Thiadiazol-Einheit), sodass Nebenreaktionen auftreten können. Die Verwendung eines geringen Überschusses (2,1 Äq.) an Reduktionsmittel führte hingegen zu einer unvollständigen Reduktion von **C(O)-DTPBT-P**. Infolge der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde **C(O)-DTPBT-P** mit 6,0 Äquivalenten LAH bzw. 7,8 Äquivalenten MeLi (THF, 16 h Reaktionszeit) erfolgreich in die gelborange gefärbten Polyalkohole **H(OH)-DTPBT-P** (84 % Ausbeute) und **Me(OH)-DTPBT-P** (68 % Ausbeute) überführt. Nach spektroskopische Überprüfung der Umsetzung (vgl. Kap. 1.2.5.2) wurden die

Polyalkohole unter Verwendung von Bortrifluorid-Diethyletherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)^{12, 18} in die entsprechenden "verleiterten" Strukturen überführt (Abb. 45: oben). **H-LDTPBTP** und **Me-LDTPBTP** wurden nach Fällung aus kaltem Methanol in Ausbeuten von 95 % respektive 96 % als dunkel rotviolett gefärbte Feststoffe erhalten.

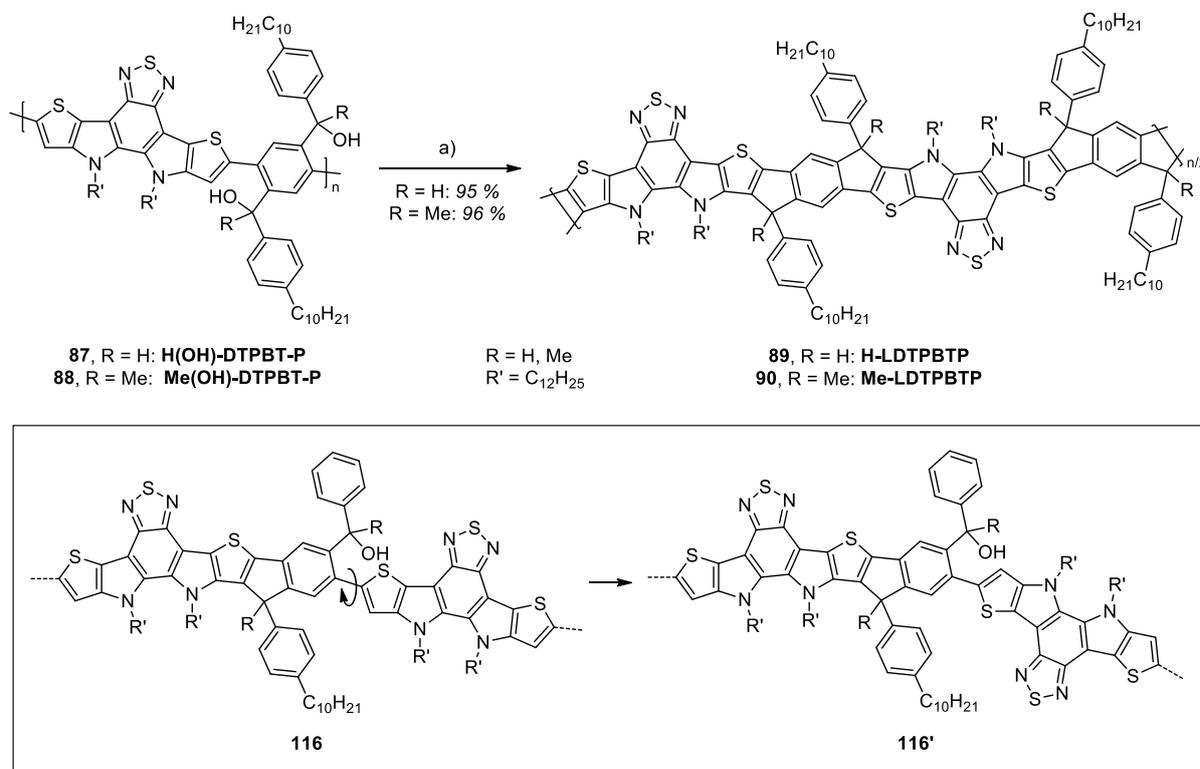


Abbildung 45 Syntheschema zur Herstellung der BTDTP-basierten Leiterpolymere (oben) und Verdeutlichung zur Ausbildung der Struktur in den Wiederholungseinheiten (unten)
 a) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CHCl_3 , RT, 2 h.

Im unteren Teil von Abbildung 45 ist zur Verdeutlichung der Struktur der Wiederholungseinheit der DTPBT-basierten Leiterpolymere ein Ausschnitt aus der Kette eines Polyalkohols gezeigt, bei dem ein erster Ringschluss bereits erfolgt ist (**116**). Um eine zweite Zyklisierung zu ermöglichen, müssen zwei benachbarte DTPBT-Einheiten *anti* (**116'**) zueinander stehen. Ist dies nicht der Fall, muss vor dem Ringschluss eine Rotation um die C-C-Bindung zwischen der Phenylen- und der zweiten Thienylen-Einheit erfolgen. Die entgegengesetzte Anordnung zweier DTPBT-Einheiten spiegelt sich in der Darstellung der Wiederholungseinheit der D-A-Leiterpolymere wider.

Bei der Charakterisierung der synthetisierten Leiterpolymere wurde beobachtet, dass **H-LDTPBTP** im Gegensatz zu **Me-LDTPBTP** eine deutlich geringere Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und erhöhten Temperaturen zeigte. Beispielsweise konnte **H-LDTPBTP** nach NMR-spektroskopischer Untersuchung bei 80 °C sowie längerer Lagerung unter Normal-

bedingungen nicht mehr in Lösung gebracht werden. Zudem zersetzte sich **H-LDTPBTP** bei der Hochtemperatur-GPC Analyse in kürzerkettige Folgeprodukte. Die Bestimmung der Molekulargewichte unter Normalbedingungen ist aufgrund der starken Aggregation nicht möglich gewesen. Für **Me-LDTPBTP** wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 13200 g/mol (M_n) ermittelt, das mit dem Molekulargewicht des Precursors **C(O)-DTPBT-P** vergleichbar ist. Die wesentlich breitere Molmassenverteilung (**C(O)-DTPBT-P**: PDI = 1,59, **Me-LDTPBTP**: PDI = 9,93) kann mit der erhöhten Planarität der Leiterpolymere im Gegensatz zu den offenkettigen, verdrehten Precursoren erklärt werden, die eine stärkere intermolekulare π - π -Wechselwirkung und damit ein ausgeprägteres Aggregationsverhalten ermöglicht.

1.2.5.2 Charakterisierung und Vergleich der Eigenschaften

Abbildung 47 zeigt den Vergleich der IR-Spektren für die Reduktion von **C(O)-DTPBT-P** mit LAH (links) bzw. mit MeLi (rechts) und anschließender Zyklisierung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Neben den für Systeme mit Alkylketten typischen Schwingungsbanden um 2900 cm^{-1} wird für **C(O)-DTPBT-P** eine intensive Keto-Schwingungsbande bei 1661 cm^{-1} erhalten, die nach der Reduktion nicht mehr beobachtet wird (blauer Kasten) und die erfolgreiche Reduktion bestätigt. Zudem zeigt sich eine breite Bande¹¹¹ um 3400 cm^{-1} für die Hydroxy-Funktionalitäten der Polyalkohole (grüner Kasten), die nach der quantitativen Zyklisierung ebenfalls nicht mehr zu beobachten ist.

Angefügt sind ebenfalls die IR-Spektren der Leiterpolymere nach der NMR-Analyse bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 47: unten) zur Bestätigung der geringeren Stabilität von **H-LDTPBTP** im Vergleich zu **Me-LDTPBTP**. Für **H-LDTPBTP** wird neben einer Carbonyl-Schwingungsbande um 1660 cm^{-1} (blau gestrichelter Kasten) auch eine breite (Hydroxy-)Schwingungsbande um 3400 cm^{-1} erhalten (grün gestrichelter Kasten). Wie in Kapitel 1.1.2 erwähnt, wurden beim Tempern von **LPPP** Polymerfilmen ähnliche Beobachtungen gemacht, die mit der Bildung von Keto-Defekten durch eine thermisch induzierte Degradation erklärt wurden (Abb. 46).

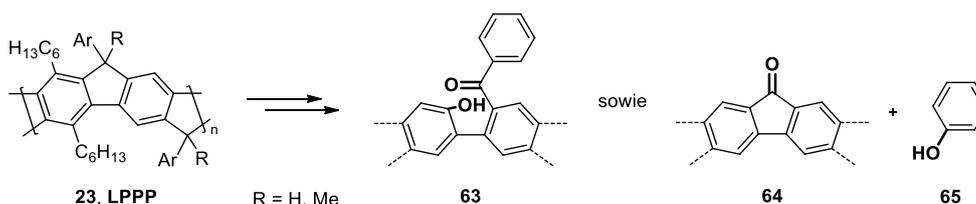


Abbildung 46 Strukturen der Zersetzungsprodukte bei oxidativer Degradation der **LPPPs** nach Romaner et al.⁴⁵

Wie der postulierte Mechanismus zur Bildung dieser Defekte zeigt⁴⁵, werden bei der Degradation neben den Keto- auch Hydroxy-Funktionalitäten erhalten (Abb. 46). Diese Vermutung kann die beobachteten Banden im IR-Spektrum von **H-LDTPBTP** nach der NMR-Analyse erklären. Wie im Vergleich von **H-LPPP** mit **Me-LPPP** gezeigt wurde⁴⁵, weist auch **Me-LDTPBTP** eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und erhöhten Temperaturen auf (vgl. IR-Spektrum nach NMR, Abb. 47: unten rechts, gestrichelte Kästen).

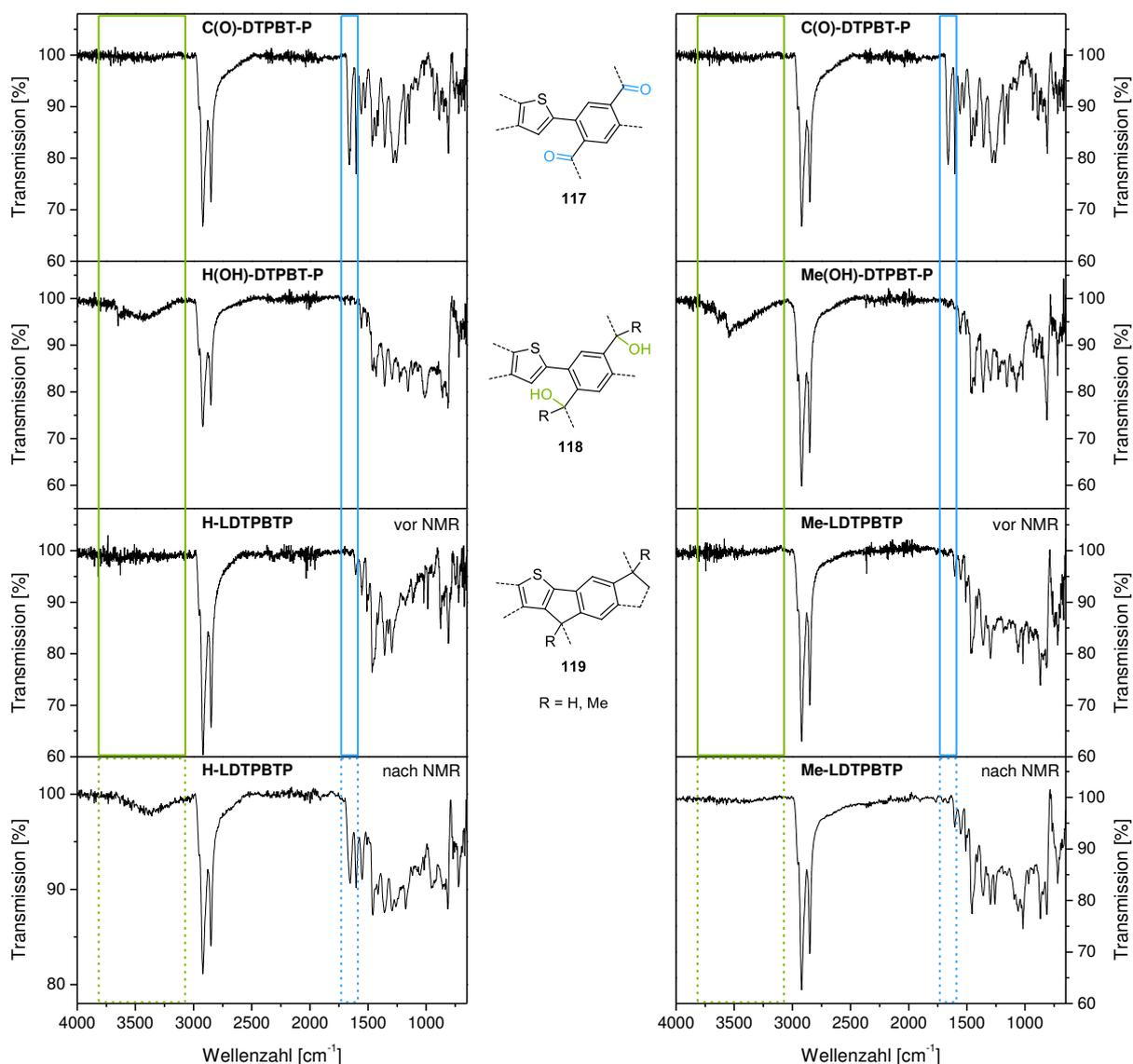


Abbildung 47 Vergleich der IR-Spektren von Polyketon, Polyalkohol und Leiterpolymer (vor und nach der NMR-Messung bei 80 °C) für die Reduktion mit LAH (links) bzw. mit MeLi (rechts) und anschließender Zyklisierung mit BF₃·OEt₂

Zur weiteren Charakterisierung und Identifizierung sind in Abbildung 48 die ¹H-NMR-Spektren von **H-LDTPBTP** (oben) und **Me-LDTPBTP** (unten) im Vergleich mit **C(O)-DTPBT-P** (Mitte) in deuteriertem Tetrachlorethan (80 °C Messtemperatur) dargestellt. Aufgrund der erhöhten Planarität in den Leiterpolymeren können verstärkt intermolekulare π - π -Wechsel-

wirkungen (hohe Konzentration der Lösung für die NMR-Messung) auftreten. Dies spiegelt sich für **H-LDTPBTP** und **Me-LDTPBTP** anhand der verbreiterten Signale für die Protonen in direkter Nähe zum Polymerrückgrat wider.²

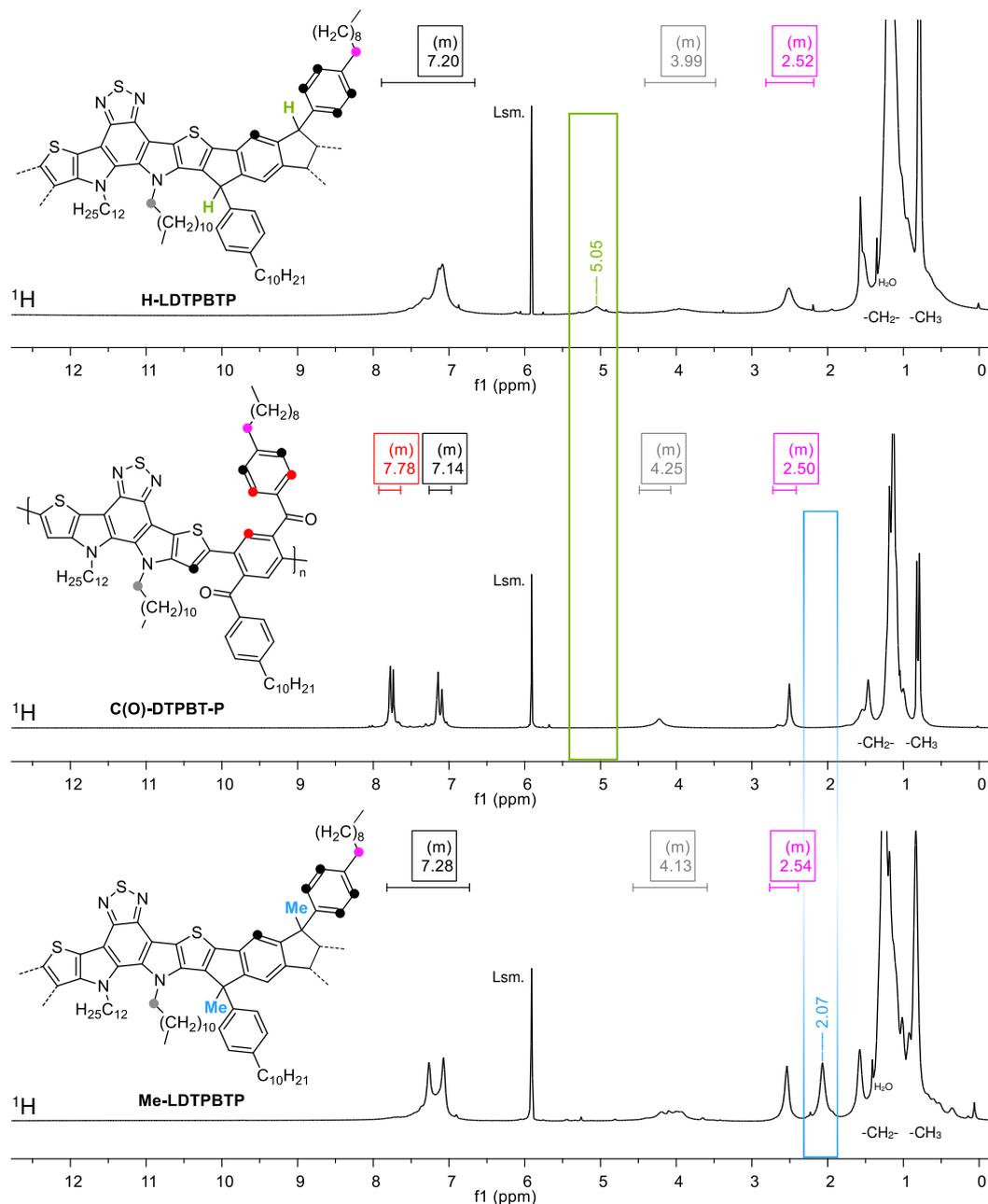


Abbildung 48 Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **C(O)-DTPBT-P** (Mitte), **H-LDTPBTP** (oben) und **Me-LDTPBTP** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄)

Das Multiplett für die Protonen in *ortho*-Position zu den Carbonyl-Funktionalitäten (**C(O)-DTPBT-P**: $\delta = 7,91-7,60$ ppm) ist nach Reduktion und Zyklisierung deutlich hochfeldverschoben und bildet zusammen mit den Protonen in *ortho*-Position zu den Alkylketten ein breites Multiplett im Bereich von 7,85-6,70 ppm aus. Der aliphatische Bereich der Leiterpolymere zeigt neben den typischen Signalen für die Protonen der Methylen- und

Methylgruppen ($\delta < 1,80$ ppm) die höher im Tieffeld gelegenen Signale für die Protonen der CH_2 -Gruppen in *alpha*-Position zum Stickstoff ($\delta \approx 4,50$ - $3,40$ ppm) bzw. zum Benzolring ($\delta \approx 3,00$ - $2,40$ ppm). Für die Protonen der Methylenbrücken in **H-LDTPBTP** wird das verbreiterte Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5,05 ppm erhalten (grüner Kasten), das in guter Korrelation mit den Daten für **H-LPPP** steht ($\delta = 5,03$ ppm¹²) und die Bildung des gewünschten Leiterpolymers bestätigt. Dies gilt ebenso für die Protonen der eingeführten Methylgruppen in **Me-LDTPBTP**, deren Signal bei 2,07 ppm zu finden ist (blauer Kasten, **Me-LPPP**: $\delta = 1,93$ ppm¹⁸). Das zugehörige Kohlenstoffatom-Signal wird im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 23,5 ppm beobachtet (**Me-LPPP**: $\delta = 25,8$ ppm¹⁸). **Me-LDTPBTP** zeigt im Bereich um 50,0 ppm zwei Signale ($\delta = 51,3$ ppm, 53,0 ppm), die im Vergleich mit den Daten für **Me-LPPP** und **C(O)-DTPBT-P** den Brückenkohlenstoffatomen (**Me-LPPP**: $\delta = 54,0$ ppm^{12, 18}) und den Kohlenstoffatomen der CH_2 -Gruppen in *alpha*-Position zum Stickstoffatom (**C(O)-DTPBT-P**: $\delta = 50,6$ ppm, vgl. Kap. 1.2.4: Abb. 43) zugeordnet werden können.

Neben den Veränderungen in den IR- und NMR-Spektren wurden die für die Synthese der **LPPPs** bekannten Änderungen^{12, 16} in den optischen Spektren infolge der Überführung des Precursors **C(O)-DTPBT-P** in die "verleiterten" Strukturen beobachtet (Abb. 49 und Abb. 50).

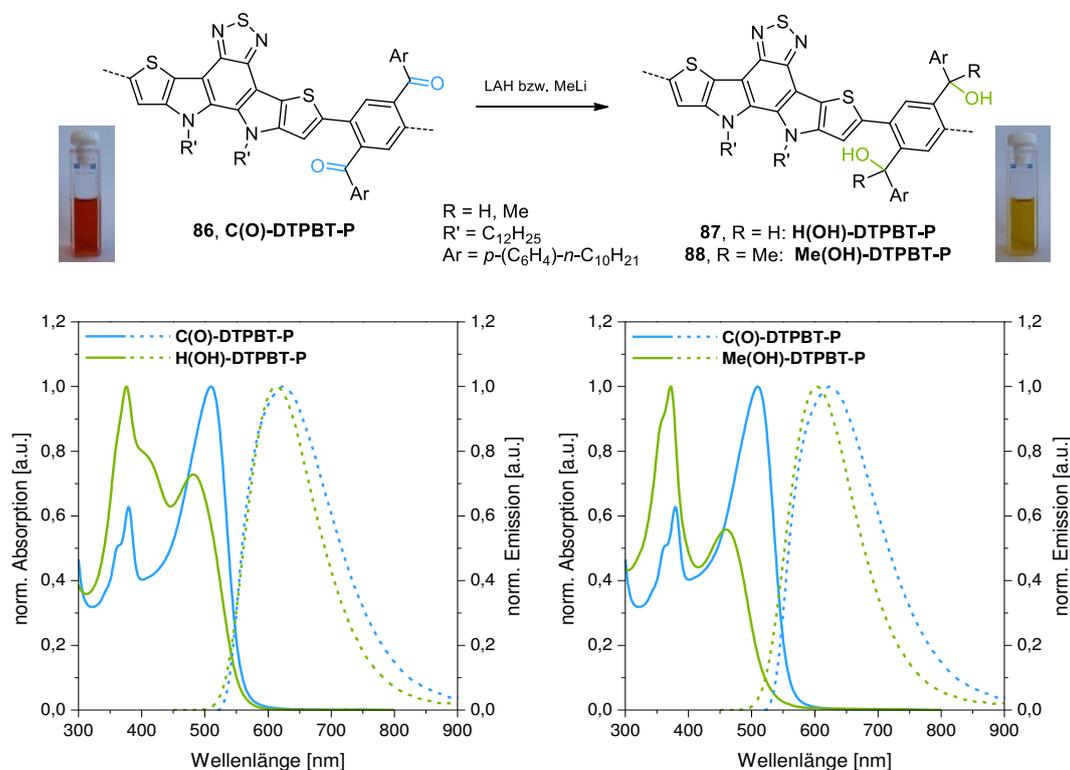


Abbildung 49 Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von **C(O)-DTPBT-P** (blau, $\lambda_{\text{exc.}} = 500$ nm) und den Polyalkoholen (grün, $\lambda_{\text{exc.}} = 370$ nm) in Chloroform für die Reduktion mit LAH (links) bzw. mit MeLi (rechts) inklusive der Farbänderung in Lösung

Abbildung 49 zeigt die normierten Spektren (in Chloroform) von **C(O)-DTPBT** (blaue Linien) im Vergleich mit denen der Polyalkohole (grüne Linien) nach Reduktion mit LAH (links) bzw. MeLi (rechts) inklusive der Farbänderung der Polymere in Lösung (Chloroform). **C(O)-DTPBT-P** zeigt ein unstrukturiertes Absorptionsmaximum bei 510 nm sowie eine weitere Bande mit einem vibronischen Übergang bei 379 nm. Dies steht in guter Korrelation zu den optischen Spektren der DTPBT-basierten Copolymere nach Cheng *et al.*⁸⁷ mit Fluoren bzw. Cyclopentadithiophen als Comonomer-Einheiten. Im PL-Spektrum wird eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 627 nm beobachtet.

Die Reduktion führt in beiden Fällen (LAH und MeLi) zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von **C(O)-DTPBT-P** und einer Verringerung der relativen Intensität dieses Übergangs, die unter Verwendung von MeLi deutlich stärker ausfällt. Das jeweilige Maximum liegt bei 483 nm (**H(OH)-DTPBT-P**) bzw. 461 nm (**Me(OH)-DTPBT-P**). Im Polyketon sind die äußeren Benzolringe im Gegensatz zu den Polyalkoholen über die Keto-Funktionalität mit dem Benzolring der Hauptkette kreuzkonjugiert¹²⁸. Zudem ist das Kohlenstoffatom der Keto-Funktionalität sp²-hybridisiert (trigonal planare Struktur), sodass im Polyketon insgesamt eine höhere Planarität vorliegt als in den Polyalkoholen. Hier weist das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom eine tetraedrische Struktur auf, sodass eine Verringerung der Konjugation und damit eine leichte Blauverschiebung des Absorptionsmaximums in den Polyalkoholen resultieren kann.¹²⁹ Für die Polyalkohole liegt das Absorptionsmaximum bei 376 nm (**H(OH)-DTPBT-P**) bzw. 372 nm (**Me(OH)-DTPBT-P**). Der Vergleich der Absorptionsspektren zeigt, dass für **H(OH)-DTPBT-P** im Gegensatz zu **Me(OH)-DTPBT-P** eine intensive Schulter ($\lambda = 412$ nm) an der rechten Flanke des Absorptionsmaximums zu beobachten ist. Im PL-Spektrum wird für beide Polyalkohole nur eine geringe hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums (**C(O)-DTPBT-P**: $\lambda_{\text{max. Em.}} = 627$ nm) zu 614 nm (**H(OH)-DTPBT-P**) bzw. 604 nm (**Me(OH)-DTPBT-P**) erhalten.

Infolge der "Verleiterung" der Polyalkohole mit Bortrifluorid-Diethyletherat zu den entsprechenden Leiterpolymeren **H-LDTPBTP** bzw. **Me-LDTPBTP** wurden die Materialien als dunkel rotviolett gefärbte Feststoffe erhalten, deren Färbung sich in der Lage des Absorptionsmaximums widerspiegelt. In Abbildung 50 sind die normierten Spektren (in Chloroform) der Polyalkohole (grüne Linien) im Vergleich mit den Leiterpolymeren (schwarze Linien) dargestellt. Die Zyklisierung resultiert in einer stark bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums als Konsequenz der Planarisierung durch die Verbrückung der beiden Einheiten bzw. der Überführung der stark verdrillten, offenkettigen Polyalkohole zu den

doppelsträngigen, planaren Leiterpolymeren^{12, 16} ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 565/564 \text{ nm}$ für **H-LDTPBTP/Me-LDTPBTP**). Die Absorptionsspektren von **H-LDTPBTP** und **Me-LDTPBTP** unterscheiden sich nur leicht in der Form. Alle D-A-basierten Polymere zeigen zudem eine weitere Absorptionsbande bei ca. 380 nm, die für **Me-LPPP** nicht beobachtet und somit wie für das Monomer **DTPBT-Br**⁸⁶ der heteroaromatischen DTPBT-Einheit zugeordnet wird. Dies gilt ebenfalls für die Banden der D-A-Leiterpolymere bei ca. 420 nm. Das Absorptionsmaximum der Leiterpolymere zeigt im Gegensatz zum Polyketon **C(O)-DTPBT-P** (vgl. Abb. 49) eine vibronische Seitenbande bei 522 nm. Dies, sowie die scharfe Absorptionskante an der rechten Flanke des Absorptionsmaximums, sind typische Eigenschaften von Leiterpolymeren¹⁵ (vgl. Spektren von **Me-LPPP** in Kap. 1.1.2: Abb. 10).

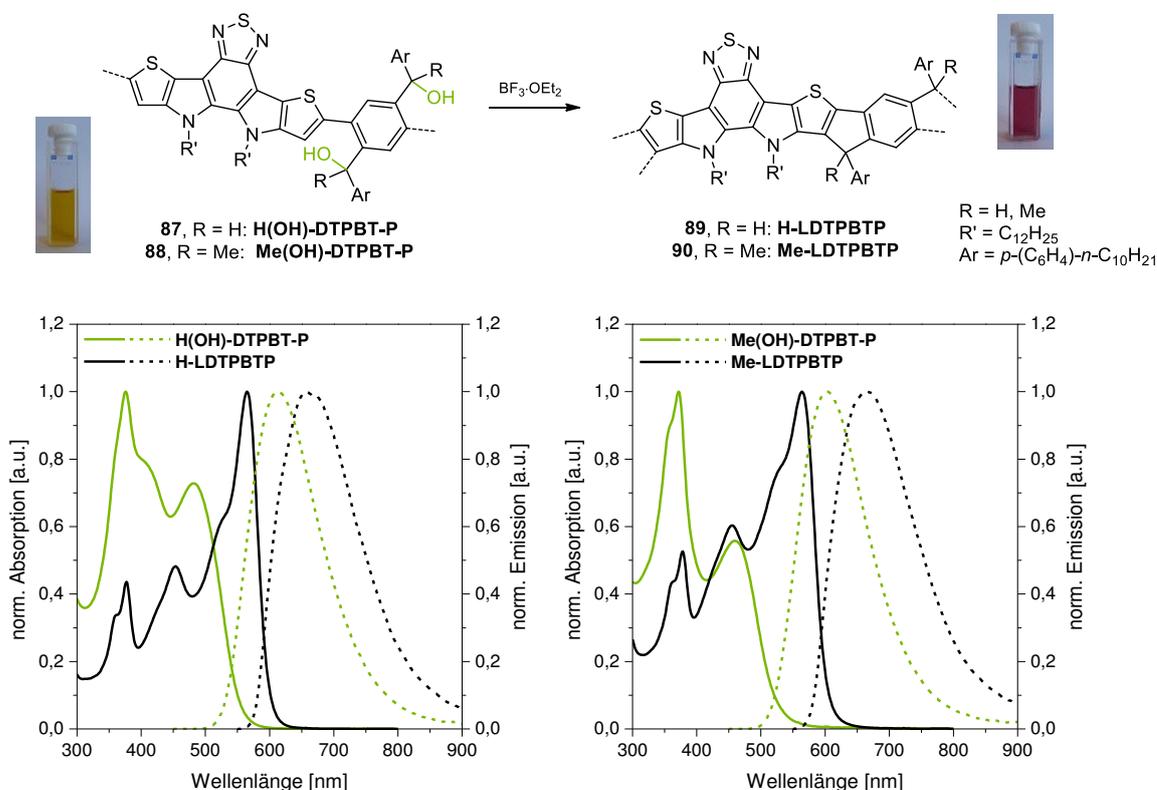


Abbildung 50 Überführung der DTPBT-basierten Polyalkohole in die entsprechenden Leiterpolymere (oben) und Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) der Polyalkohole (grün, $\lambda_{\text{exc.}} = 370 \text{ nm}$) und der Leiterpolymere (schwarz, $\lambda_{\text{exc.}} = 540 \text{ nm}$) in Chloroform (unten)

In den PL Spektren der Leiterpolymere wird aufgrund der Planarisierung ebenfalls eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums ($\lambda_{\text{max. Em.}} = 658/663 \text{ nm}$ für **H-LDTPBTP/Me-LDTPBTP**) beobachtet. Die Emissionsbande ist jedoch stark verbreitert und zeigt nicht die für Leiterpolymere typische Spiegelsymmetrie zur Absorption.^{25, 44} Zudem resultieren in Lösung im Vergleich mit **Me-LPPP** ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 4 \text{ nm}$) recht große Stokes-Verschiebungen von 93 nm (**H-LDTPBTP**) bzw. 99 nm (**Me-LDTPBTP**).

Tabelle 2 fasst die Werte für die Absorptions- und Emissionsmaxima in Lösung (Chloroform) und im Film inklusive Stokes-Verschiebungen für die D-A-basierten Leiterpolymere im Vergleich mit den Daten für **Me-LPPP** zusammen.

Tabelle 2 Absolute Absorptions- ($\lambda_{\max. Abs.}$) und Emissionsmaxima ($\lambda_{\max. Em.}$) sowie Stokes-Verschiebungen ($\Delta\lambda_{Stokes}$) in Lösung (Chloroform) und im Film für die D-A-basierten Polymere im Vergleich mit den Daten für **Me-LPPP**

	$\lambda_{\max. Abs.}$ [nm]	$\lambda_{\max. Em.}$ [nm]	$\Delta\lambda_{Stokes}^*$ [nm]
	Chloroform/ Film	Chloroform/ Film { $\lambda_{exc.}$ [nm]}	Chloroform/ Film
C(O)-DTPBT-P	510/ 515	627/ 614 {500/ 500}	117/ 99
H(OH)-DTPBT-P	376 (483)**/ -	614/ - {370/ -}	131/ -
Me(OH)-DTPBT-P	372 (461)**/ -	604/ - {604/ -}	143/ -
H-LDTPBTP	565/ 570	658/ 635 {540/ 540}	93/ 65
Me-LDTPBTP	564/ 568	663/ 602 {540/ 540}	99/ 34
Me-LPPP	459/ 456	463/ 460 {420/ -}	4/ 4

* Die Stokes-Verschiebung wird aus der Differenz zwischen dem langwelligsten Absorptionsmaximum und dem kurzwelligsten Emissionsmaximum bestimmt. ** Langwelligstes Absorptionsmaximum unterscheidet sich vom absoluten Maximum.

Abbildung 51 zeigt exemplarisch für **Me-LDTPBTP** (links) die optischen Spektren im Film (rote Linien) und in Lösung (schwarze Linien) im Vergleich mit **Me-LPPP** (rechts).

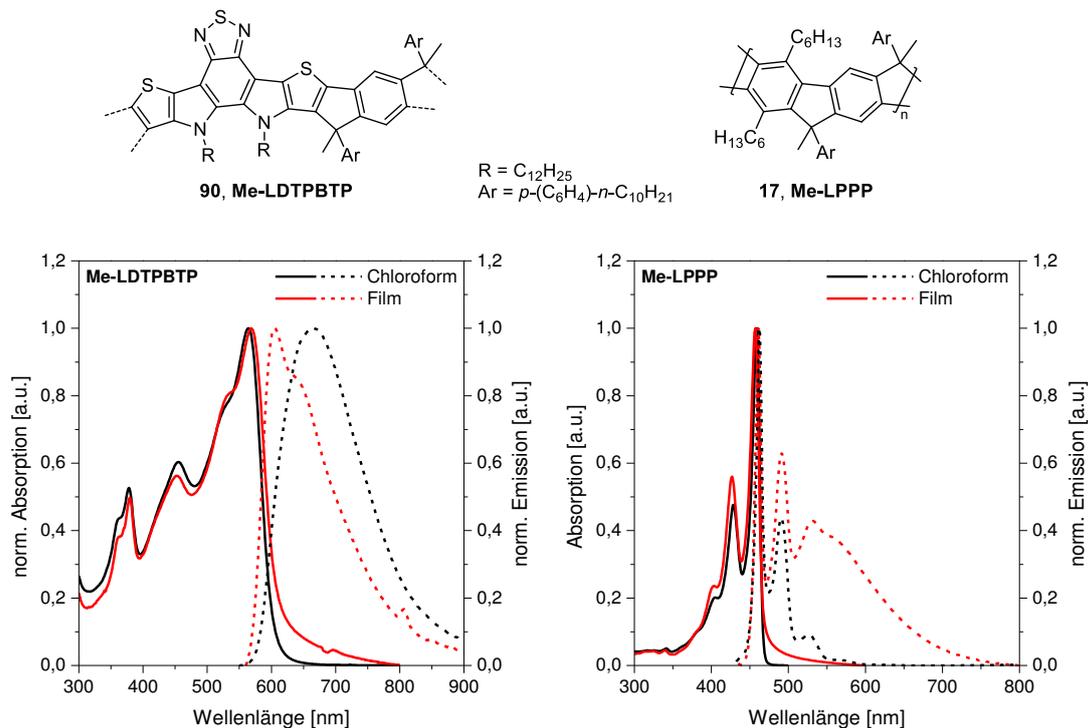


Abbildung 51 Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von **Me-LDTPBTP** (links) in Lösung (schwarz) und im Film (rot) ($\lambda_{exc.} = 540$ nm, Artefakt der 1,5 fachen Anregungswellenlänge bei 810 nm) im Vergleich mit **Me-LPPP** (rechts, $\lambda_{exc.} = 430$ nm)

In den Absorptionsspektren der DTPBT-basierten Leiterpolymere sind wie für **Me-LPPP** nur minimale Unterschiede zwischen Lösung und Film zu erkennen, wohingegen sich das

Emissionsspektrum von **Me-LDTPBTP** im Film stark von dem in Lösung unterscheidet. Das Emissionsmaximum ist um 61 nm hypsochrom verschoben, sodass eine wesentlich kleinere Stokes-Verschiebung von 34 nm resultiert (Lösung: $\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 99$ nm). Zudem ist das Emissionsspektrum im Film schmaler und strukturierter und weist eine vibronische Seitenbande bei 643 nm auf, sodass die für Leiterpolymere (wie für **Me-LPPP**, vgl. Abb. 51: rechts) typische Spiegelsymmetrie zwischen Absorption- und Emissionsmaximum zu erkennen ist.

Tabelle 3 fasst die Ergebnisse für die Energien der optischen Bandlücken (E_g^{opt}), der energetisch höchsten besetzten (E_{HOMO}) und niedrigsten unbesetzten (E_{LUMO}) Molekülorbitale für **C(O)-DTPBT-P** im Vergleich mit **H-LDTPBTP** und **Me-LDTPBTP** zusammen. Die optischen Bandlücken wurden unter Zuhilfenahme der Absorptionsspektren der jeweiligen Polymerfilme ermittelt (vgl. Kap. 3.3), die Abschätzung der Lage der HOMOs erfolgte über Photoelektronenspektroskopie (unter Atmosphärenbedingungen). Unter Verwendung von Formel (1) wurde die Lage des jeweils zugehörigen LUMOs berechnet.¹³⁰⁻¹³¹

$$E_g^{\text{opt}}[\text{eV}] = E_{\text{LUMO}}[\text{eV}] - E_{\text{HOMO}}[\text{eV}] \Rightarrow E_{\text{LUMO}}[\text{eV}] = E_g^{\text{opt}}[\text{eV}] + E_{\text{HOMO}}[\text{eV}] \quad (1)$$

Tabelle 3 Energieniveaus der optischen Bandlücken (E_g^{opt}), der höchsten besetzten Molekülorbitale (E_{HOMO}) und der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (E_{LUMO}) von **C(O)-DTPBT-P**, **H-LDTPBTP** und **Me-LDTPBTP**

	E_g^{opt} [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
C(O)-DTPBT-P	2,47	-5,21	-2,74
H-LDTPBTP	2,31	-5,03	-2,72
Me-LDTPBTP	2,31	-5,03	-2,72

Die Energie der optischen Bandlücke sowie der Grenzorbitale sind für die D-A-Leiterpolymere unabhängig vom eingeführten Substituenten (H, Me). Infolge der "Verleiterung" des Polyketon-Precursors **C(O)-DTPBT-P** ($E_g^{\text{opt}} = 2,47$ eV) ergibt sich eine Verkleinerung der optischen Bandlücke, die aus der Anhebung des HOMOs um 0,18 eV resultiert, da für die Lage der LUMOs für den Precursor sowie die Leiterpolymere vergleichbare Werte erhalten werden (ca. -2,7 eV). Im Vergleich zu den **LPPPs** ($E_g \approx 2,7$ eV^{44, 51}) führt die Einbettung des D-A-Bausteins zu einer Verkleinerung der optischen Bandlücke ($E_g^{\text{opt}} = 2,31$ eV). Das HOMO der D-A-Leiterpolymere liegt mit -5,03 eV energetisch deutlich höher als das der **LPPPs** ($E_{\text{HOMO}} \approx -5,5$ eV) und kann eine höhere Oxidationsempfindlichkeit bewirken (vgl. Stabilität von **H-LDTPBTP**).¹³²⁻¹³³

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die erfolgreiche Einbettung des DTPBT-Bausteins in ein Leiterpolymerrückgrat sowohl IR- als auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte und die Leiterpolymere typische Eigenschaften von Leiterpolymeren wie **LPPP** aufzeigen. Auffällig ist hierbei jedoch die große Stokes-Verschiebung der D-A-Leiterpolymere sowie die unstrukturierte Emissionsbande vor allem in Lösung (Chloroform) im Vergleich mit den **LPPPs**, die aufgrund der (bewiesenen) vollständigen "Verleiterung" nicht auf geometrische Änderungen in der Hauptkette zurückgeführt werden kann. Die Beobachtungen sind vermutlich auf den polaren Charakter des Polymerrückgrats im Vergleich mit den unpolaren **LPPPs** zurückzuführen, da die Größe der Stokes-Verschiebung im Allgemeinen proportional zur Änderung des Dipolmoments zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand ist⁴⁶. Diese Theorie wird dadurch gestützt, dass auch das DTPBT-basierte Monomer – wie bereits in Kapitel 1.2.2 angesprochen – einen starken solvatochromen Effekt aufweist^{86, 103, 134}, der im folgenden Kapitel im Detail beschrieben und in Bezug auf die D-A-basierten Leiterpolymere analysiert wird.

1.2.5.3 Lösungsmiteleinfluss auf die optischen Eigenschaften

Der Begriff Solvatochromie beschreibt das Phänomen, dass sich optische Spektren in Position, Form und Intensität in Abhängigkeit des umgebenden Lösungsmittels ändern können. Dabei gilt, dass bei der negativen Solvatochromie durch die Erhöhung der Lösungsmittelpolarität eine Blauverschiebung resultiert, während bei der positiven Solvatochromie eine Rotverschiebung beobachtet werden kann. Demzufolge wird der solvatochrome Effekt durch die unterschiedliche Solvatisierung des Moleküls/Polymers im elektronischen Grundzustand und im ersten angeregten Zustand bestimmt.^{46, 135-136} Üblicherweise zeigen Chromophore im angeregten Zustand ein größeres bzw. verändertes Dipolmoment als im Grundzustand, was zu einem positiven solvatochromen Effekt in der Fluoreszenz führt.^{46, 86, 103, 134, 137-138} Abbildung 52 zeigt schematisch die elektronischen Übergänge für ein Molekül mit positiver Solvatochromie in der Fluoreszenz nach Zajonc *et al.*¹³⁹. Geht das Molekül durch Absorption von Licht ($\Delta E_{\text{Abs.}}, 10^{-5}$ s) vom stabilisierten elektronischen Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 über (π - π^* -Übergang), kann es in Lösung vor der Emission von Licht durch Lösungsmittelrelaxation zur Stabilisierung von S_1 kommen. Da das Molekül in diesem Beispiel im angeregten Zustand ein stark verändertes Dipolmoment als im Grundzustand aufweist, ändert sich bei Anregung neben der Stärke auch die Orientierung des Dipolmoments (schwarze Pfeile).

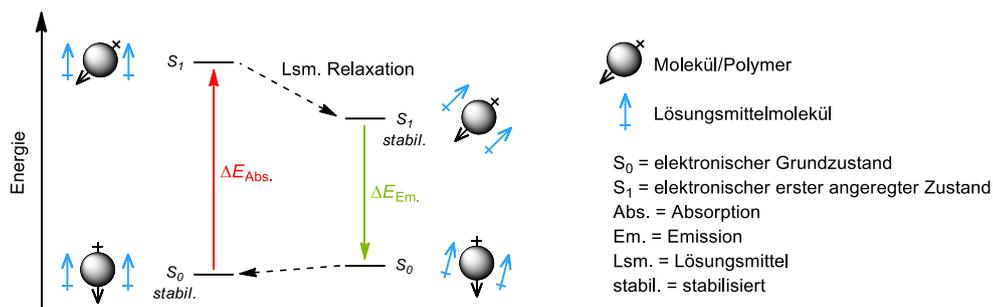


Abbildung 52 Schematische Darstellung der positiven Solvatochromie in der Fluoreszenz nach Zajonc et al.¹³⁹ (die Dipole der Lösungsmittelmoleküle orientieren sich antiparallel zum Dipolmoment des Moleküls)

Bei ausreichender Lebensdauer ($\approx 10^{-9}$ s) können sich die Lösungsmittelmoleküle (blaue Pfeile) innerhalb von 10^{-11} - 10^{-10} s vor der Emission neu anordnen, sodass ein energetisch abgesenkter, stabilisierter Zustand S_1 erhalten wird. Ausgehend von diesem Zustand erfolgt der Übergang in den Grundzustand S_0 unter Emission von Licht ($\Delta E_{Em.}$), wobei das Molekül sein ursprüngliches Dipolmoment inklusive dessen Orientierung wieder annimmt. Da die Absorption und die Emission schneller erfolgen als Vibrationen und Rotationen (10^{-12} s und 10^{-10} s), bleibt die Orientierung der Lösungsmittelmoleküle während des Übergangs in den angeregten bzw. Grundzustand gleich. Die Dipolmomente der Lösungsmittelmoleküle passen ihre Orientierung daher nach der Emission entsprechend an, um den stabilen (Ausgangs-)Grundzustand S_0 zu erreichen. Insgesamt ist die absorbierte Energie ($\Delta E_{Abs.}$) größer als die Energie der emittierten Strahlung ($\Delta E_{Em.}$) und es gilt für eine Verbindung mit positiver Solvatochromie in der Fluoreszenz: je größer das Dipolmoment des Lösungsmittels bzw. je polarer das Lösungsmittel ist, umso stärker wird S_1 abgesenkt und die Emission erfolgt bei größeren Wellenlängen, sodass eine größere Stokes-Verschiebung resultiert (die Absorption ist hier unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels).^{46, 135, 140}

Für **DTPBT** ist infolge des solvatochromen Effekts bei Erhöhung des Lösungsmittelpolarität von Toluol nach Dimethylsulfoxid eine stark bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 100 nm zu beobachten. Im Vergleich dazu zeigt das unverbrückte 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**DTBT**, Abb. 53) keine Veränderung in der Fluoreszenz bei Erhöhung der Lösungsmittelpolarität.⁸⁶

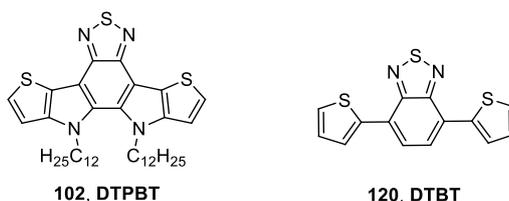


Abbildung 53 Unterschiede in den Strukturen von **DTPBT** und **DTBT**

Die Stickstoff-Verbrückung ermöglicht somit einen effizienten Ladungstransfer zwischen der BT- und den Thienylen-Einheiten, der in einem vergrößerten Dipolmoment im angeregten Zustand resultiert.⁸⁶

Um zu überprüfen, ob die DTPBT-basierten Leiterpolymere ebenfalls einen solvatochromen Effekt aufzeigen, wurden die Absorptions- und Emissionsspektren von **Me-LDTPBTP** im Vergleich mit **Me-LPPP** in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln aufgenommen (vgl. Tab. 4). Abbildung 54 zeigt exemplarisch die normierten optischen Spektren unter Verwendung der Lösungsmittel Toluol (grün), THF (blau), *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB, schwarz) und Chloroform (rot).

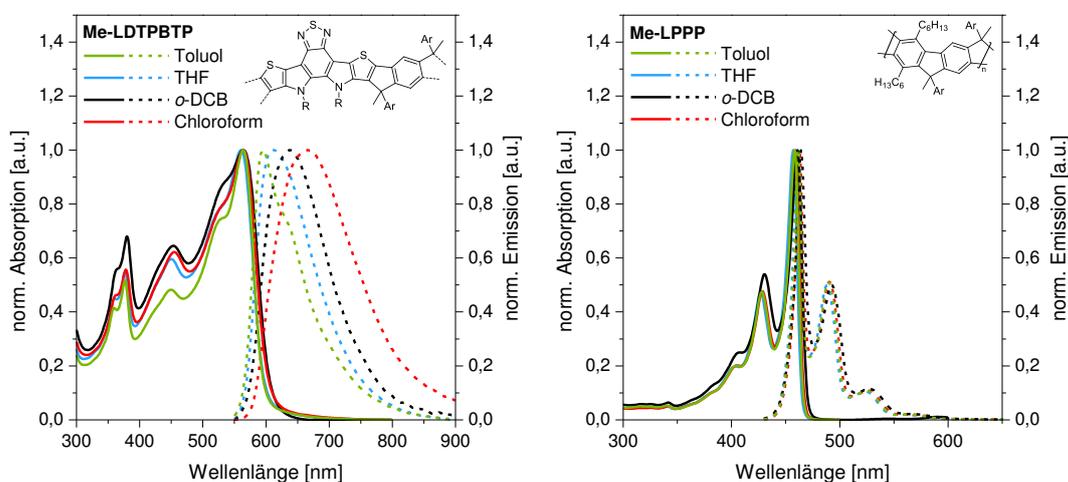


Abbildung 54 Normierte Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von **Me-LDTPBTP** (links, $\lambda_{exc.} = 540$ nm) und **Me-LPPP** (rechts, $\lambda_{exc.} = 420$ nm) in Lösungsmitteln mit zunehmender Polarität: Toluol (grün), THF (blau), *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB, schwarz) und Chloroform (rot) (mit: R = C₁₂H₂₅ und Ar = *p*-(C₆H₄)-*n*-C₁₀H₂₁)

Für **Me-LDTPBTP** (links) ändern sich die Absorptionsspektren inklusive Lage des absoluten Maximums kaum. Das Emissionsspektrum in Chloroform (rot gestrichelte Linie) zeigt – wie bereits erwähnt – eine breite, unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei 665 nm, sodass eine große Stokes-Verschiebung von 99 nm resultiert. Mit abnehmender Polarität verschiebt sich das Emissionsmaximum zu kleineren Wellenlängen, die Bande wird zunehmend schmaler (schwarze und blau gestrichelte Linien). Im unpolaren Toluol (grün gestrichelte Linie) ergibt sich eine geringe Stokes-Verschiebung von 29 nm. Das Emissionsmaximum liegt bei 592 nm und zeigt spiegelsymmetrisch zum Absorptionsmaximum eine erkennbare, vibronische Seitenbande bei 635 nm. Für **Me-LPPP** (vgl. Abb. 54: rechts) wird die positive Solvatochromie in der Fluoreszenz nicht beobachtet. Sowohl Absorptions- als auch Emissionsmaxima sowie die Form der Spektren ändern sich in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität nur geringfügig und die Stokes-Verschiebungen belaufen sich durchweg auf 3-4 nm (vgl. Tab. 4).

Über die Lippert-Mataga-Theorie kann die Lösungsmittelabhängigkeit der spektralen Verschiebung beschrieben werden.^{46, 141-143} In dieser Theorie werden spezifische Effekte wie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder die Komplexbildung zwischen Molekül und Lösungsmittel vernachlässigt, allgemeine Lösungsmittelleffekte wie Coulomb-, Induktions- und Dispersionswechselwirkungen werden hingegen berücksichtigt. Diese Effekte sind von der elektronischen und der molekularen Polarisierbarkeit des Lösungsmittels abhängig, die durch den Brechungsindex n und die Dielektrizitätskonstante ε beschrieben werden. Nach Lippert und Mataga ergibt sich der in Gleichung (2) dargestellte Zusammenhang zwischen der Stokes-Verschiebung ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Stokes}}$) und der Lösungsmittelpolarität. $\tilde{\nu}_{\text{Abs.}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{Em.}}$ repräsentieren die Wellenzahlen der absoluten Absorption- (Abs.) und Emissionsmaxima (Em.).

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Stokes}} = \tilde{\nu}_{\text{Abs.}} - \tilde{\nu}_{\text{Em.}} = \frac{2}{hc} \left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \frac{(\mu_{\text{E}} - \mu_{\text{G}})}{a^3} + \text{Konstante} \quad (2)$$

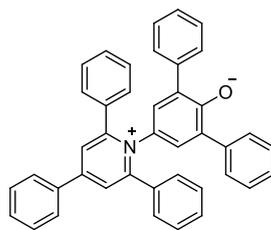
$$\text{mit: } \tilde{\nu}_{\text{Abs.}} = 1/\lambda_{\text{max. Abs.}} \quad \tilde{\nu}_{\text{Em.}} = 1/\lambda_{\text{max. Em.}}$$

Anhand Gleichung 2 lässt sich zudem die proportionale Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung von den Dipolmomenten μ_{G} and μ_{E} des Chromophors im elektronischen Grundzustand (G) sowie im angeregten Zustand (E) erkennen. h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. a beschreibt den Kavitätsradius. Der Term in Klammern wird als Orientierungspolarisation Δf (Gleichung (3)) bezeichnet, um die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels zu quantifizieren. Bei Auftragung der Stokes-Verschiebung als Funktion der Orientierungspolarisation wird der sogenannte Lippert-Mataga-Plot erhalten.

$$\Delta f = \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (3)$$

Neben der Lippert-Mataga-Theorie wurden ebenfalls empirische Lösungsmittelpolaritätsskalen, wie beispielsweise der Polaritätsindex $E_{\text{T}}(30)$ nach Reichardt, entwickelt.¹³⁵ Dieser basiert auf der molaren Anregungsenergie des π - π^* -Übergangs (25 °C, 1 bar) des Betain 30-Farbstoffes 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat (Abb. 55), das einen der stärksten negativen solvatochromen Effekte in der Absorption aufweist. Die $E_{\text{T}}(30)$ -Werte der Lösungsmittel werden nach Gleichung (4) berechnet. Dabei beschreibt $\tilde{\nu}_{\text{max. Abs.}}$ die Wellenzahl des langwelligsten Absorptionsmaximums und N_{A} die Avogadro-Konstante. Es gilt: je größer der $E_{\text{T}}(30)$ -Wert, desto größer ist die Lösungsmittelpolarität.

$$E_{\text{T}}(30) \text{ [kcal}\cdot\text{mol}^{-1}] = hc\tilde{\nu}_{\text{max. Abs.}} \cdot N_{\text{A}} = 28591 \cdot \tilde{\nu}_{\text{max. Abs.}} \quad (4)$$



121

Abbildung 55 Struktur des Betain 30-Farbstoffes nach Reichardt¹³⁵

Tabelle 4 fasst die $E_T(30)$ -Werte¹³⁵, Brechungsindizes $n^{144-145}$ und Dielektrizitätskonstanten ϵ^{145} sowie die berechneten Orientierungspolarisationen Δf für unterschiedliche Lösungsmittel und die zugehörigen Absorptions- und Emissionsmaxima ($\lambda_{\max. \text{ Abs.}} / \lambda_{\max. \text{ Em.}}$) sowie die Stokes-Verschiebungen in nm ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$) und cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Stokes}}$) für **Me-LDTPBTP** und **Me-LPPP** zusammen.

Tabelle 4 Absorptions- und Emissionsmaxima ($\lambda_{\max. \text{ Abs.}}$ und $\lambda_{\max. \text{ Em.}}$) sowie Stokes-Verschiebung ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$ bzw. $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Stokes}}$) in Abhängigkeit der verwendeten Lösungsmittel mit den Parametern: Reichards Polaritätsindex $E_T(30)^{135}$, Dielektrizitätskonstante ϵ^{145} bei 20 °C, Brechungsindex $n^{144-145}$ bei 20 °C und Orientierungspolarisation Δf

	$E_T(30)$ [kcal·mol ⁻¹]	ϵ	n	Δf	$(\lambda_{\max. \text{ Abs.}} / \lambda_{\max. \text{ Em.}} [\text{nm}])$ $\Delta\lambda_{\text{Stokes}} / \Delta\tilde{\nu}_{\text{Stokes}}$ [nm] / [cm ⁻¹] Me-LDTPBTP	$(\lambda_{\max. \text{ Abs.}} / \lambda_{\max. \text{ Em.}} [\text{nm}])$ $\Delta\lambda_{\text{Stokes}} / \Delta\tilde{\nu}_{\text{Stokes}}$ [nm] / [cm ⁻¹] Me-LPPP
TMB*	32,9	2,28	1,4994	0,003	(563/ 592) 29/ 870	(458/ 461) 3/ 142
MB*	33,9	2,38	1,4969	0,013	(564/ 595) 31 /924	(458/ 462) 4/ 189
BB*	36,6	5,40	1,5568	0,129	(569/ 623) 54/ 1523	(461/ 465) 4/ 187
CB*	36,8	5,62	1,5248	0,143	(567/ 627) 60/ 1688	(460/ 464) 4/ 187
MOB*	37,1	4,33	1,5170	0,112	(565/ 621) 56/ 1596	(459/ 463) 4/ 188
THF*	37,4	7,58	1,4072	0,210	(560/ 612) 52/ 1517	(457/ 460) 3/ 143
DCB*	38,0	9,93	1,5514	0,186	(564/ 638) 74/ 2057	(461/ 464) 3/ 140
TCM*	39,1	4,81	1,4459	0,148	(564/ 663) 99/ 2693	(459/ 463) 4/ 188
DCM*	40,7	8,93	1,4242	0,217	(562/ 661) 99/ 2665	(458/ 462) 4/ 189
DCE*	41,3	10,37	1,4448	0,221	(563/ 661) 98/ 2633	(458/ 461) 3/ 142

* Abkürzungen der Lösungsmittel: 1,2,3-Trimethylbenzol = TMB; Methylbenzol/Toluol = MB; Brombenzol = BB; Chlorbenzol = CB; Methoxybenzol/Anisol = MOB; Tetrahydrofuran = THF; 1,2-Dichlorbenzol = DCB; Trichlormethan/ Chloroform = TCM; Dichlormethan = DCM; 1,2-Dichlorethan = DCE.

Abbildung 56 zeigt die graphischen Auftragungen für die Stokes-Verschiebung in Abhängigkeit der $E_T(30)$ -Werte (links) sowie der Orientierungspolarisation Δf (rechts, Lippert-Mataga-Plot) für **Me-LDTPBTP** und **Me-LPPP**.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ Der Vergleich zeigt wie schon bei den Änderungen in

den Fluoreszenzspektren, dass sich die Stokes-Verschiebung für **Me-LDTPBTP** mit zunehmender Lösungsmittelpolarität vergrößert, während sie für **Me-LPPP** nahezu identisch bleibt. Für **Me-LDTPBTP** ergibt sich unter Verwendung der $E_T(30)$ -Werte ein linearer Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten (nach Pearson¹⁴⁹) von $r > 0,9$ (rote Linie), während **Me-LPPP** (grüne Linie) einen Korrelationskoeffizienten nahe null zeigt (Abb. 56: links). Dieser Trend wird auch bei der Auftragung unter Verwendung der Orientierungspolarisation Δf beobachtet (Abb. 56: rechts).

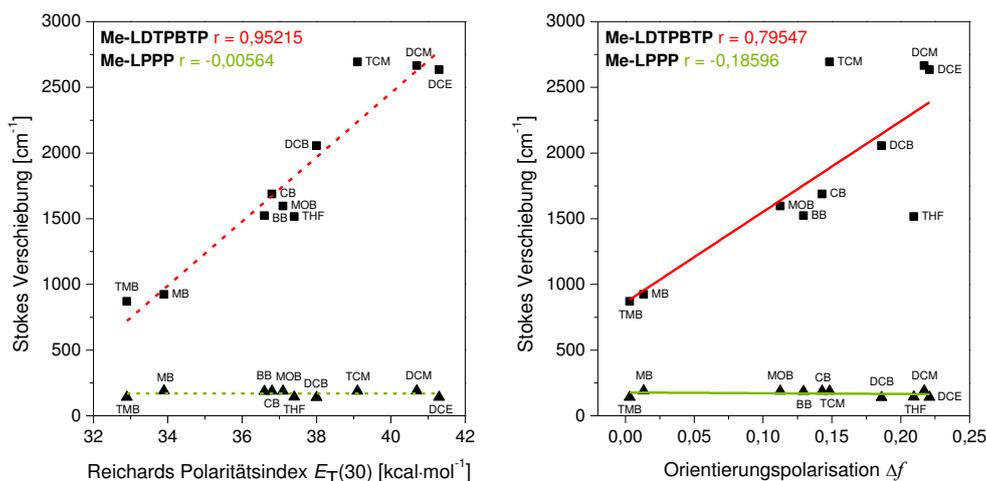


Abbildung 56 Stokes-Verschiebung ($\Delta\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) als Funktion von Reichards Polaritätsindizes ($E_T(30)$ [kcal·mol⁻¹]) (links) und als Funktion der Orientierungspolarisation (Δf) (rechts) für **Me-LDTPBTP** (rot) und **Me-LPPP** (grün); die Linien repräsentieren die lineare Korrelation nach Pearson¹⁴⁹ (r = Korrelationskoeffizient); die Abkürzungen der Lösungsmittel können der Unterschrift aus Tabelle 4 entnommen werden.

Die Auswertung der Lösungsmittelabhängigkeit der spektralen Verschiebung bestätigt somit die ursprüngliche Vermutung, dass der polare DTPBT-Baustein im Polymer-Rückgrat für die große Stokes-Verschiebung im polaren Chloroform verantwortlich ist. Sowohl im Film als auch im unpolaren Toluol wird ein hypsochrom verschobenes und strukturiertes Emissionsmaximum erhalten, das in Analogie zu **Me-LPPP** nahezu spiegelsymmetrisch zur langwelligen Absorptionsbande ist. Dies zeigt, dass die Polarität des Lösungsmittels im Fall von **Me-LDTPBT** nicht nur Einfluss auf die Lage des Emissionsmaximums, sondern auch auf die Form bzw. die vibronische Struktur hat. Für **Me-LDTPBTP** reflektiert der positive solvatochrome Effekt in der Fluoreszenz die Änderung des Dipolmoments bei Übergang in den elektronisch angeregten Zustand (bedingt durch einen ICT), wie er auch in DTPBT-basierten kleinen Molekülen zu beobachten ist.⁸⁶ Aufgrund des unpolaren Polymer-Rückgrats zeigt **Me-LPPP** keine Änderungen in den optischen Spektren bei Variation der Lösungsmittelpolarität.

1.2.6 Untersuchungen zur "Verleiterung" von alternativen, D-A-basierten Polyketon-Precursoren

1.2.6.1 Fusioniertes Dithienobenzothiadiazol (fDTBT) als Alternative zu DTPBT

Parallel zu der Herstellung des DTPBT-basierten Polyketons **C(O)-DTPBT-P** (Abb. 57: links) wurde ein weiterer Precursor auf Basis von fusioniertem Dithienobenzothiadiazol (fDTBT) über eine Polykondensation nach Suzuki von 5,8-Dibromdithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[2,1,3]thiadiazol (**fDTBT-Br**) und **C(O)-P-BPin** synthetisiert (**C(O)-fDTBT-P**, Abb. 57: rechts). Der Fokus in diesem Teil der Arbeit liegt darin, die Unterschiede zu den Stickstoffverbrückten DTPBT-basierten Materialien aufzuzeigen, da der fDTBT-Baustein unter anderem ein kleineres π -Konjugationssystem aufweist und keine löslichkeitsvermittelnden Gruppen trägt.

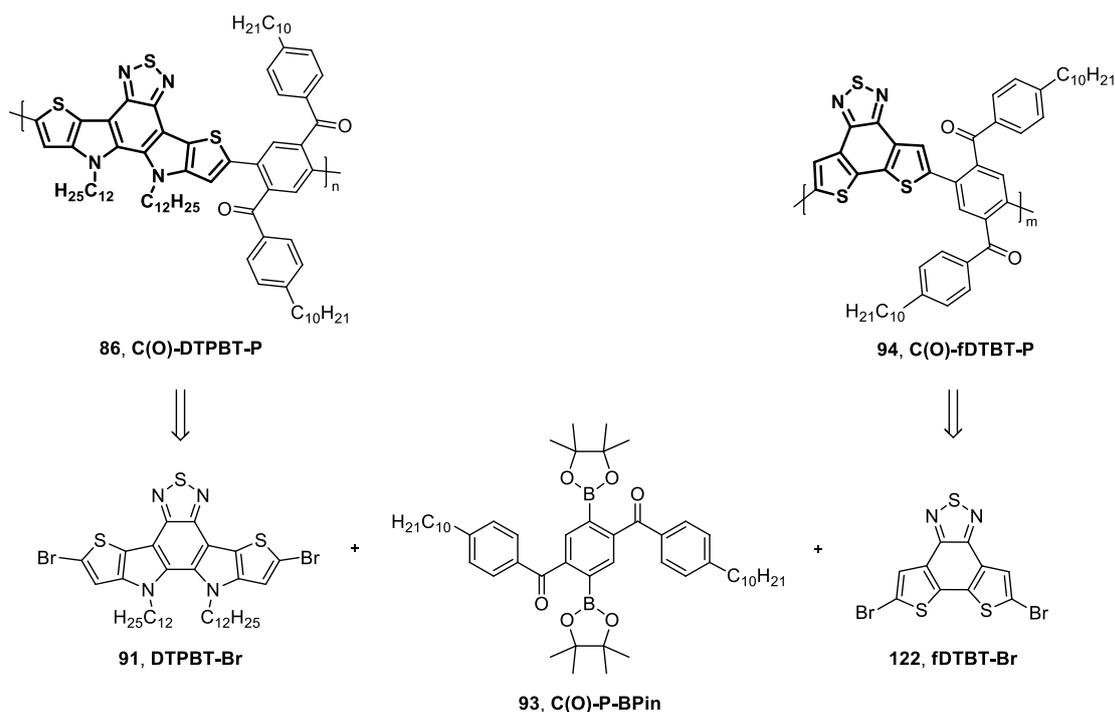
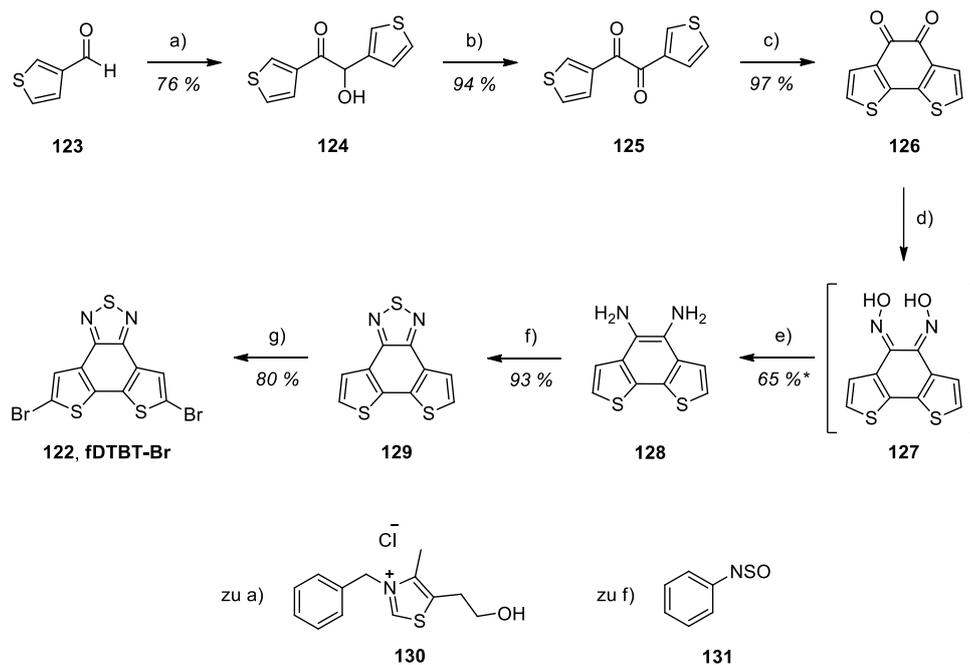


Abbildung 57 Retrosynthetische Überlegung für den D-A-basierten Polyketon-Precursor auf Basis von fDTBT

Die Idee für die Verwendung dieses Bausteins basiert auf der Arbeit von Arroyave *et al.*¹⁵⁰ aus dem Jahr 2012 zur Synthese neuartiger, fusionierter Donor-Akzeptor-Bausteine. Ein Jahr später nutzen Mei *et al.*¹⁵¹ fDTBT als Akzeptor-Baustein zur Herstellung von D-A-Copolymeren mit alkyliertem Benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen als Donor-Baustein. Im Vergleich mit dem Copolymer auf Basis von nicht fusioniertem **DTBT** (4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazol, vgl. Kap. 1.2.5.3: Abb. 53) konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von fDTBT in einer

Erniedrigung der Lage des HOMO's sowie einer erhöhten Festkörperordnung und Lochleitfähigkeit resultierte. Zudem stellten Lee *et al.*¹⁵² ein Copolymer basierend auf fDTBT vor, mit dem aufgrund seiner guten intermolekularen Packung Effizienzen von 6,02 % in OSCs (mit PC71BM) erzielt wurden.

Abbildung 58 zeigt die Syntheseroute zur Herstellung von fDTBT-Br, ausgehend von kommerziell erhältlichem Thiophen-3-carbaldehyd (**123**).



* über zwei Stufen

Abbildung 58 Syntheschema für fDTBT-Br

a) **130**, NEt₃, EtOH, 100 °C, 2,5 h; b) CuSO₄·5 H₂O, Pyridin/Wasser, 80 °C, 1 h; c) FeCl₃, DCM, RT, 2 h; d) NH₂OH·HCl, Pyridin, EtOH, 100 °C, 16 h; e) Pd/C (10 %), N₂H₄·H₂O, EtOH, 120 °C, 16 h; f) **131**, Me₃SiCl, Pyridin, RT, 2 h; g) Br₂, CHCl₃, 85 °C, 16 h.

Im ersten Schritt erfolgte die Bildung des *alpha*-Hydroxyketons **124** analog zur Benzoin-Kondensation, jedoch unter Verwendung von 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumchlorid (**130**) anstelle von Cyanid-Ionen.¹⁵³⁻¹⁵⁶ 2-Hydroxy-1,2-di(thien-3-yl)ethanon (**124**) wurde anschließend mit Kupfer(II)sulfat (CuSO₄) in einem Gemisch aus Wasser und Pyridin (Base) zum 1,2-Di(thien-3-yl)ethan-1,2-dion (**125**) oxidiert.¹⁵⁶ Über eine oxidative, intramolekulare C-C-Kupplung in Gegenwart von Eisen(III)chlorid¹⁵⁷ wurde Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-dion (**126**)¹⁵⁰ erhalten. Das Diketon **126** wurde in einer zweistufigen Synthese zum Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-diamin (**128**) umgesetzt¹⁵¹, bei der im ersten Schritt unter Verwendung von Hydroxylamin-Hydrochlorid (NH₂OH·HCl) Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-dioxim (**127**) erhalten wird. Dieses wurde mit Hilfe von Hydrazinhydrat (N₂H₄·H₂O) und Pd/C zum Diamin **128** reduziert.¹⁵⁸ Zum Aufbau des Thiadiazol-Systems (**129**)

werden in der Regel Thionylchlorid (SOCl_2) oder Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2) verwendet. Nach Mei *et al.*¹⁵¹ kann die Reaktion des Diamins **128** mit SOCl_2 für fünf Stunden bei erhöhter Temperatur erfolgen, wobei das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt werden muss und Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[2,1,3]thiadiazol (**fDTBT**) nur in einer moderaten Ausbeute von 54 % erhalten wird. Arroyave *et al.*¹⁵⁰ setzen das Diamin **128** in DMF innerhalb von zwei Stunden bei 0 °C unter Verwendung von S_2Cl_2 um, wobei das Rohprodukt sowohl säulenchromatographisch als auch durch Umkristallisation weiter aufgereinigt wird (Ausbeute 82 %). In Anlehnung an die Arbeit von Delgado *et al.*¹⁵⁹ wurde das Diamin **128** in dieser Arbeit mit *N*-Thionylanilin als Schwefel-Quelle innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt und anschließend in einer 2 M Salzsäurelösung suspendiert. Nach Filtration des Niederschlags und Waschen mit Chloroform konnte das Produkt in einer hohen Ausbeute von 93 % ohne weitere Aufreinigung erhalten werden. Bei der Verwendung von *N*-Thionylanilin wird das entstehende Anilin mit Chlortrimethylsilan (Me_3SiCl) abgefangen. Pyridin wird eingesetzt, um den entstehenden Chlorwasserstoff zu binden. **fDTBT** wurde mit elementarem Brom in den *ortho*-Positionen zum Schwefel zweifach bromiert¹⁵⁰ und die Aufreinigung erfolgte aufgrund der geringen Löslichkeit durch Umkristallisation aus hochsiedendem *o*-Dichlorbenzol. **fDTBT-Br** wurde in einer Gesamtausbeute von 34 % (ausgehend vom Thiophencarbaldehyd **123**) als gelb gefärbter Feststoff erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sich das Singulett für die beiden chemisch äquivalenten aromatischen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 8,05 ppm. Die Identität des Produkts wurde zudem massenspektrometrisch (MALDI TOF-MS, *matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectroscopy*: m/z $[\text{M}]^+ = 406$) bestätigt.

Das Polyketon **C(O)-fDTBT-P** wurde in Analogie zur Synthese von **C(O)-DTPBT-P** (Suzuki-Kupplung^{12, 17, 126}) aus **fDTBT-Br** und **C(O)-P-BPin** gewonnen (Abb. 59).

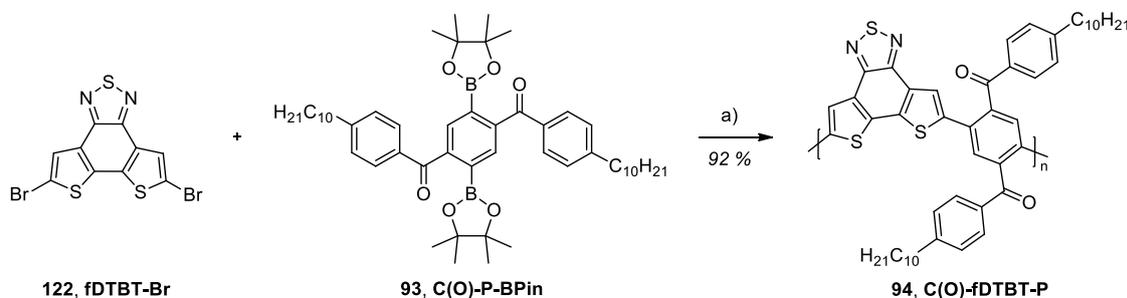


Abbildung 59 Syntheschema für den fDTBT-basierten Polyketon-Precursor
 a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol/Wasser/*n*-Butanol, 120 °C, 72 h.

Der gelbe gefärbte Polyketon-Precursor konnte in einer Gesamtausbeute von 92 % erhalten werden. Dabei entfielen 25 % auf die DCM- und 67 % auf die Chloroform-Fraktion. Die GPC Analyse lieferte für die DCM-Fraktion ein Molekulargewicht von 14000 g/mol (M_n) mit einer engen Molekulargewichtsverteilung (PDI = 1,69, $M_w = 23700$ g/mol), die für die Chloroform-Fraktion mit einem PDI von 1,55 noch geringer ausfällt. Hier liegen die Molekulargewichte bei 27800 (M_n) bzw. 43000 g/mol (M_w).

Abbildung 60 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **C(O)-fDTBT-P** in deuteriertem Tetrachlorethan bei einer Messtemperatur von 80 °C.

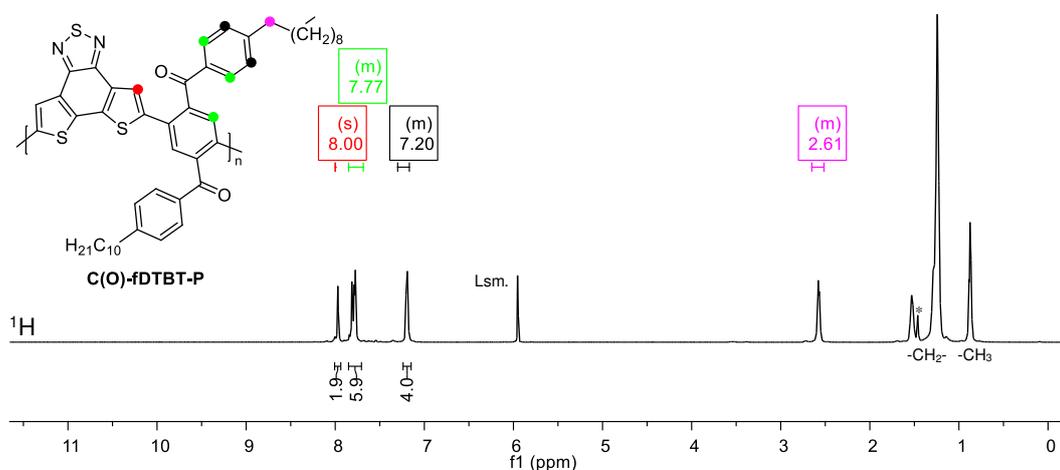


Abbildung 60 ^1H -NMR-Spektrum von **C(O)-fDTBT-P** in deuteriertem Tetrachlorethan ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, * Wasser-Signal)

Für die Protonen in *ortho*-Position zu den elektronenziehenden Keto-Funktionalitäten (6H) wird ein Multipllett im Bereich von 7,80-7,64 ppm beobachtet, für die aromatischen Protonen der fDTBT-Einheit wird ein Singulett bei 8,00 ppm erhalten, das im Vergleich mit **C(O)-DTPBT-P** ($\delta = 7,24\text{-}7,00$ ppm, vgl. Kap. 1.2.4: Abb. 43) deutlich tieffeldverschoben ist (stärkere Entschirmung ohne Stickstoff-Verbrückung). Am weitesten hochfeldverschoben ist das Signal für die Protonen (4H, $\delta = 7,21\text{-}7,09$ ppm) in *ortho*-Position zu den Alkylketten. Die Protonen der Alkylketten zeigen im aliphatischen Bereich die für Methylen- und Methylgruppen typischen Signale, wobei das Multipllett für die Protonen der CH_2 -Gruppen, die an die Benzolringe gebunden sind, deutlich tieffeldverschoben ist ($\delta = 2,58\text{-}2,47$ ppm). Im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigen die erwarteten 12 Signale im aromatischen Bereich und das Signal für die Carbonyl-Funktionalitäten bei einer chemischen Verschiebung von 196,1 ppm die erfolgreiche Verknüpfung der beiden Monomere.

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften von **C(O)-DTPBT-P** und **C(O)-fDTBT-P** verglichen. Tabelle 5 fasst die diskutierten Werte zusammen (jeweils höchstmolekulare Fraktion). Im linken Teil von Abbildung 61 sind die normierten Absorptions- und Emissionsspektren von **C(O)-DTPBT-P** (blaue Linien) und **C(O)-fDTBT-P** (grüne Linien) dargestellt (in Chloroform). Für **C(O)-fDTBT-P** resultiert im Vergleich mit **C(O)-DTPBT-P** eine stark hypsochrome Verschiebung sowohl in der Absorption (um ca. 70 nm, $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 439$ nm) als auch in der Emission (um ca. 112 nm, $\lambda_{\text{max. Em.}} = 515$ nm). Da sich für die unterschiedlichen Fraktionen (DCM und Chloroform) von **C(O)-DTPBT-P** und **C(O)-fDTBT-P** jeweils vergleichbare Absorptions- und Emissionsmaxima ergeben (vgl. Kap. 3.6.1 und 3.7.7, Erreichen der effektiven Konjugationslänge¹⁶⁰) lässt sich die Blauverschiebung anhand des ausgedehnteren π -Elektronensystems für DTPBT (fünf fusionierte Ringe) im Vergleich mit fDTBT (drei fusionierten Ring) erklären.¹⁶¹ Im weiteren Vergleich der optischen Spektren zeigt sich, dass in der Absorption die Bande im Bereich von 340-380 nm für **C(O)-fDTBT-P** eine deutlich größere Intensität aufweist als für **C(O)-DTPBT-P**. Zudem ist die Emissionsbande für **C(O)-DTPBT-P** breiter.

Tabelle 5 Absolute Absorptions- ($\lambda_{\text{max. Abs.}}$) und Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{max. Em.}}$) in Lösung (Chloroform) sowie Energieniveaus der optischen Bandlücke (E_g^{opt}), der höchsten besetzten Molekülorbitale (E_{HOMO}) und der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (E_{LUMO}) von **C(O)-DTPBT-P** und **C(O)-fDTBT-P** (jeweils höchstmolekulare Fraktion)

	$\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] { $\lambda_{\text{exc.}}$ [nm]}	E_g^{opt} [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
C(O)-DTPBT-P	510	627 {500}	2,47	-5,21	-2,74
C(O)-fDTBT-P	439	515 {420}	3,03	-5,78	-2,75

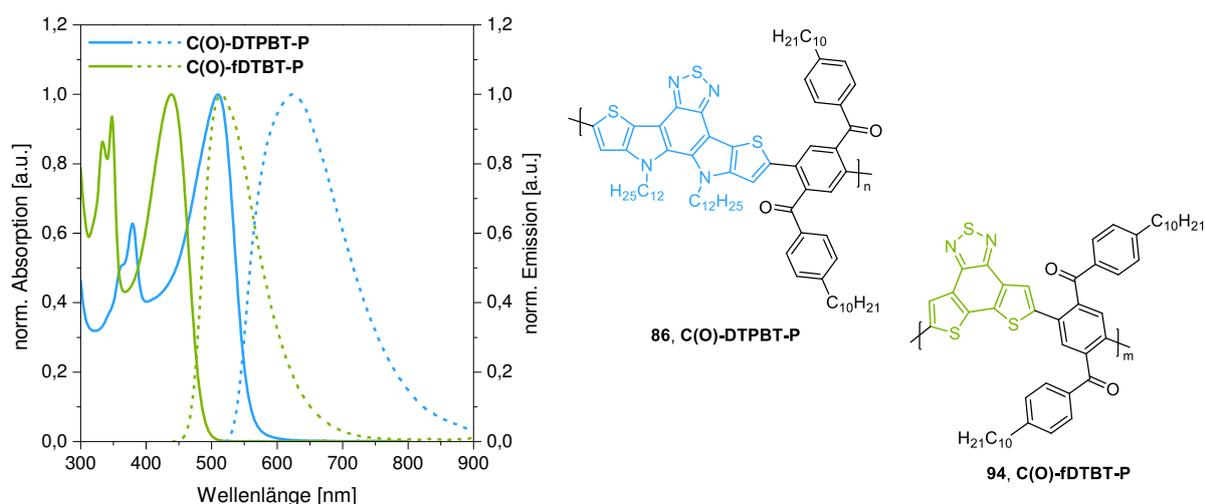


Abbildung 61 Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) der beiden D-A-basierten Polyketon-Precursor **C(O)-DTPBT-P** (blaue Linien, $\lambda_{\text{exc.}} = 500$ nm) und **C(O)-fDTBT-P** (grüne Linien, $\lambda_{\text{exc.}} = 420$ nm)

Die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums für **C(O)-fDTBT-P** spiegelt sich auch in der Größe der optischen Bandlücke wider, die mit einem Wert von 3,03 eV deutlich größer ist als für **C(O)-DTPBT-P** ($E_g^{\text{opt}} = 2,47$ eV). Während sich auch die Lage des HOMO für den fDTBT-basierten Polyketon-Precursor ($E_{\text{HOMO}} = -5,78$ eV) deutlich von der für **C(O)-DTPBT-P** ($E_{\text{HOMO}} = -5,21$ eV) unterscheidet, ergeben sich für die Lage der LUMOs nahezu identische Werte von ca. -2,7 eV.

In Analogie zur Synthese der DTPBT-basierten Leiterpolymere wurde die polymeranaloge Reduktion von **C(O)-fDTBT-P** (DCM-Fraktion) mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH)¹² bzw. Methyllithium (MeLi)¹⁸ untersucht (Abb. 62).

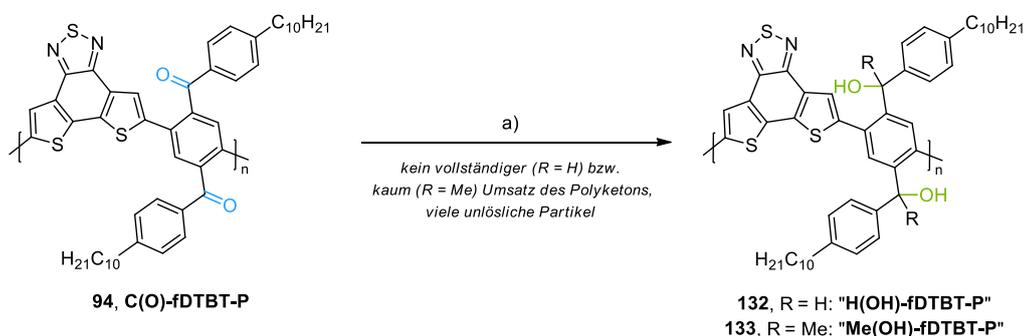


Abbildung 62 Auswertung der Reduktionsversuche für den **C(O)-fDTBT-P** Precursor (die Anführungszeichen kennzeichnen, dass der Umsatz nicht vollständig ist)

a) R = H: LAH bzw. R = Me: MeLi, THF bzw. THF/Toluol (1:1), RT, 16 h.

Wie anhand der IR-Spektren (Abb. 63, blaue Kästen: Carbonyl-Schwingung, grüne Kästen Hydroxy-Schwingung) zu erkennen ist, verläuft die Reduktion mit LAH (links) nicht quantitativ, mit MeLi (rechts) wird nur ein geringer Anteil der Keto-Funktionalitäten umgesetzt.

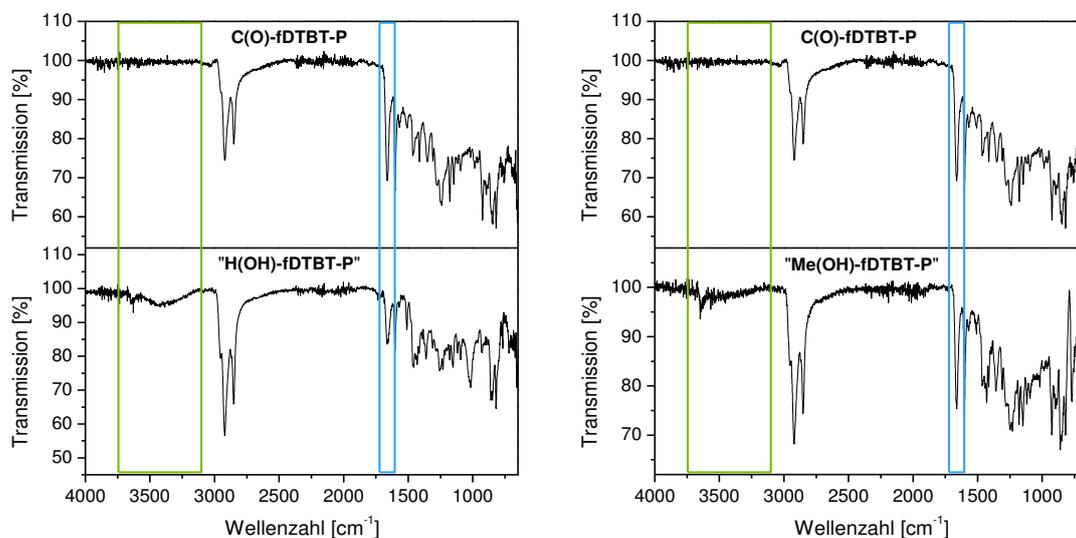


Abbildung 63 Vergleich der IR-Spektren nach Reduktion mit LAH (links) bzw. MeLi (rechts) für **C(O)-fDTBT-P** in THF (die Anführungszeichen kennzeichnen, dass der Umsatz nicht vollständig ist)

Begründet werden diese Beobachtungen anhand der deutlich geringeren Löslichkeit von **C(O)-fDTBT-P** (trotz Verwendung der niedermolekularen DCM-Fraktion) in THF bzw. Toluol im Vergleich mit **C(O)-DTPBT-P**. Bei der Verwendung des fDTBT-Bausteins, der keine löslichkeitsvermittelnden Gruppen trägt, kann eine vollständige Umsetzung des Polyketons analog zur Herstellung der DTPBT-basierten Polyalkohole nicht ermöglicht werden.

1.2.6.2 Thiophen als Alternative zum Phenylen-basierten Diketon-Baustein

Für die Synthese eines weiteren D-A-basierten Polyketon-Precursors wurde der Phenylen-basierte Baustein in **C(O)-DTPBT-P** in Anlehnung an die Arbeiten von Forster *et al.*³³ zu den Thiophen-haltigen Leiterpolymeren **LPPPT** und **LPT** gegen eine entsprechende Thienylen-Einheit ausgetauscht (Abb. 64).

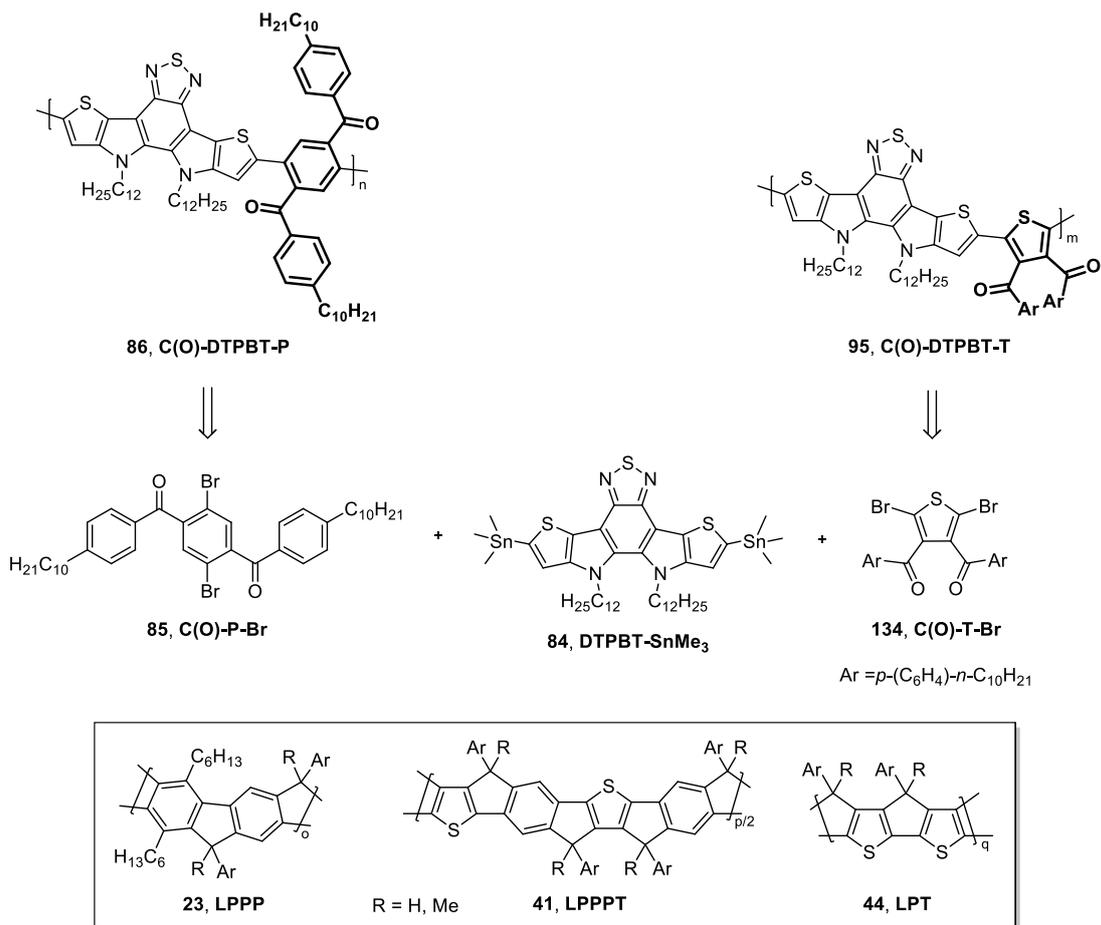


Abbildung 64 Retrosynthetische Überlegung für den D-A-basierten Polyketon-Precursor mit einem Thienyl-basierten Diketon-Baustein (oben) und Strukturen von **LPPP**, **LPPPT** und **LPT** in Anlehnung an Forster *et al.*³³ (unten)

LPPPT zeigt im Vergleich mit den **LPPPs** eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima, sodass der Fokus in diesem Teil der Arbeit darin liegt, in wie weit sich die

optischen Eigenschaften der Thienylen-basierten Polymere im Vergleich mit Phenylen-basierten Polymeren ändern. Die Polykondensation zur Synthese von **C(O)-DTPBT-T** erfolgte unter Verwendung von 2,5-Dibrom-3,4-di(4-decyl-benzoyl)thiophen (**C(O)-T-Br**) und 10,11-Dido-decyl-2,8-bis(trimethylstannyl)-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-g][2,1,3]ben-zothiadiazol (**DTPBT-SnMe₃**) in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach Stille.^{99, 123}

Die Syntheseroute zur Herstellung von **C(O)-T-Br**, ausgehend von kommerziell erhältlichem 3,4-Dibromthiophen (**135**), ist in Abbildung 65 dargestellt.

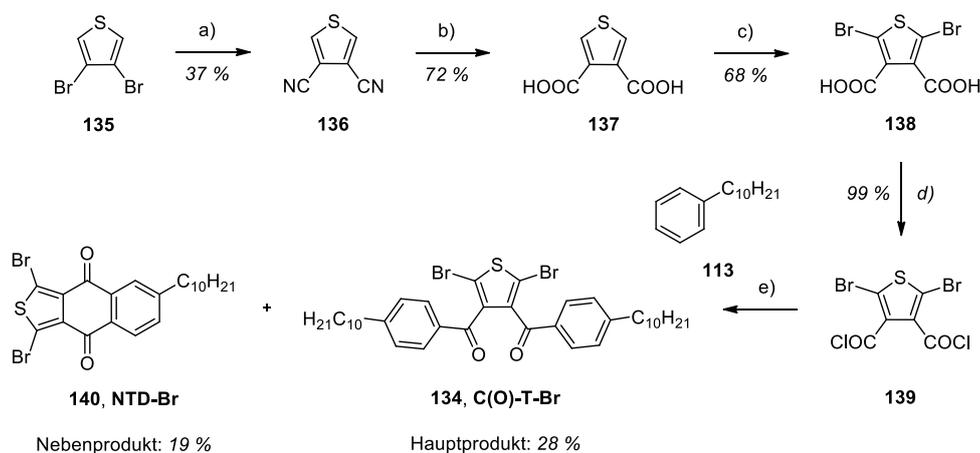


Abbildung 65 Syntheschema zur Herstellung von **C(O)-T-Br**

a) CuCN, DMF, 180 °C, 24 h; b) KOH, Ethylenglykol, 210 °C, 24 h; c) Br₂, Essigsäure, RT, 16 h; d) SOCl₂, DMF (kat.), Benzol, 100 °C, 2 h; e) 1. **139**, DCM, 0 °C zugeben zu AlCl₃, DCM, 0 °C, 15 min; 2. **139** und AlCl₃ zugeben zu **113**, DCM, 0 °C auf RT, 1 h.

Das dibromierte Thiophen **135** wurde im ersten Schritt unter Verwendung von Kupfer(I)cyanid in das entsprechende 3,4-Dicyanothiophen (**136**) überführt (Rosemund-von Braun-Reaktion).¹⁶²⁻¹⁶⁴ Bei der basischen Verseifung des Nitrils **136** in Gegenwart von Kaliumhydroxid wurde Thiophen-3,4-dicarbonsäure (**137**) in einer Ausbeute von 72 % erhalten^{32, 163} und an den freien aromatischen Positionen bromiert.^{32, 163} 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäure (**138**) wurde anschließend in Analogie zur Herstellung des Phenylen-basierten Diketons **C(O)-P-Br** (vgl. Kap. 1.2.3.2, Abb. 38) zunächst ins Säurechlorid **139** überführt¹⁶² und direkt weiter zu **C(O)-T-Br** umgesetzt.^{32, 162, 165} Der Unterschied zur Synthese von **C(O)-P-Br** besteht darin, dass bei der Friedel-Crafts-Acylierung das Säurechlorid **139** zum Decylbenzol (**113**) hinzugegeben und die Reaktion nach einer Stunde bei Raumtemperatur beendet wird. Begründet werden die Umkehrung der Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien und die kurze Reaktionszeit bei der Herstellung von **C(O)-T-Br** anhand der Bildung des Nebenprodukts 1,3-Dibrom-6-decyl-naphtho[2,3-*c*]thiophen-4,9-dion (**NTD-Br**)^{162, 165}, das in einer Ausbeute von 19 % isoliert wurde (vgl. NMR: Kap. 3.8.5). **C(O)-T-Br** wurde in einer Ausbeute von 28 % (farblose

Kristalle) erhalten, die massenspektrometrische Analyse (APLI) bestätigte die erfolgreiche Synthese ($m/z [M+H]^+ = 731,2131$). Die NMR-Spektren des Produkts unterscheiden sich nur in der Anzahl an aromatischen Signalen von dem des Phenylen-basierten Diketons **C(O)-P-Br**, da der Thiophen-Fünfring keine tertiären Kohlenstoffatome besitzt. Die chemischen Verschiebungen der erhaltenen Signale stimmen mit den Literaturdaten^{32, 162, 165} überein (vgl. NMRs: Kap. 3.8.5).

Der Thiophen-basierte Polyketon-Precursor **C(O)-DTPBT-T** wurde in einer Polykondensation nach Stille^{99, 123} (Abb. 66) unter Verwendung des distannylierten DTPBT-Monomers **DTPBT-SnMe₃** und des bromierten Diketons **C(O)-T-Br** in einer Ausbeute von 92 % isoliert (DCM-Fraktion, violett gefärbtes Polymer). Aufgrund des starken Aggregationsverhaltens konnte nur für das zahlenmittlere Molekulargewicht ein verlässlicher Wert über eine Hochtemperatur-GPC Analyse bestimmt werden ($M_n = 39000$ g/mol).

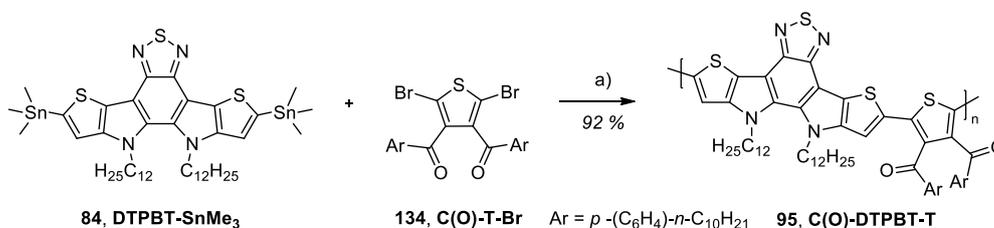


Abbildung 66 Synthese von **C(O)-DTPBT-T**
a) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 130 °C, 72 h.

In Abbildung 67 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **C(O)-DTPBT-T** in deuteriertem Tetrachlorethan bei einer Messtemperatur von 80 °C dargestellt.

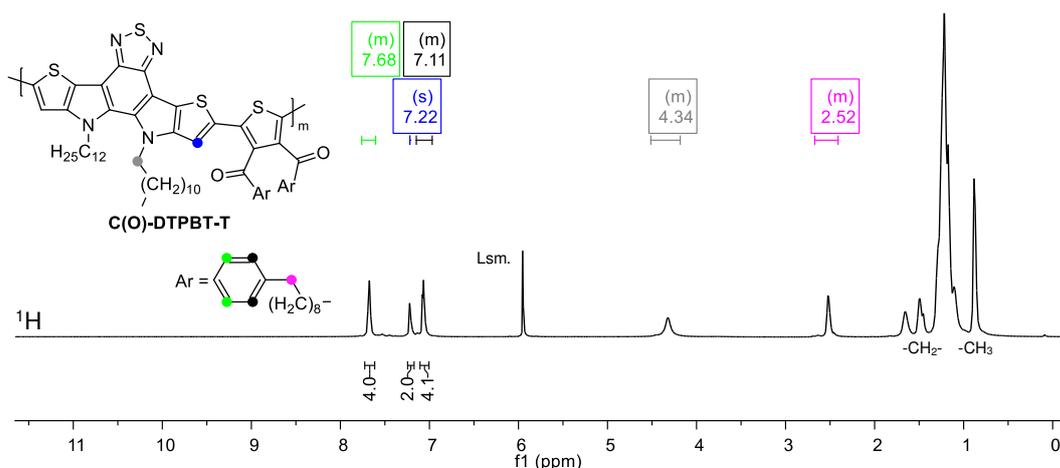


Abbildung 67 ¹H-NMR-Spektrum von **C(O)-DTPBT-T** in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄)

Im aromatischen Bereich werden drei Signale im Intensitätsverhältnis von 4:2:4 beobachtet, wobei das am weitesten im Tieffeld gelegene Multipllett ($\delta = 7,70\text{-}7,56$ ppm, 4H) den Protonen

in *ortho*-Position zu den elektronenziehenden Carbonyl-Funktionalitäten zugeordnet wird. Für das Signal der Protonen in *meta*-Position (4H) wird ein Multiplett im Bereich von 7,09-6,94 ppm erhalten. Das Singulett für die Protonen der DTPBT-Einheiten (2H) zeigt eine chemische Verschiebung von 7,22 ppm. Wie für das Phenylen-basierte Polyketon **C(O)-DTPBT-P** (vgl. Kap. 1.2.4: Abb. 43) sind die Signale für die Protonen in *alpha*-Position zu den elektronenreichen Stickstoffatomen ($\delta = 4,44-4,10$ ppm) sowie zum Benzolring ($\delta = 2,55-2,38$ ppm) in **C(O)-DTPBT-T** im Vergleich mit den Signalen für die übrigen Protonen der CH₂-Gruppen deutlich tieffeldverschoben.

Abbildung 68 (links) zeigt den Vergleich der optischen Eigenschaften von **C(O)-DTPBT-P** und **C(O)-DTPBT-T** als normierte Absorptions- und Emissionsspektren in Chloroform. Tabelle 6 fasst die zugehörigen Werte für absoluten Maxima sowie für die Energien der optischen Bandlücken und der Grenzorbitale zusammen.

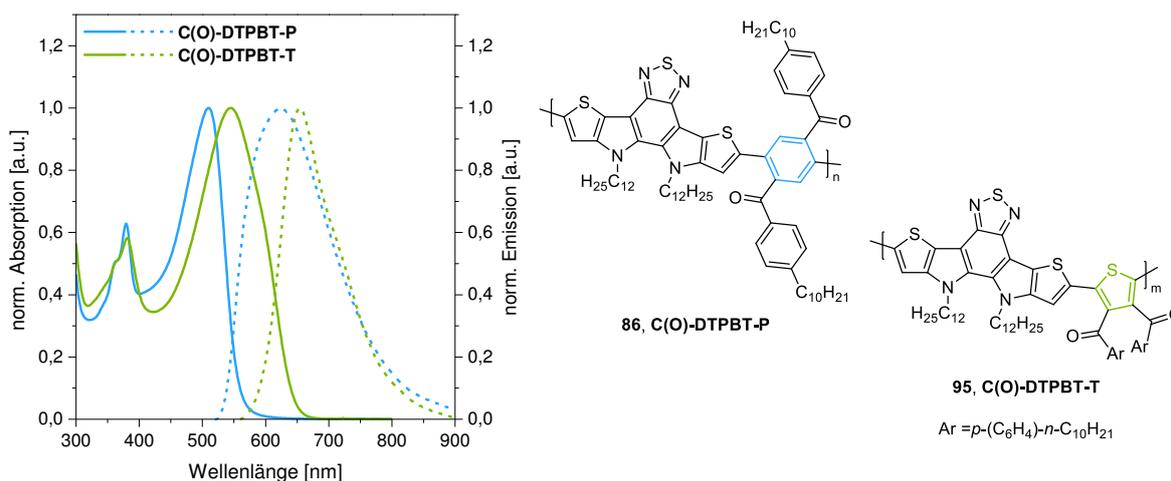


Abbildung 68 Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) der beiden D-A-basierten Polyketon-Precursor **C(O)-DTPBT-P** (blaue Linien, $\lambda_{exc.} = 500$ nm) und **C(O)-DTPBT-T** (grüne Linien, $\lambda_{exc.} = 540$ nm)

Tabelle 6 Absorptions- ($\lambda_{max. Abs.}$) und Emissionsmaxima ($\lambda_{max. Em.}$) in Lösung (Chloroform) sowie Energieniveaus der optischen Bandlücke (E_g^{opt}), der höchsten besetzten Molekülorbitale (E_{HOMO}) und der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (E_{LUMO}) von **C(O)-DTPBT-P** und **C(O)-DTPBT-T** (jeweils höchstmolekulare Fraktion)

	$\lambda_{max. Abs.}$ [nm]	$\lambda_{max. Em.}$ [nm] { $\lambda_{exc.}$ [nm]}	E_g^{opt} [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
C(O)-DTPBT-P	510	627 {500}	2,47	-5,21	-2,74
C(O)-DTPBT-T	544	655 {540}	2,18	-4,96	-2,78

Für **C(O)-DTPBT-T** (grüne Linien) ist das Absorptionsmaximum im Vergleich mit **C(O)-DTPBT-P** (blaue Linien) um 34 nm zu höheren Wellenlängen verschoben ($\lambda_{max. Abs.} = 544$ nm). Das Absorptionsmaximum von **C(O)-DTPBT-T** weist zudem eine Schulter bei 600 nm auf. Für das Emissionsmaximum von **C(O)-DTPBT-T** wird eine schmalere Bande und

eine bathochrome Verschiebung von 28 nm ($\lambda_{\text{max. Em.}} = 655 \text{ nm}$) im Vergleich mit **C(O)-DTPBT-P** beobachtet. Aufgrund der Rotverschiebung in der Absorption resultiert für **C(O)-DTPBT-T** im Vergleich mit dem **C(O)-DTPBT-P** eine Verringerung der optischen Bandlücke um ca. 0,3 eV ($E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2,18 \text{ eV}$, vgl. Tab. 6). Da für das HOMO eine Energie von -4,96 eV bestimmt wurde, ergibt sich die Lage des LUMOs zu -2,78 eV und ist somit ähnlich zur Lage des LUMOs für **C(O)-DTPBT-P**. Die bathochrome Verschiebung und Verkleinerung der Bandlücke beim Austausch der Phenylen- gegen Thiophylen-Einheiten wurde beim Vergleich von **LPPP** und **LPPPT** (Strukturen: vgl. Abb. 4) ebenfalls beobachtet und anhand der geringeren aromatischen Resonanzenergie im Thiophen (im Vergleich mit Benzol) begründet.³³

Analog zur Herstellung der **LDTPBTPs** wurde die polymeranaloge Reaktionssequenz aus Reduktion (mit LAH und MeLi) und "Verleiterung" für **C(O)-DTPBT-T** untersucht (Abb. 69).

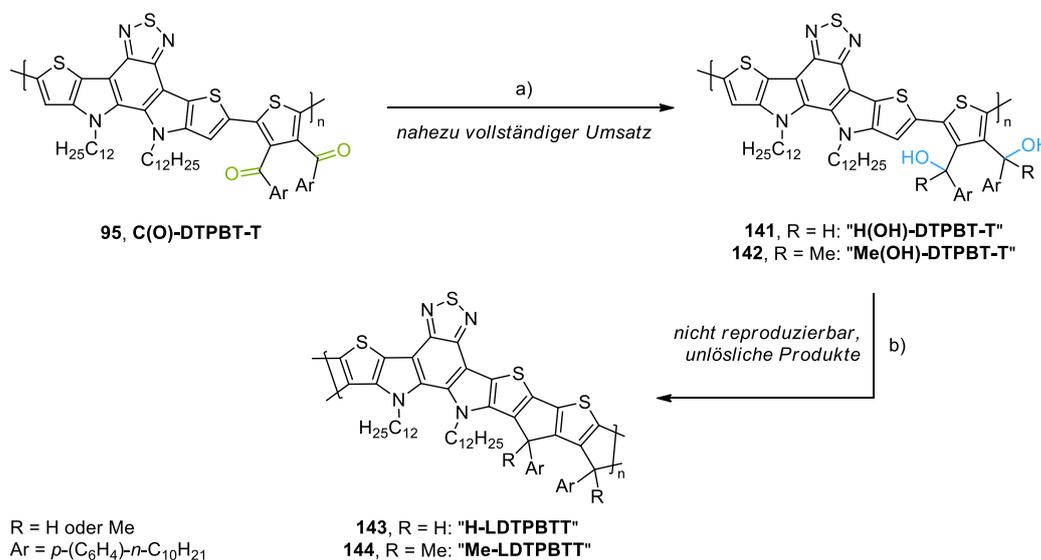


Abbildung 69 Reduktion und "Verleiterung" von **C(O)-DTPBT-T** (die Anführungszeichen kennzeichnen, dass der Umsatz nicht vollständig ist)

a) R = H: LAH bzw. R = Me: MeLi, THF, RT, 16 h; b) BF₃·OEt₂, CHCl₃, RT, 2 h.

Im Folgenden werden die Ergebnisse exemplarisch für die Verwendung von LAH anhand der Auswertung der IR- und optischen Spektren diskutiert. Das IR-Spektrum ("**H(OH)-DTPBT-T**", Abb. 70: Mitte links) des Polyalkohols bestätigt eine nahezu vollständige Reduktion des Polyketons. Da die Carbonyl-Schwingungsbande noch mit einer geringen Intensität beobachtet wird ist zu vermuten, dass die Reduktion nicht quantitativ abläuft. In den optischen Spektren zeigte sich nur eine geringe hypsochrome Verschiebung für die Absorptions- und Emissionsmaxima von "**H(OH)-DTPBT-T**" (Abb. 70: rechts, grüne Linien) im Vergleich zu **C(O)-DTPBT-T** (blaue Linien). Nach der anschließenden "Verleiterung" mit BF₃·OEt₂ kann im IR-Spektrum des isolierten Produkts ("**H-LDTPBTT**") weiterhin die Hydroxy-

Schwingungsbande beobachtet werden (Abb. 69: unten links, grüner Kasten). Sowohl im Absorptions- als auch im Emissionsspektrum von "**H-LDTPBT**" (Abb. 70: rechts, schwarze Linien) ist eine bathochrome Verschiebung der Maxima im Vergleich mit dem Polyalkohol zu beobachten. Das Absorptionsmaximum liegt bei 556 nm ("**H(OH)-DTPBT-T**": $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 525$ nm) und ist stark verbreitert, was im Einklang mit den Beobachtungen in den IR-Spektren ebenfalls auf einen unvollständigen Umsatz hinweist. Im PL-Spektrum ist das Emissionsmaximum des Produkts ($\lambda_{\text{max. Em.}} = 684$ nm) im Vergleich mit dem Polyalkohol ("**H(OH)-DTPBT-T**": $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 633$ nm) um 51 nm rotverschoben.

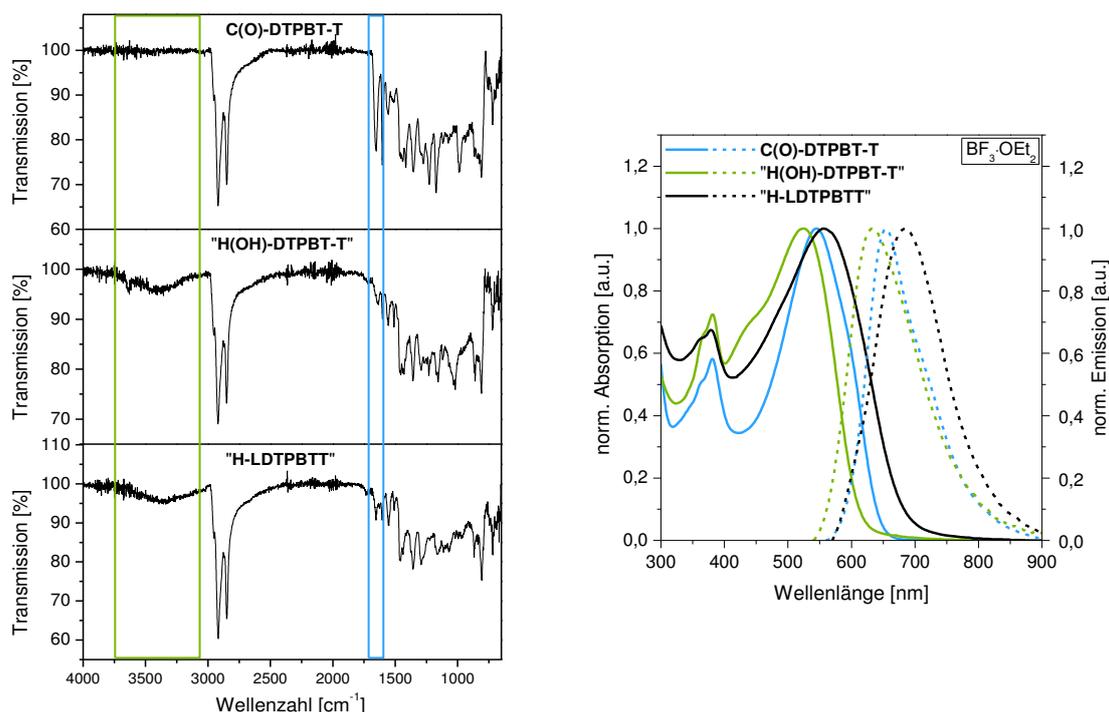


Abbildung 70 Vergleich der IR-Spektren (links) sowie der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) (rechts, in Chloroform) für **C(O)-DTPBT-T** (schwarze, $\lambda_{\text{exc.}} = 540$ nm), das Produktgemisch nach der Reduktion mit LAH (rot, $\lambda_{\text{exc.}} = 520$ nm) und nach der Zyklisierung (grün, $\lambda_{\text{exc.}} = 550$ nm) (die Anführungszeichen kennzeichnen, dass der Umsatz nicht vollständig ist)

In weiteren Untersuchungen wurde nach der Reduktion mit LAH in Anlehnung an die Arbeit von Forster *et al.*³³ zur Zyklisierung von "**H(OH)-DTPBT-T**" die stärkere Lewis-Säure Aluminium(III)chlorid (AlCl_3) verwendet (Abb. 71: links). Das IR-Spektrum des isolierten Produkts zeigt auch hier weiterhin eine Hydroxy-Schwingungsbande, in den optischen Spektren wird eine stark bathochrome Verschiebung und Verbreiterung der Absorptions- und Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 582$ nm, $\lambda_{\text{max. Em.}} = 802$ nm, Abb. 71: rechts, schwarze Linien) beobachtet. Die Stokes-Verschiebung ergibt sich zu 220 nm. Im Absorptionsspektrum wird zudem ein starker Anstieg der Intensität unterhalb von 450 nm beobachtet. Aufgrund der unerwarteten Ergebnisse wurde die Zyklisierung mit AlCl_3 mehrfach wiederholt. Die Reaktion

ist nicht reproduzierbar und lieferte stark unterschiedliche Werte für die Absorptions- und Emissionsmaxima unter identischen Reaktionsbedingungen.

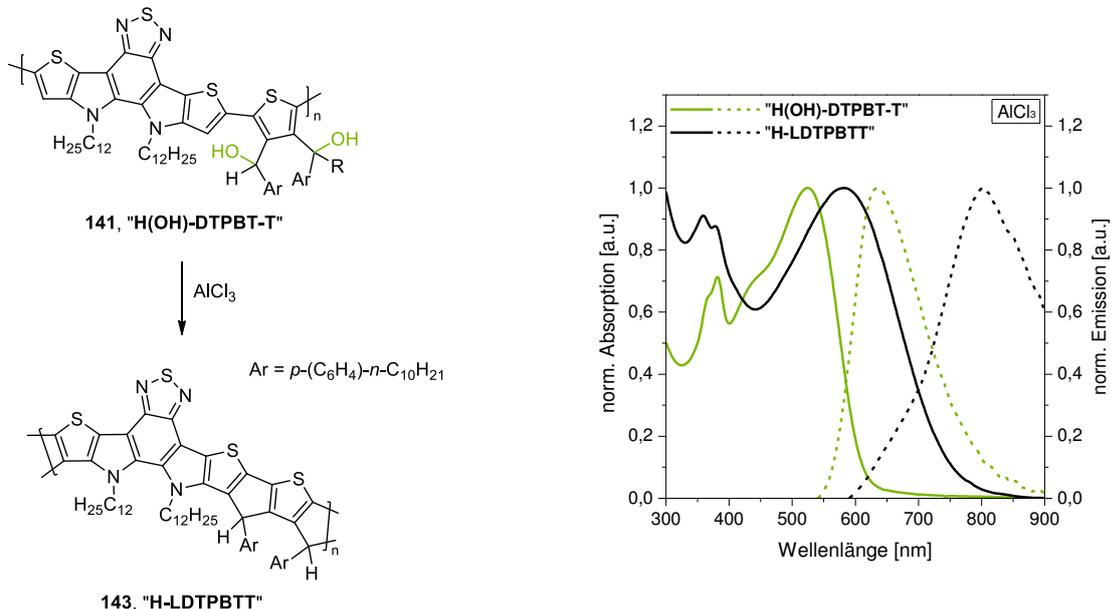


Abbildung 71 Darstellung der betrachteten Reaktion (links) und Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von dem Produktgemisch nach der Reduktion mit LAH (grün, $\lambda_{exc.} = 520 \text{ nm}$) und nach der Zyklisierung mit AlCl₃ (schwarz, $\lambda_{exc.} = 570 \text{ nm}$) in Chloroform (rechts)

Die Beobachtungen korrelieren mit den Arbeiten von Forster *et al.*³³ zur Herstellung von LPT im Vergleich mit LPPPT (Abb. 72: oben). Eine quantitative Zyklisierung konnte auch unter Verwendung von AlCl₃ sowie Protonensäuren wie Trifluormethansulfonsäure oder Trifluoressigsäure für LPT nicht realisiert werden, da die maximale Anzahl an verbrückbaren Fünfringen in dem starren Grundgerüst des Leiterpolymer-Rückgrats aufgrund der „inhärenten, sterischen Spannung“ limitiert ist.³³

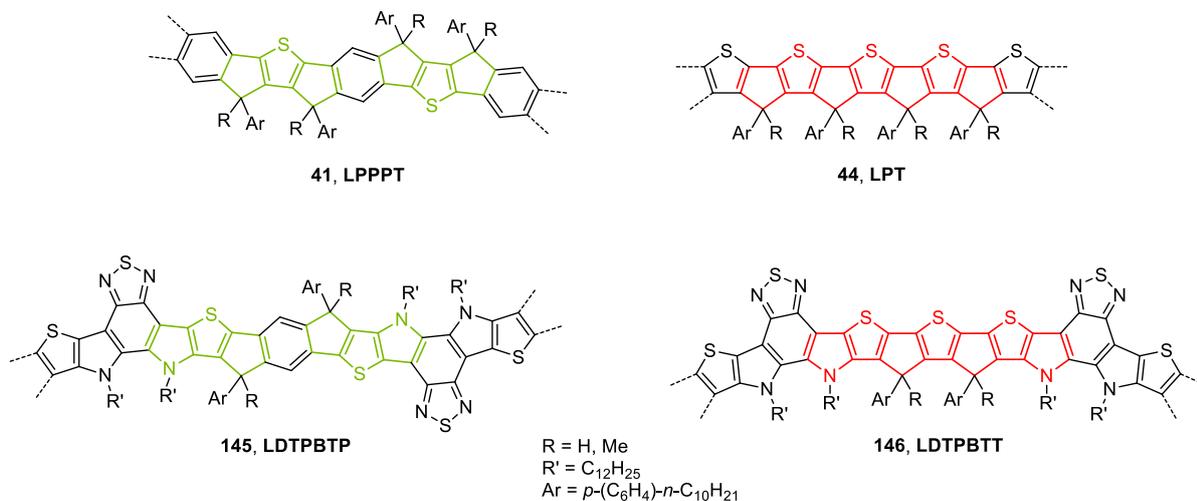


Abbildung 72 Ausschnitte aus den theoretischen Strukturen Thiophen-basierten Leiterpolymeren in Anlehnung an Forster *et al.*³³(oben) sowie der DTPBTP- und DTPBTT-basierten Leiterpolymere in dieser Arbeit (unten)

Der strukturelle Vergleich von **LDTPBTP** mit **LDTPBTT** zeigt auf, dass für **LDTPBTP** Elemente aus drei anellierten Fünfringen erhalten werden, während bei der "Verleiterung" des Thiophen-basierten Polyalkohols Elemente aus sieben anellierten Fünfringen aufgebaut werden müssen. Die aufgezeigten Ergebnisse bestätigen, dass dies unter Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. AlCl_3 analog zur Herstellung von **LPT** nicht quantitativ ermöglicht werden kann.

1.2.7 Zusammenfassung und Ausblick

Das pentazyklische D-A-System Dithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (DTPBT) wurde in Analogie zur Herstellung der **LPPPs** erfolgreich in ein Leiterpolymer-Rückgrat eingebettet (Abb. 73).

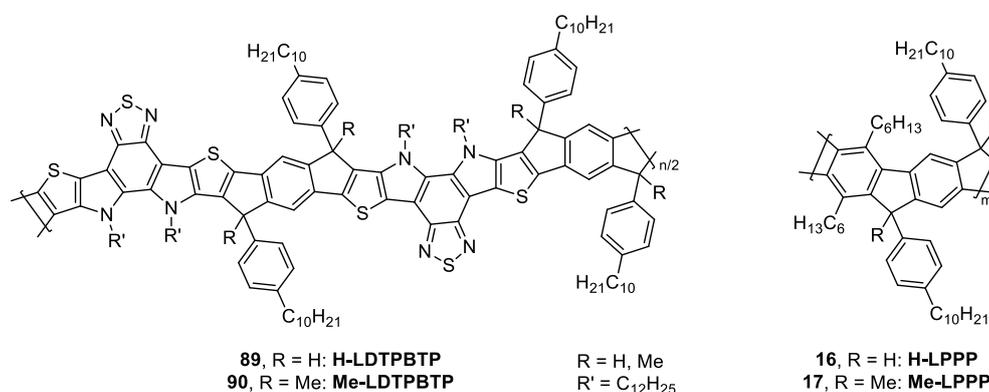


Abbildung 73 Struktur der **LDTPBTPs** im Vergleich mit **LPPP**

Dabei wurde der Polyketon-Precursor **C(O)-DTPBT-P** unter Inversion des "klassischen" Substitutionsmusters in Bezug auf die reaktiven Gruppen in den Monomeren in einer Kupplung nach Suzuki hergestellt, um ein hochmolekulares Copolymer ($M_n = 18300 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1,59$) mit ausreichender Löslichkeit in THF zu erhalten. Analog zur Synthese der **LPPPs** wurde das Polyketon in einer Reaktionssequenz aus Reduktion (mit LAH und MeLi) und intramolekularer Zyklisierung (mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) in die D-A-Leiterpolymere **H-LDTPBTP** und **Me-LDTPBTP** überführt.

Die Umsetzung wurde spektroskopisch (IR, NMR, UV/Vis, PL) untersucht. Infolge der Zyklisierung wurde beobachtet, dass sich die Absorptions- und das Emissionsmaxima als Konsequenz der Überführung des verdrillten, offenkettigen Polyalkohols zum doppelsträngigen, planaren Leiterpolymer stark bathochrom verschieben ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 565/564 \text{ nm}$ (Chloroform) für **H-LDTPBTP/ Me-LDTPBTP**). Zudem zeigt das Absorptionsmaximum eine gut aufgelöste vibronische Seitenbande um 530 nm und eine scharfe

Absorptionskante und somit typische Eigenschaften der **LPPPs**. Das Emissionsmaximum ($\lambda_{\text{max. Em.}} = 653/663 \text{ nm}$ (Chloroform) für **H-LDTPBTP/Me-LDTPBTP**) ist in Lösung hingegen stark verbreitert und unstrukturiert. Weiterhin resultiert eine große Stokes-Verschiebung von 93 nm für **H-LDTPBTP** bzw. 99 nm für **Me-LDTPBTP** in Chloroform (**Me-LPPP**: $\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 4 \text{ nm}$, CHCl_3). Im Vergleich dazu ist das Emissionsmaximum im Film hypsochrom verschoben und zeigt eine vibronische Seitenbande. Diese Beobachtungen werden anhand des positiven solvatochromen Effekts in der Fluoreszenz begründet. Im unpolaren Toluol ergibt sich eine geringere Stokes-Verschiebung von immer noch 29 nm, die im Vergleich mit **Me-LPPP** ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 3 \text{ nm}$, Toluol) auf das Vorhandensein eines intramolekularer Ladungstransfers im angeregten Zustand in der heteroaromatischen, pentazyklischen Einheit DTPBT hinweist.

H-LDTPBTP zeigte eine wesentlich geringe Stabilität als **Me-LDTBTP** gegenüber Sauerstoff und erhöhten Temperaturen. Dieses Verhalten wurde unter anderem auch für **LPPPs** beobachtet und kann auf die Bildung von Keto-Defekte zurückgeführt werden.

Aufgrund der moderaten Löslichkeit des Polyketon-Precursors **C(O)-DTPBT-P** könnten in weiterführenden Arbeiten DTPBT-basierte Monomere mit längeren, verzweigten Alkylketten verwendet werden. Des Weiteren könnte die BT-Einheit durch alkyliertes Benzotriazol (BZ) ausgetauscht werden, um weitere, löslichkeitsvermittelnde Gruppen einzuführen (Abb. 74: rechts).

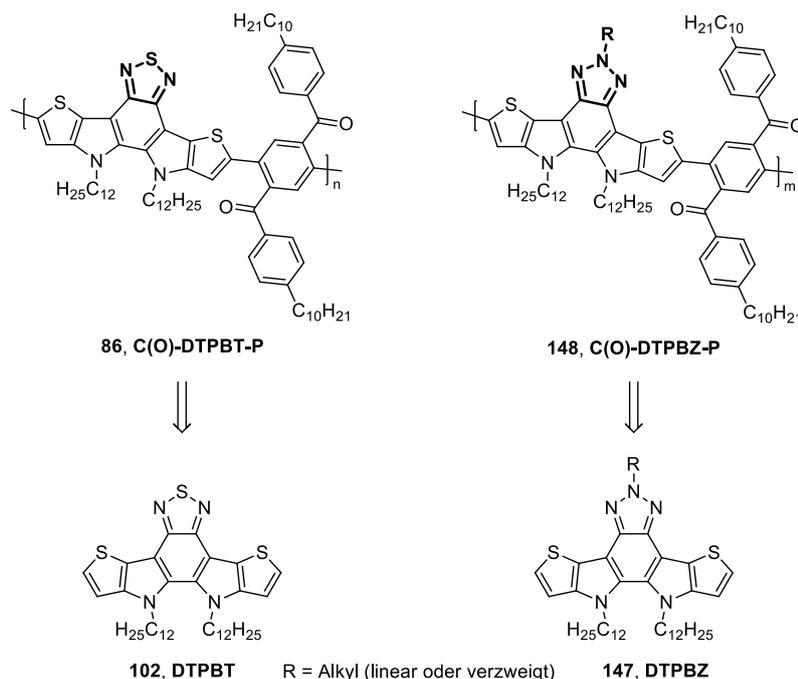


Abbildung 74 DTPBZ als Alternative zu DTPBT

Die Synthese des entsprechenden Grundbausteins **DTPBZ** ist literaturbekannt.¹⁶⁶⁻¹⁶⁷ Da die BZ-Einheit eine geringere Akzeptor-Stärke aufweist als die BT-Einheit¹⁶⁸, können sich Unterschiede in den optischen Eigenschaften ergeben.

Als Alternative zur BT-Einheit könnten weiterhin Akzeptor-Bausteine wie Benzoselenadiazol (BSe) und Quinoxalin (Q) in das D-A-Grundgerüst eingebaut werden (Abb. 75). Die Grundbausteine 10,11-Didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]-benzoselenadiazol (**DTPBSe**) und 11,12-Didodecyl-11,12-dihydro-5,6-diphenyldithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*f*:2',3'-*h*]quinoxalin (**DTPQ**) können dabei ausgehend von **DTPBT** synthetisiert werden.⁸⁶

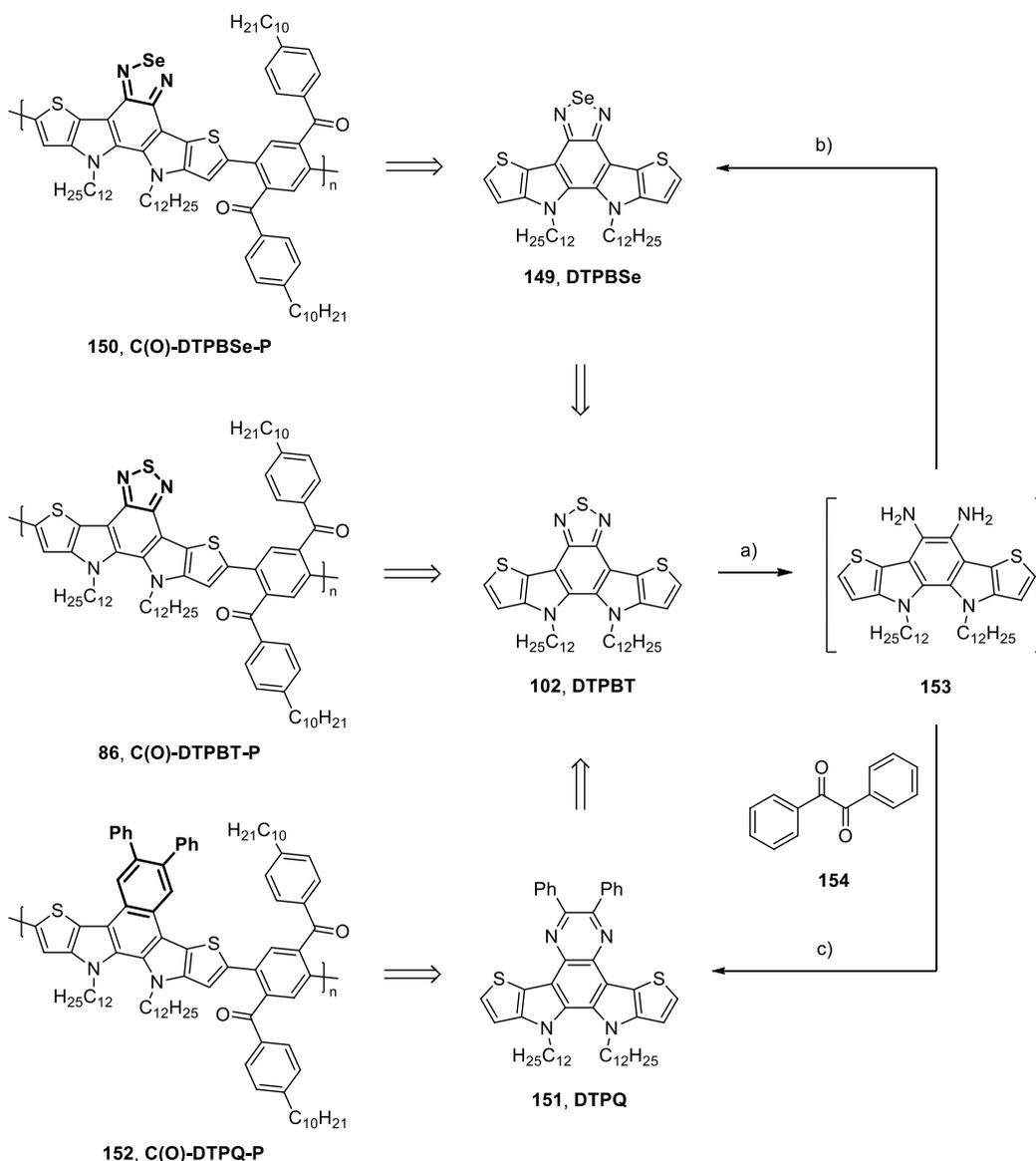


Abbildung 75 **DTPBSe** und **DTPQ** als alternative Bausteine für **DTPBT**
 a) Zn, Essigsäure, 140 °C, 15 min; b) SeO₂, DCM, RT, 16 h; c) **154**, PTSA (kat.), CHCl₃, 65 °C, 16 h.

Im ersten Schritt wird der Thiadiazolring reaktiv geöffnet und das entsprechende Diamin (**153**) erhalten. Unter Verwendung von Selen(IV)oxid kann das BSe-System aufgebaut werden. Über die säurekatalysierte (*para*-Toluolsulfonsäure, PTSA) Reaktion des Diamins **153** mit Diphenylethandion (Benzil, **154**) wird das Quinoxalin-Grundgerüst aufgebaut.⁸⁶ Alternativ könnte anstelle von Benzil auch ein Alkyldion mit linearen oder verzweigten Alkylketten bzw. ein Phenylen-basiertes Dion, das Alkylketten trägt, verwendet werden.¹⁶⁹

Als Alternative zu **C(O)-DTPBT-P** wurden die beiden Polyketon-Precursoren **C(O)-fDTBT-P** und **C(O)-DTPBT-T** erfolgreich synthetisiert und charakterisiert (Abb. 76).

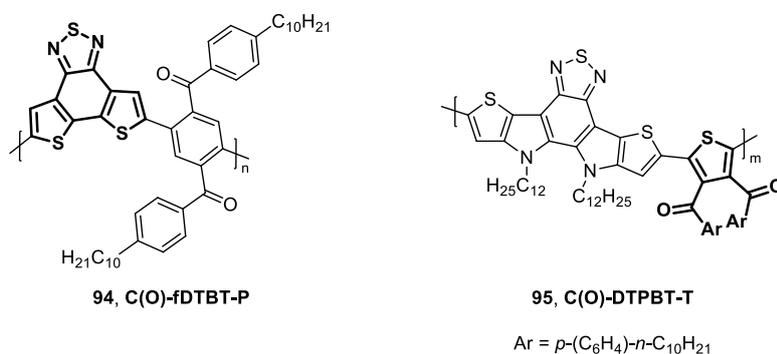


Abbildung 76 Strukturen der alternativen D-A-Polyketone

Für das fDTBT-basierte Copolymer hat sich gezeigt, dass die Löslichkeit in THF und Toluol nicht ausreichend ist, um eine vollständige Reduktion der Carbonyl-Funktionalitäten zu ermöglichen. Diesbezüglich könnte in Betracht gezogen werden, das BT-System durch Quinoxalin (Q) oder Benzotriazol (BZ) zu ersetzen (Abb. 77), um zusätzliche, löslichkeitsvermittelnde Gruppen einzuführen. Die Synthesen der beiden Grundbausteine **fDTQ** und **fDTBZ** sind ebenfalls literaturbekannt.^{150, 166, 169}

Der Thiophen-basierte Polyketon-Precursor **C(O)-DTPBT-T** zeigte trotz eines hohen Molekulargewichts ($M_n = 39000$ g/mol) eine sehr gute Löslichkeit in THF, sodass die Keto-Funktionalitäten über die Reaktion mit LAH bzw. MeLi reduziert werden konnten, jedoch nicht bis zur Vollständigkeit. Die "Verleiterung" unter Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. AlCl_3 führte zudem nicht zu einer quantitativen Umsetzung der Polyalkohole. Weiterhin waren die Reaktionen unter Verwendung von Aluminium(III)chlorid nicht reproduzierbar. Diese Beobachtungen stehen in gutem Zusammenhang mit der Arbeit von Forster *et al.*³³ zu rein Thiophen-basierten Leiterpolymeren (**LPTs**), bei deren Herstellung die maximale Anzahl an anellierten Fünfringen aus sterischen Gründen ebenfalls limitiert ist.

Position zu den C-C-Verknüpfungsstellen jeweils zwei Angriffspunkte zur Ausbildung der Methylenbrücken bietet, sodass eine Isomerenbildung möglich ist.

1.3 "Verleiterung" von Pyren- und THPy-basierten Polyketonen

1.3.1 Pyren: Eigenschaften und Derivatisierung

Pyren (**160**) gehört zur Klasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Abb. 79) und zeigt in Lösung eine intensive blaue Fluoreszenz mit PL-Quantenausbeuten über 60 %. Diese sind im Film geringer, da Pyren ein ausgedehntes, planares π -System vorweist, das starke intermolekulare Wechselwirkungen im Film (sog. π - π -stacking) ermöglicht und eine aggregationsinduzierte Fluoreszenzlöschung (ACQ, *aggregation caused quenching*) resultiert. Die Einsatzbereiche für Pyren-basierte Materialien erstrecken sich über OLEDs und OPVs (*organic photovoltaic devices*) bis hin zur Sensorik und zur Verwendung als Fluoreszenzmarker.¹⁷²⁻¹⁸⁵

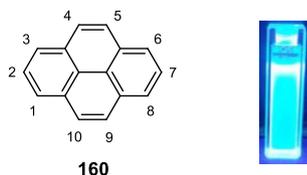


Abbildung 79 Struktur und blaue Fluoreszenz von Pyren in Lösung (Chloroform)

Ein Großteil vergangener, aber auch aktueller Forschungsarbeiten beschäftigt sich mit den Möglichkeiten zur Derivatisierung von Pyren, da das Molekül eine sehr spezielle elektronische Struktur aufweist. Die 1-, 3-, 6- und 8-Position stellen die elektronenreichsten Zentren dar und sind somit für elektrophile aromatische Substitutionen (S_{EAr}) am stärksten aktiviert.¹⁷²⁻¹⁷³ Beispielsweise können über die Bromierung von Pyren mit elementarem Brom die in Abbildung 80 gezeigten Isomere **161-164** erhalten werden.¹⁸⁶

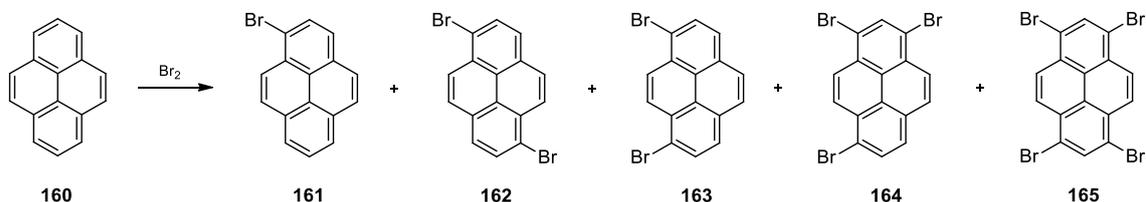


Abbildung 80 Strukturen der möglichen Isomere bei der Bromierung von Pyren

Im Vergleich dazu sind die 2- und 7-Position in Pyren gegenüber der S_{EAr} stark deaktiviert, da durch die beiden Positionen sowohl im höchsten besetzten (HOMO) als auch im niedrigsten unbesetzten (LUMO) Molekülorbital eine Knotenebene verläuft.^{172-173, 187} Es ist jedoch möglich, im Sinne einer kinetisch kontrollierten Reaktionssteuerung, den sterisch anspruchsvollen *tert*-

Butyl-Substituenten über die Reaktion von Pyren mit *tert*-Butylchlorid als Elektrophil in Anwesenheit von Aluminium(III)chlorid in 2- und 7-Position einzuführen (Abb. 81).¹⁸⁸⁻¹⁸⁹

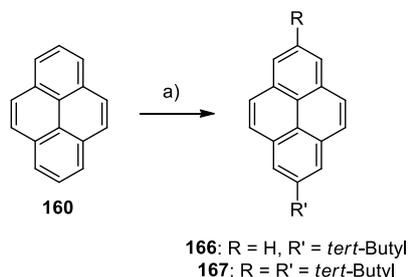


Abbildung 81 Einführung von *tert*-Butyl-Resten in 2- und 7-Position von Pyren

a) **166:** 1,3 Äq. *tert*-Butylchlorid bzw. **167:** > 2,5 Äq. *tert*-Butylchlorid, AlCl₃, DCM, **166:** 0 °C bzw. **167:** 0 °C auf RT, 3 h.

Die Derivatisierung der 4-, 5-, 9- und 10-Positionen von Pyren kann unter anderem über die Diketone **168** bzw. **169** sowie die entsprechenden Tetraketone **170** bzw. **171** ermöglicht werden (Abb. 82). Diese werden über die Oxidation von Pyren mit Natriumperodat in Anwesenheit von Ruthenium(III)chlorid als Katalysator erhalten.¹⁹⁰

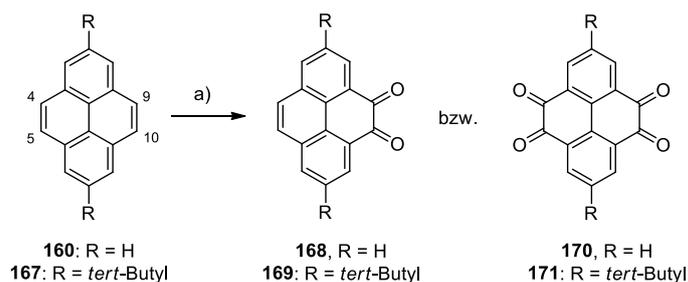


Abbildung 82 Oxidation von Pyren zu den entsprechenden Di- bzw. Tetraketonen

a) **168** und **169:** 4 Äq. NaIO₄ bzw. **170** und **171:** 8 Äq. NaIO₄, RuCl₃, DCM, Acetonitril, Wasser, RT, 16 h.

Die Oxidationsprodukte können unter anderem als Intermediate zur Herstellung von Pyren-Derivaten wie dem Pyrazaacen **173** verwendet werden (Abb. 83), wobei die Ausdehnung des π -Konjugationssystems über die Kondensation des Tetraketons **171** mit 1,2-Diaminobenzol (**172**) erfolgt.¹⁷²

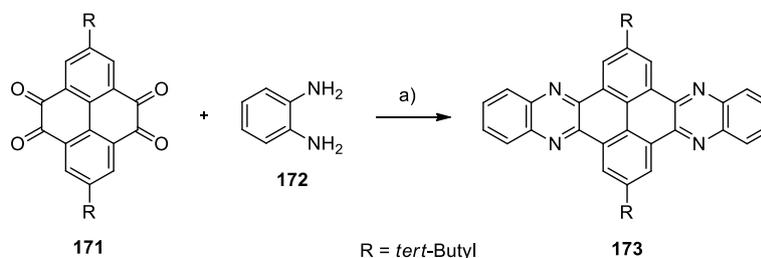


Abbildung 83 Synthese des Pyrazaacens **173**

a) Ethanol, RT, 2 h.

Aufgrund der elektronenziehenden Carbonyl-Funktionalitäten im Tetraketon **170** kann zudem die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 2- und 7-Position ermöglicht werden (**174**, Abb. 84). Über eine Reaktionssequenz aus Reduktion (zum Tetraalkohol) und Veretherung kann das alkoxylierte Pyren-Derivat **175** erhalten werden, das beispielsweise in Aryl-Aryl-Kupplungen zu weiteren Pyren-basierten Materialien umgesetzt werden kann.¹⁹¹⁻¹⁹²

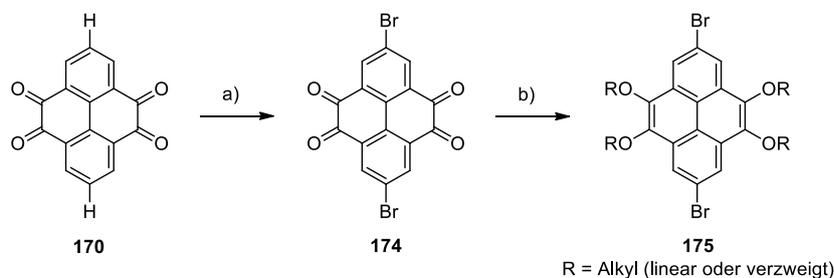


Abbildung 84 Einführung von Alkoxyketten an das Pyren-Grundgerüst
 a) NBS, H₂SO₄, RT, 4 h; b) 1. Na₂S₂O₃, Tetra-*n*-butylammoniumchlorid, THF, Wasser, 15 min, RT, 2. KOH, Alkylbromid, 100 °C, 4,5 h.

Für die Einführung von Elektrophilen in die 2- und 7- sowie 4-Position von Pyren haben sich indirekte Methoden über die Funktionalisierung von Tetrahydropyren (**THPy**) sowie Hexahydropyren (**HHPy**) mit anschließender Rearomatisierung etabliert (Abb. 85).¹⁷³

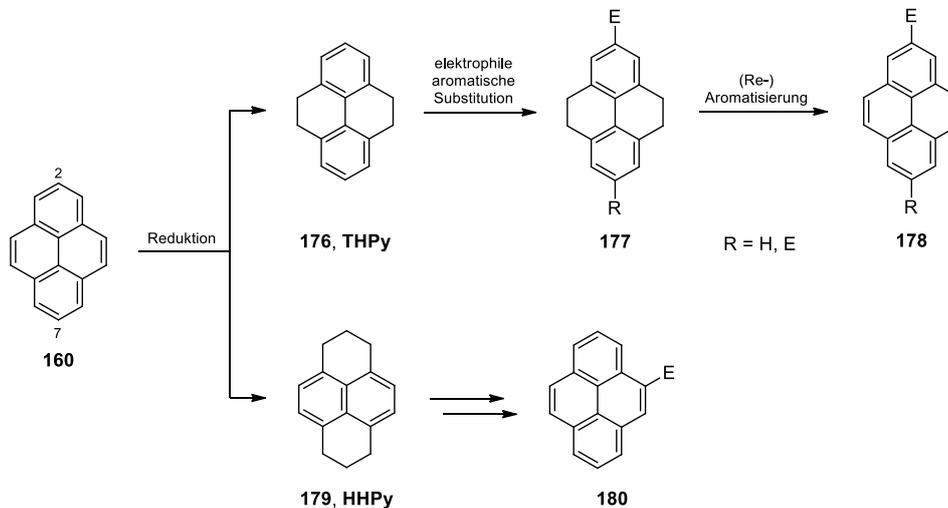


Abbildung 85 Strategien der THPy- (oben) und HHPy-Methode (unten) (E = Elektrophil)

THPy wird über die Reduktion von Pyren mit Wasserstoff in Anwesenheit von Pd/C als Katalysator synthetisiert.¹⁷³ Die Reaktivität für die elektrophile aromatische Substitution ist hier zu der 2- und 7-Position verschoben, sodass unterschiedliche Elektrophile eingeführt werden können und somit die Synthese der entsprechenden mono- und disubstituierten Derivate ermöglicht wird.^{173, 193} Beispielsweise lässt sich **THPy** mit elementarem Brom in 2- und 7-Position bromieren, unter Verwendung von Salpetersäure kann 2-Nitro-4,5,9,10-tetrahydro-

pyren gewonnen werden.¹⁷³ Die Rück-Umwandlung der THPy-basierten Verbindungen in ihre Pyren-Analoga erfolgt oxidativ, beispielsweise unter Verwendung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzoquinon oder über eine Dehydrogenierung mit Pd/C. Um entsprechende Elektrophile in 4-Position von Pyren einzuführen, wird als Ausgangsverbindung **HHPy** verwendet (Abb. 85: unten), das über die Hydrierung von Pyren mit einem Molybdän-basierten Katalysator gewonnen wird.¹⁷³

Einen Durchbruch in der Herstellung von 2,7-substituierten Pyren-Derivaten stellten die Arbeiten von Marder und Perutz^{187, 194-195} zu Metall-katalysierten Borylierungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen dar. Pyren konnte unter Verwendung eines *in situ* gebildeten Ir-Katalysators und dem Diboronpinakolester **115** selektiv ein- (**181**) bzw. zweifach (**182**) boryliert werden (Abb. 86).

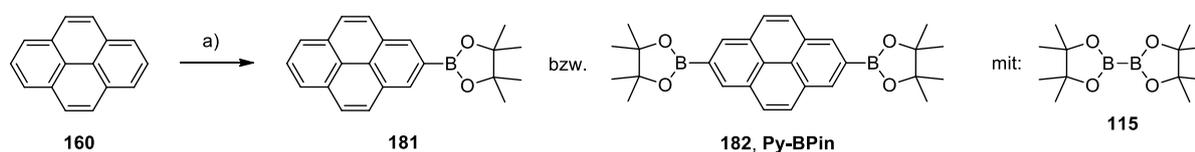


Abbildung 86 Borylierung von Pyren
a) Ir-Katalysator, **181**: 1,1 Äq. **115** bzw. **182**: 2,2 Äq. **115**, Cyclohexan, 80 °C, 10 h.

Bei der Synthese begründet sich die Selektivität anhand des sterischen Anspruchs des Katalysators, sodass die Borylierung von Pyren bevorzugt an den ungehinderten 2- und 7-Positionen erfolgt. Die übrigen Positionen liegen jeweils in *ortho*-Position zu einem Knotenpunkt zwischen zwei verknüpften Benzolringen und sind räumlich stärker abgeschirmt, sodass die Einführung eines Pinakolester-Substituenten in diese Positionen nicht beobachtet wird.^{187, 196} Die borylierten Verbindungen **181** und **182** wurden als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von unterschiedlichen 2- bzw. 2,7-substituierten Pyren-Derivaten (z. B. Py-Br, Py-OTriflat, Py-B(OH)₂, Py-BF₃K) verwendet, die unter anderem unter Anwendung von Kreuzkupplungsmethoden nach Suzuki-Miyaura, Sonogashira und Buchwald-Hartwig zum Aufbau einer vielfältigen Bibliothek an Pyren-haltigen Materialien eingesetzt wurden.¹⁸⁷

Neben den synthetischen Besonderheiten weist Pyren auch spezielle optische Eigenschaften auf. Abbildung 87 zeigt das normierte Absorptionsspektrum von Pyren im Bereich von 200-450 nm (in Chloroform) mit den zugehörigen elektronischen Übergängen. Der S₁ ← S₀ Übergang (λ = 372 nm) in den ersten elektronisch angeregten Zustand weist eine sehr geringe Intensität (Oszillatorstärke) mit einem molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten von ε = 510 mol⁻¹ cm⁻¹ L auf. Die vibronische Seitenbanden des S₁ ← S₀ Übergangs gewinnen mit

abnehmender Energie an Intensität. Der $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang in den zweiten angeregten Zustand ($\lambda_{\text{Abs.}} = 334 \text{ nm}$, $\epsilon = 55000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) weist eine ähnliche Oszillatorstärke wie der Übergang in den dritten angeregten Zustand ($S_3 \leftarrow S_0$, $\lambda_{\text{Abs.}} = 272 \text{ nm}$, $\epsilon = 54000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) auf. Pyren zeigt den intensivsten Übergang in den vierten angeregten Zustand ($S_4 \leftarrow S_0$, $\lambda = 243 \text{ nm}$, $\epsilon = 88000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$). Im Gegensatz zum $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang nimmt die Intensität der gut aufgelösten vibronischen Seitenbanden der energetisch höher liegenden elektronischen Übergänge mit zunehmender Energie ab.¹⁹⁷⁻¹⁹⁸ Die geringe Oszillatorstärke des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs liegt darin begründet, dass Pyren im Grundzustand vollständig symmetrisch und der Übergang in den ersten angeregten Zustand Symmetrie-verboden ist (Laport-Regel). Im Gegensatz dazu sind die energetisch höher liegenden Übergänge Symmetrie-erlaubt und zeigen aufgrund der erhöhten Oszillatorstärke eine größere Intensität im Absorptionsspektrum.¹⁹⁹

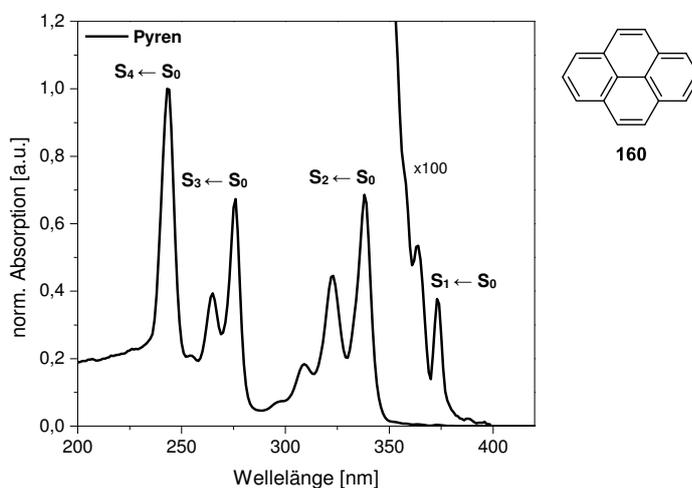


Abbildung 87 Normiertes Absorptionsspektrum von Pyren im Bereich von 200-400 nm und Zuordnung der elektronischen Übergänge (zur besseren Ansicht wurde der Bereich von 350-400 nm vergrößert)

Das Emissionsmaximum von Pyren liegt in verdünnter Lösung (Toluol) bei 380 nm ($S_1 \rightarrow S_0$) und zeigt ebenfalls eine vibronische Feinstruktur.¹⁹⁷ Sowohl im Film als auch oberhalb einer Konzentration von $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ wird eine zusätzliche strukturlose und breite Emissionsbande um ca. 480 nm erhalten, deren Intensität mit steigender Konzentration weiter zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Intensität der energetisch höher liegenden Übergänge ab. Diese Beobachtung wurde erstmals von Förster *et al.*²⁰⁰ beschrieben und anhand der Bildung sogenannter Excimere (*excited state dimer*) begründet. Dabei handelt es sich um ein angeregtes Dimer, das durch die Annäherung (durch Diffusion) eines Moleküls im Grundzustand (M) und eines Moleküls im angeregten Zustand (M^*) gebildet wird. Der Übergang des Excimers ($(MM)^*$) in den Grundzustand (MM) kann sowohl strahlungslos als auch strahlend erfolgen. Der strahlende Übergang ist durch eine rotverschobene, strukturlose Emissionsbande, deren

Intensität konzentrations-, viskositäts- und temperaturabhängig ist, gekennzeichnet. Die energetisch niedriger liegende Bande bei 380 nm wird somit im Umkehrschluss der Emission isolierter angeregter Moleküle (M^*) zugeschrieben. Das Absorptionsspektrum des Pyrens ändert sich mit zunehmender Konzentration nicht und beweist, dass die Excimere nach Übergang in den Grundzustand dissoziieren. Das Auftreten von Excimer Spezies konnte auch für viele Pyren-Derivate sowie für andere aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin (**183**) und Perylen (**184**) beobachtet werden (Abb. 88).^{197, 200-202}

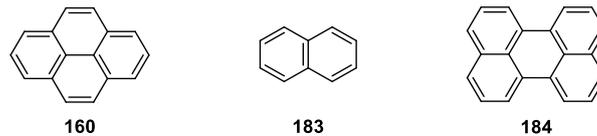


Abbildung 88 Beispiele für Verbindungen, die Excimer Fluoreszenz zeigen

Die Auswirkung des Vorhandenseins einer Knotenebene in 2- und 7-Position der HOMO- und LUMO-Energieniveaus in Pyren auf die optischen Eigenschaften wurden von Kreyenschmidt *et al.*²⁰³⁻²⁰⁴ unter Verwendung von 2,7-verknüpften Pyren-Oligomeren analysiert (Abb. 89).

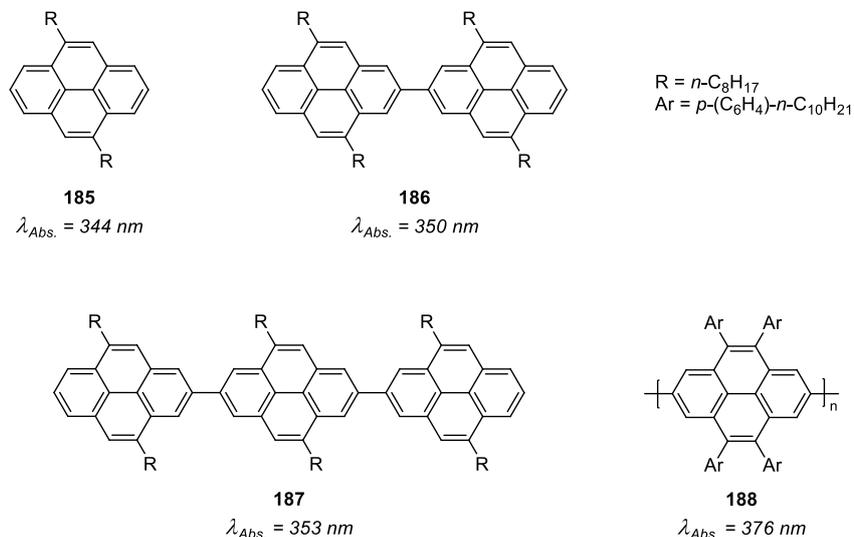


Abbildung 89 Strukturen von 2,7-verknüpften Pyren-Oligomeren mit zugehörigen Absorptionsmaxima in Lösung

Die Molekülorbitalkoeffizienten der Brückenkohlenstoffatome weisen einen Wert nahe Null auf (nahezu keine Elektronendichte), sodass eine weitgehende elektronische Entkopplung der Pyrenylen-Einheiten resultiert. Experimentell konnte dies anhand der Lage der Absorptionsmaxima der untersuchten Oligopyrenyle bewiesen werden. Für das Monomer (**185**) liegt das Absorptionsmaximum ($S_2 \leftarrow S_0$ Übergang) bei 344 nm und verschiebt sich durch die lineare Anfügung weiterer Pyrenylen-Einheiten nur geringfügig zu größeren Wellenlängen

(2,2'-Bipyrenyl **186**: $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 350 \text{ nm}$ und *para*-Terpyrenyl **187**: $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 353 \text{ nm}$). Auch für das hochmolekulare, 2,7-verknüpfte Poly(*para*-pyrenyl)en (**188**) wurde nur eine moderate bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 376 \text{ nm}$ bei ca. 20 Wiederholungseinheiten) beobachtet.²⁰⁵

Im Vergleich dazu zeigt ein entsprechendes Biphenyl ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 249 \text{ nm}$) durch Anfügung eines weiteren Benzolrings (*para*-Terphenyl) in der Absorption eine bathochrome Verschiebung von 30 nm.²⁰³ Auch für die THPy-basierten Verbindungen **189** und **190** wird ein deutlicher Unterschied in der Lage des Absorptionsmaximums erhalten (Abb. 90).

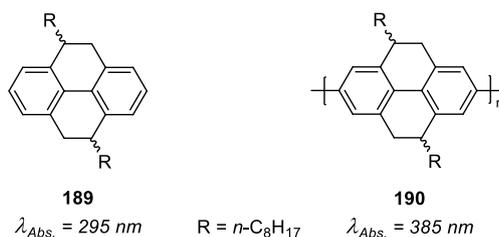


Abbildung 90 Strukturen von 4,10-alkyliertem Tetrahydropyren und dem entsprechenden Homopolymer mit zugehörigen Absorptionsmaxima in Lösung

Die Einbettung des THPy-Bausteins **189** in das entsprechend 2,7-verknüpfte Polymer **190** resultiert aufgrund der Ausdehnung des π -Konjugationssystem in einer stark bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 90 nm (**189**: $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 295 \text{ nm}$; **190**: $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 385 \text{ nm}$).²⁰⁴ Somit wurde bestätigt, dass in den 2,7-verknüpfte Oligopyrenylenen (vgl. Abb. 89) eine effektive Konjugation durch das Vorhandensein einer Knotenebene in den 2- und 7-Positionen gehemmt ist.²⁰⁵

1.3.2 Motivation und Strategie

2015 veröffentlichten Zhu *et al.*²⁰⁶ ihre Arbeit zu einem Pyren-basierten, *Spirobifluoren* verbrückten Leiterpolymere **193** (Abb. 91). Für die Synthese wurde im ersten Schritt der offenkettige Precursor **192** über eine Kreuzkupplung nach Suzuki unter Verwendung von **Py-BPin** und dem dibromierten Comonomer **191** hergestellt. Der Polyether konnte unter Verwendung von Bortrifluorid-Diethyletherat quantitativ in die "verleiterte" Struktur (**193**) überführt werden. Dabei wurden regioisomere *syn*- und *anti*-Einheiten im Polymerrückgrat NMR-spektroskopisch im Vergleich mit entsprechenden Modellverbindungen nachgewiesen (vgl. Kap. 1.3.4). Zhu *et al.* weisen bei der Auswertung der optischen Eigenschaften des Leiterpolymers **193** lediglich auf die Änderungen in den optischen Spektren infolge der

"Verleiterung" hin, ohne im Detail auf die Beobachtungen – vor allem in Hinblick auf die Besonderheiten des Pyrens – einzugehen. Zwar wird die bathochrome Verschiebung sowohl der Absorptions- und Emissionsmaxima beschrieben, es wird jedoch kein Zusammenhang mit der damit einhergehenden Delokalisierung der π -Elektronen hergestellt, die vermutlich aufgrund der elektronischen Wechselwirkung zwischen Pyrenylen- und Phenylen-Einheiten resultiert. Weiterhin sind im Vergleich mit den **LPPPs** im Absorptionsspektrum des Leiterpolymers **193** zusätzliche Übergänge zu erkennen, die als "unklar" bezeichnet und nicht weiter diskutiert werden. Zudem wird angeführt, dass sich die optischen Spektren in Struktur und Form stark von denen der **LPPPs** unterscheiden und sich keine für Leiterpolymere typischen Eigenschaften ergeben.

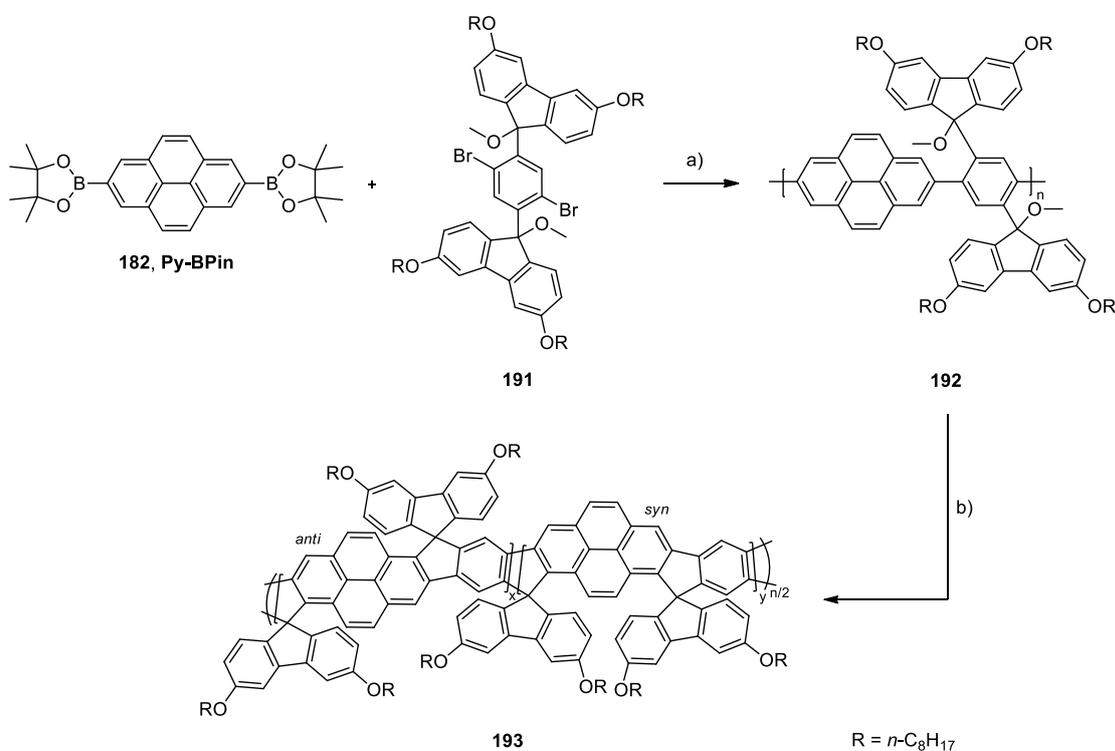


Abbildung 91 Syntheseroute für das Pyren-basierte, Spirobifluoren-verbrückte Leiterpolymer nach Zhu et al.²⁰⁶
 a) Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, THF/Wasser, 130 °C, 96 h; b) BF₃·OEt₂, DCM, RT, 1 h.

In diesem Teil der Arbeit wird die Einbettung von 2,7-verknüpften, Pyren-basierten Einheiten in das Leiterpolymer-Rückgrat der **LPPPs** beschrieben (Abb. 92), um die optoelektronischen Eigenschaften der erhaltenen Leiterpolymere im Detail zu untersuchen. Dabei liegt der Fokus insbesondere darauf, in welchem Maß eine elektronische Interaktion zwischen Pyrenylen- und Phenylen-Einheiten durch die Verbrückung bzw. "Verleiterung" ermöglicht werden kann. Des Weiteren wird diskutiert, in wie weit sich die Eigenschaften des Pyrens (z. B. das Symmetrieverbot des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs) und der bekannten Phenylen-Leiterpolymere (**LPPPs**: z. B. die geringe Stokes-Verschiebung und die Spiegelbildsymmetrie der optischen

Spektralen) in den Pyren-basierten Leiterpolymeren widerspiegeln. Neben dem Pyren-Baustein (**LPyP**'s) wird auch das strukturverwandte THPy-Grundgerüst (**LTHPyP**'s) für Herstellung von Leiterpolymeren verwendet.

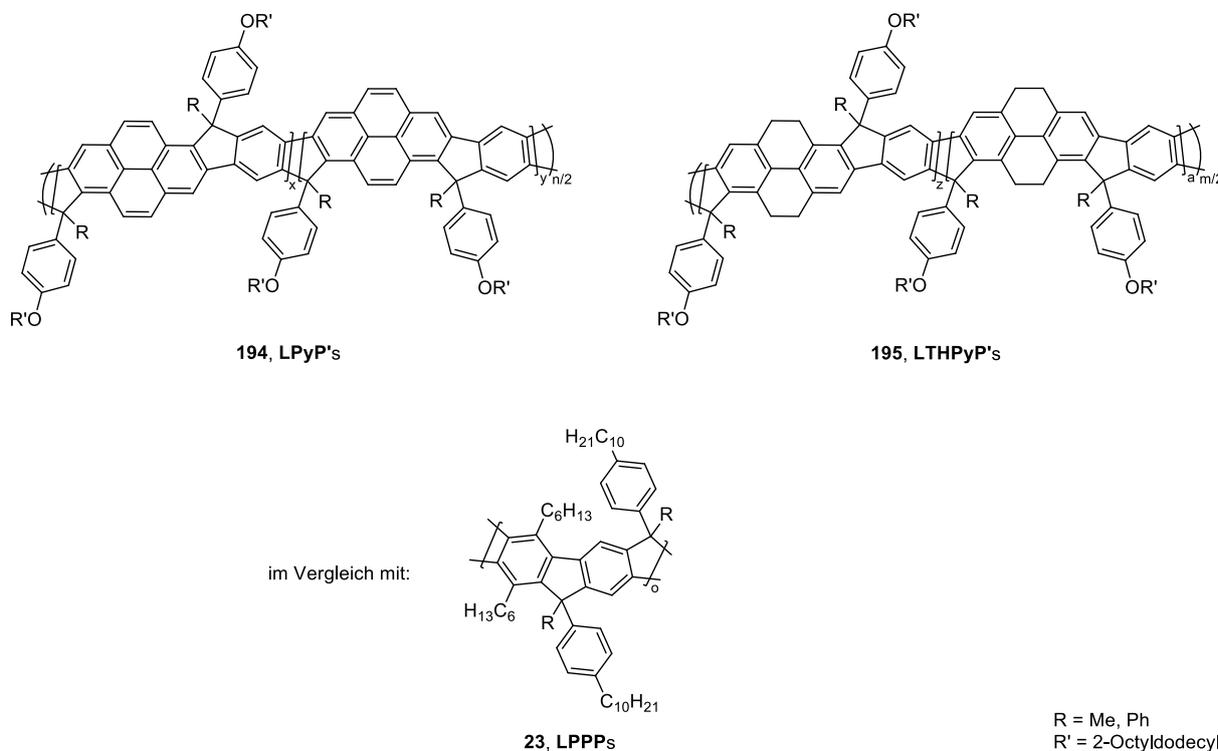


Abbildung 92 Strukturen der Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymere (oben) im Vergleich mit den LPPP's (unten)

Die Strategie in dieser Arbeit unterscheidet sich insofern von der von Zhu *et al.*, dass hier in Analogie zur Herstellung der LPPP's die "klassische" Reaktionssequenz aus Reduktion der entsprechenden Polyketon-Precursor mit anschließender intramolekularer Zyklisierung verwendet wurde. Abbildung 93 zeigt die retrosynthetischen Überlegungen für die Herstellung der Pyren- und die THPy-basierten Leiterpolymere. Im ersten Schritt erfolgte die Synthese der jeweiligen Polyketone **C(O)-Py-P'** bzw. **C(O)-THPy-P'** über die Kupplungsmethode nach Suzuki unter Verwendung der entsprechend diborylierten Monomere 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren (**Py-BPin**) bzw. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyren (**THPy-BPin**) sowie dem dibromierten Comonomer 2,5-Dibrom-1,4-di[(4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl]benzol (**C(O)-P'-Br**).^{12, 17, 126} Wie in Kapitel 1.3.4 gezeigt wird, wurde bei der Herstellung des Polyketon-Precursors mit linearen Alkylketten aus Löslichkeitsgründen nur ein niedermolekulares Oligomer erhalten, sodass die Synthese des Monomers **C(O)-P'-Br** entwickelt wurde, das verzweigte Alkylketten trägt und eine bessere Löslichkeit der gebildeten Polymere und somit höhere Molekulargewichte ermöglicht. Die Precursoren **C(O)-Py-P'** und **C(O)-THPy-P'** wurden analog zur LPPP-

Synthese mit Methyllithium (MeLi) bzw. Phenyllithium (PhLi) zu den entsprechenden Polyalkoholen **R(OH)-Py-P'** und **R(OH)-THPy-P'** umgesetzt und mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in ihre "verleiterten" Strukturen überführt.^{18-19, 76} Dabei erfolgte die Reaktionskontrolle – wie für die Donor-Akzeptor-Leiterpolymere bereits beschrieben – sowohl IR-, UV/Vis- und PL-spektroskopisch als auch unter NMR-Kontrolle.

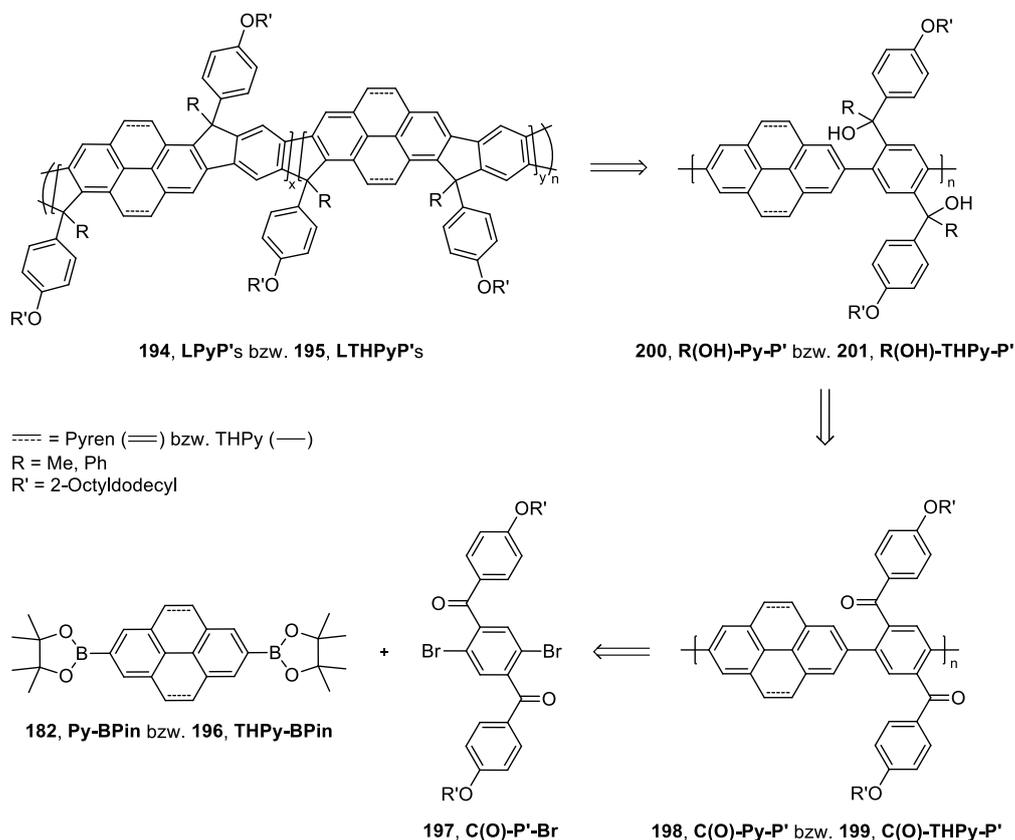


Abbildung 93 Retrosynthetische Überlegung zu den Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymeren

1.3.3 Synthese der Monomere

Abbildung 94 zeigt die Syntheseroute für 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyren (**THPy-BPin**), ausgehend von 4,5,9,10-Tetrahydropyren (**THPy**)[†]. Über eine elektrophile aromatische Substitution unter Verwendung von elementarem Brom und Eisen(III)chlorid in wässrigem Medium²⁰⁷ wurde 4,7-Dibrom-4,5,9,10-tetrahydropyren (**198**) in einer Ausbeute von 19 % (farblose Nadeln) erhalten. Zur Optimierung des Umsatzes kann als Alternative eine Bromierung mit NBS in DMF nach Jung *et al.*²⁰⁸ in Betracht gezogen werden. **THPy-BPin** wurde analog zur Herstellung von **C(O)-P-BPin** (vgl. Kap. 1.2.3.2: Abb. 39) über

[†] **THPy** wurde freundlicherweise von Dr. Eduard Preis zur Verfügung gestellt.

eine Miyaura-Borylierung mit Diboronpinakolester (**115**), Pd(dppf)Cl₂ als Katalysator und Kaliumacetat als Base in einer Ausbeute von 44 % (farbloser, kristalliner Feststoff) gewonnen.^{119, 209} Die massenspektrometrische Analyse (APLI) lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnisse von $m/z [M]^+ = 458,2608$ für das Molekül-Kation.

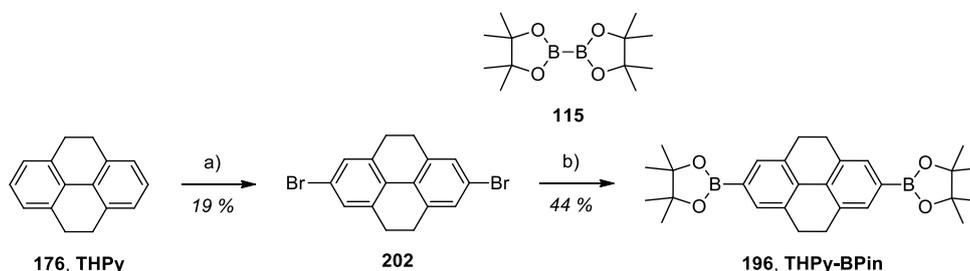


Abbildung 94 Syntheschema für **THPy-BPin**
a) Br₂, FeCl₃, Wasser, RT, 16 h; b) **115**, PdCl₂(dppf), KOAc, 1,4-Dioxan, 90 °C, 16 h.

Die Reinheit der für die Polykondensationen verwendeten Boronsäureester wurde NMR-spektroskopisch bestätigt. In **Abbildung 95** sind die ¹H-NMR-Spektren von **Py-BPin**[‡] (oben) und **THPy-BPin** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan dargestellt.

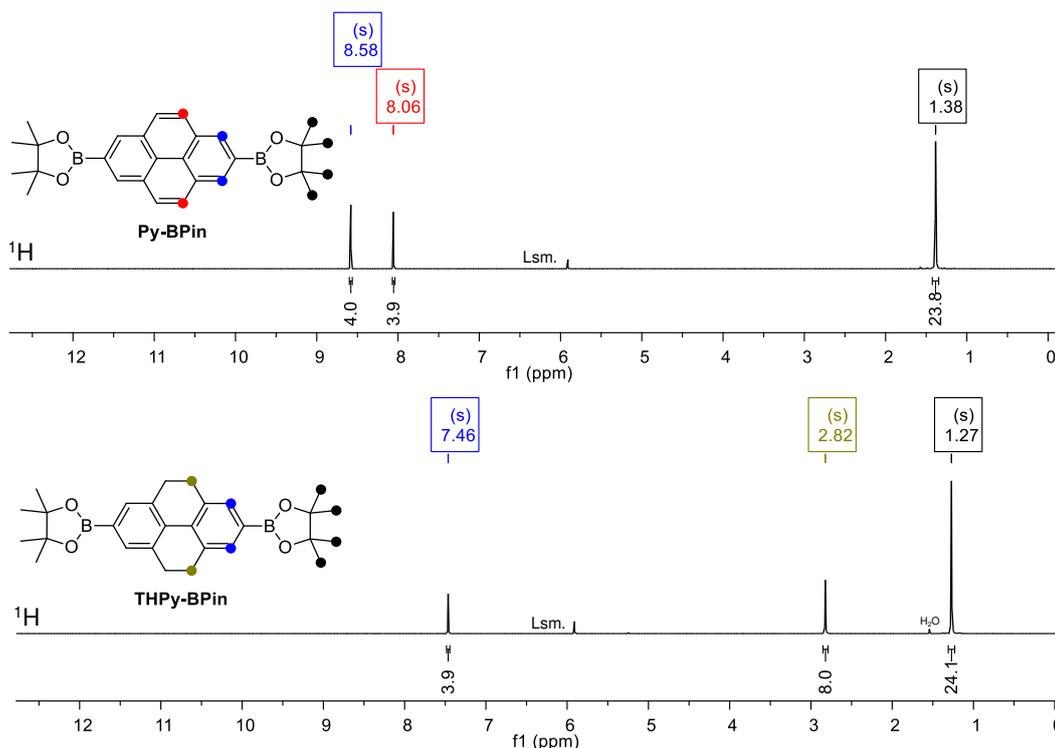


Abbildung 95 ¹H-NMR-Spektren von **Py-BPin** (oben) und **THPy-BPin** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄)

Neben dem Singulett für die Protonen (24H, $\delta = 1,27$ ppm) der Methylgruppen der BPin-Substituenten wird für **THPy-BPin** ein weiteres Signal für die acht chemisch äquivalenten

[‡] **Py-BPin** wurde kommerziell erworben und vor Verwendung in den Polykondensation durch Umkristallisation aufgereinigt.

Protonen der Ethylenbrücken erhalten ($\delta = 2,82$ ppm). Für **Py-BPin** kann das entsprechende Signal (4H) im aromatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von 8,06 ppm neben dem Singulett für die Protonen der äußeren Benzolringe (4H, $\delta = 8,58$ ppm) beobachtet werden. Das zugehörige Signal ist für **THPy-BPin** deutlich hochfeldverschoben ($\delta = 7,46$ ppm).

Abbildung 96 zeigt das Synthesekonzept für das Comonomer 2,5-Dibrom-1,4-di[(4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl)benzol (**C(O)-P'-Br**).

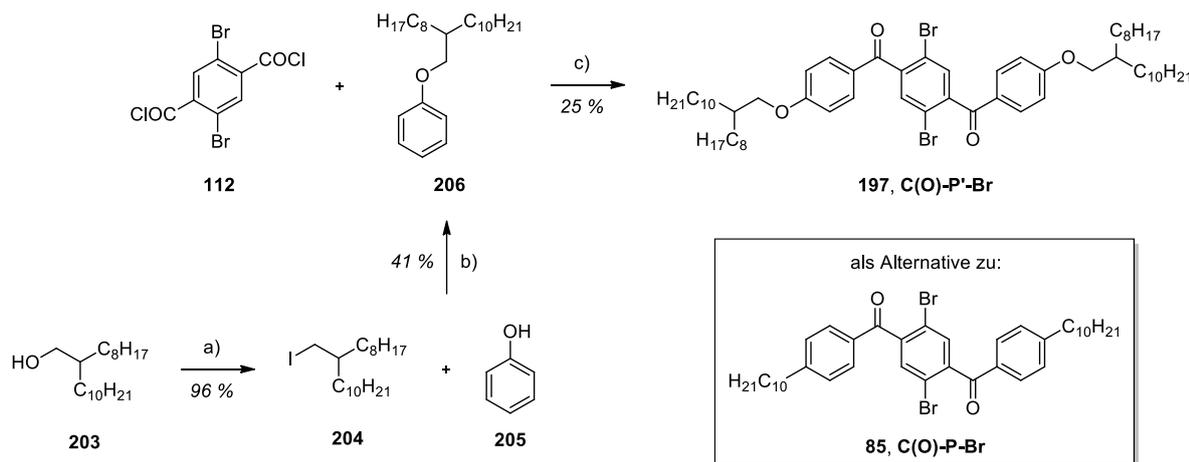


Abbildung 96 Syntheschema zur Herstellung von **C(O)-P'-Br**

a) 1H-Imidazol, PPh_3 , I_2 , DCM, 1. 0°C , 15 min, 2. RT, 16 h; b) 1. **205**, K_2CO_3 , DMF, 70°C , 2 h, 2. **204**, DMF, 90°C , 120 h; c) **112**, AlCl_3 , DCM, 0°C , 15 min; hinzugeben zu **206** in DCM, 0°C auf RT, 16 h.

Die Herstellung erfolgte analog zu **C(O)-P-Br** jedoch unter Verwendung des entsprechend Alkylarylethers [(2-Octyldodecyl)oxy]benzol (**206**) anstelle von Decylbenzol.¹² Dieser wurde dabei über die Veretherung von Phenol (**205**) mit 2-Octyldodecyl-1-iodid (**204**) in einer Ausbeute von 41 % als leicht gelb gefärbtes, viskoses Öl gewonnen.²¹⁰⁻²¹¹ Das Alkylidiod **204** wurde in einer Appel-ähnlichen Reaktion aus dem entsprechenden Alkohol (2-Octyldodecan-1-ol, **203**) mit elementarem Iod, Triphenylphosphin und 1H-Imidazol in einer Ausbeute von 96 % als farbloses Öl erhalten.²¹²⁻²¹³ Bei der Herstellung des Alkylarylethers wird als Nebenprodukt über eine Eliminierungsreaktion aus dem Iodalkan **204** das entsprechende Alken (2-Octyldodecen) gebildet.⁹⁸ Als Alternative bietet sich daher die Derivatisierung von Alkoholen nach Mitsunobo in Anlehnung an die Arbeiten von Manhas *et al.*²¹⁴ an, bei der Phenol (**205**) in Gegenwart von Triphenylphosphin und Diethylazodicarboxylat direkt mit dem Alkohol (**203**) umgesetzt werden könnte. Für die Herstellung von **C(O)-P'-Br** wurde in den ersten Versuchen analog zur Synthese von **C(O)-P-Br** (vgl. Kap. 1.2.3.2: Abb. 39) der Alkylarylether **206** zu dem Gemisch aus Säurechlorid (**112**) und AlCl_3 hinzugegeben. Aufgrund der Entstehung unterschiedlicher Nebenprodukte wurde die Aufreinigung stark erschwert und **C(O)-P'-Br** (leicht gelb gefärbtes Öl) nur in Ausbeuten von ca. 10 % erhalten. Bei Umkehrung

der Reaktionsführung werden weniger Nebenprodukte gebildet, sodass **C(O)-P'-Br** in Ausbeuten von bis zu 25 % isoliert werden kann.

Die erfolgreiche Synthese des Monomers **C(O)-P'-Br** wurde sowohl massenspektrometrisch (APCI: m/z $[M+H]^+ = 1037,5696$) als auch NMR-spektroskopisch bestätigt. Abbildung 97 zeigt die NMR-Spektren von **C(O)-P'-Br** in deuteriertem Tetrachlorethan.

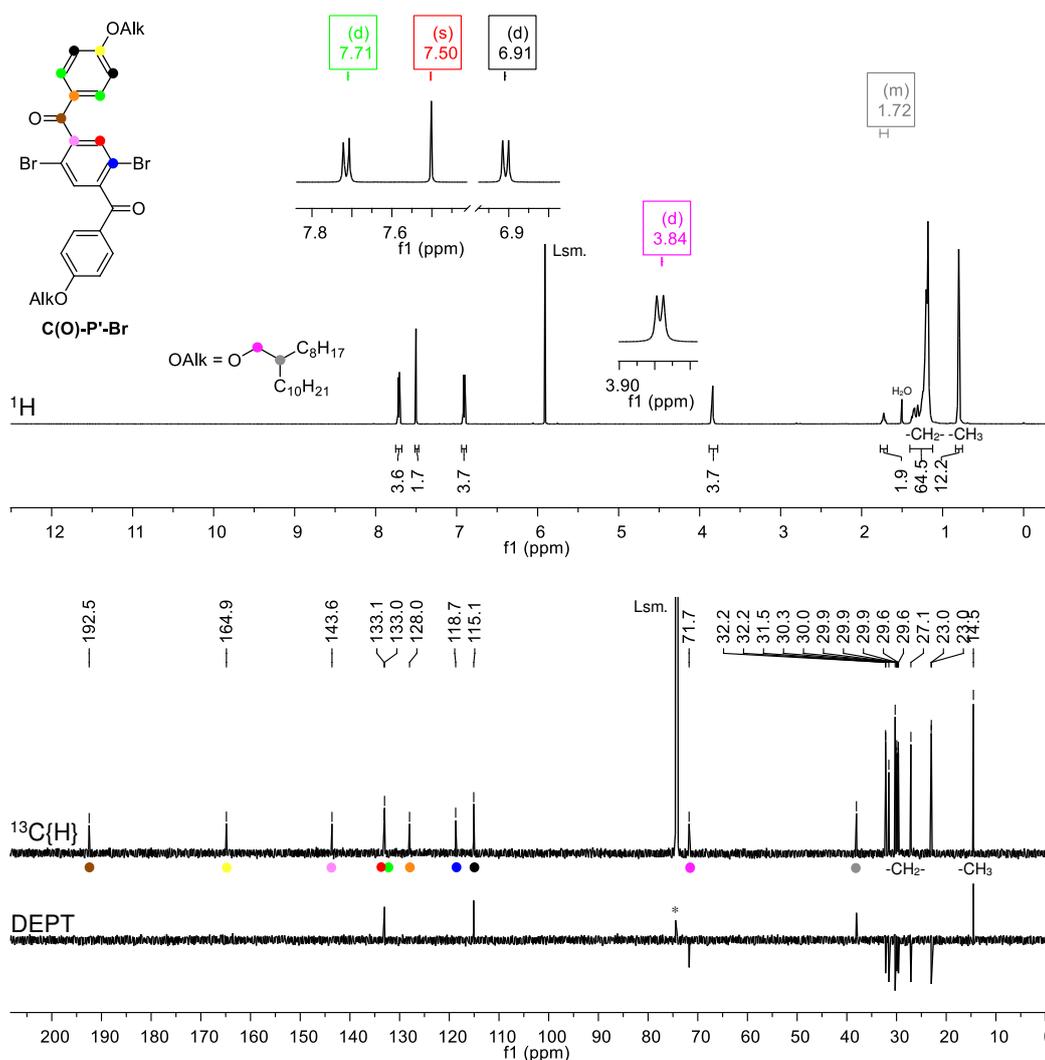


Abbildung 97 NMR-Spektren von **C(O)-P'-Br** in deuteriertem Tetrachlorethan ($C_2D_2Cl_4$) (* Signal von C_2DHCl_4)

Für die Protonen in *ortho*-Position zu den elektronenziehenden Carbonyl-Funktionalitäten werden ein Dublett bei 7,71 ppm (4H, äußere Benzolringe) und ein Singulett bei 7,50 ppm (2H, innerer Benzolring) erhalten. Das Dublett für die Protonen in *meta*-Position (äußere Benzolringe) wird bei 6,91 ppm beobachtet. Für die zugehörigen Kohlenstoffatome ergeben sich folgende chemische Verschiebungen: $\delta = 133,0$ und $133,1$ (*ortho*) bzw. $115,1$ ppm (*meta*) (Abb. 97: unten). Im aliphatischen Bereich des 1H -NMR-Spektrums werden neben den typischen Signalen für die Protonen der Alkylketten ($\delta < 1,50$ ppm) zwei weitere Signale

beobachtet, die aufgrund der Nachbarschaft zum elektronegativen Sauerstoffatom (-I-Effekt) höher im Tieffeld gelegen sind. Für die Protonen der CH₂-Gruppen wird ein Dublett bei 3,84 ppm und für das Proton der Verzweigungsstelle ein Multipllett im Bereich von 1,77-1,69 ppm beobachtet. Das Signal für das zugehörige Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe (-O-CH₂-, $\delta = 71,7$ ppm) ist im Vergleich mit den Signalen für die Kohlenstoffatome der übrigen CH₂-Gruppen ($\delta < 40,0$ ppm) ebenfalls stark tieffeldverschoben.

1.3.4 Synthese der Polyketon-Precursoren

In Abbildung 98 ist die Polykondensation von **Py-BPin** mit **C(O)-P-Br**, das lineare Decylketten trägt, unter Standardbedingungen nach Suzuki dargestellt.^{12, 17, 126}

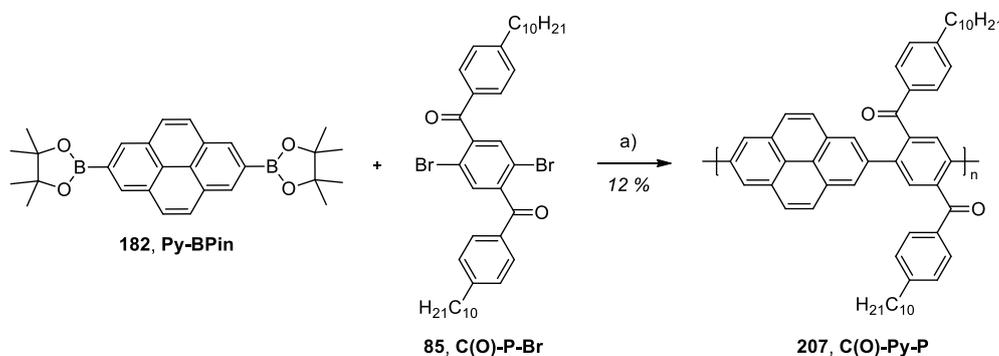


Abbildung 98 Syntheseweg zur Herstellung des Pyren-basierten Polyketon-Precursors mit Decylketten
a) Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, Toluol/Wasser/n-Butanol, 120 °C, 48 h.

Bereits nach 16 h Reaktionszeit wurde die Bildung von unlöslichen Partikeln beobachtet, die mit gängigen organischen Lösungsmitteln nicht mehr in Lösung gebracht werden konnten. Die Polykondensation wurde mehrfach unter Variation der Katalysator-Menge sowie der Reaktionszeit durchgeführt, jedoch konnte das Polyketon nur in sehr geringen Ausbeuten (ca. 12 %, Chloroform-Fraktion) als braun gefärbter, sehr feiner Feststoff erhalten werden. Die Molekulargewichte der isolierten Polymere wurden zu ca. 3700 g/mol (M_n) bestimmt, **C(O)-P-Br** liegt somit nur als Oligomer mit nur ca. fünf Wiederholungseinheiten vor.

C(O)-P-Br wurde in ersten orientierenden Reduktions- und Zyklisierungsversuchen verwendet, die positive Ergebnisse lieferten. Aufgrund dessen wurde nach einer Möglichkeit gesucht, um das Molekulargewicht des Polyketon-Precursors zu erhöhen. Infolgedessen wurde der Diketon-Baustein **C(O)-P-Br** modifiziert, um mit Hilfe von verzweigter Alkylketten eine bessere Löslichkeit der sich bildenden Polymerketten und somit eine Vergrößerung der Molekulargewichte zu ermöglichen.

Abbildung 99 zeigt das Reaktionsschema zur Darstellung der Pyren- und THPy-basierten Polyketone **C(O)-Py-P'** und **C(O)-THPy-P'**, ausgehend von **Py-BPin** bzw. **THPy-BPin** und **C(O)-P'-Br**, die analog zur Herstellung von **C(O)-Py-P** umgesetzt wurden.^{12, 17, 126}

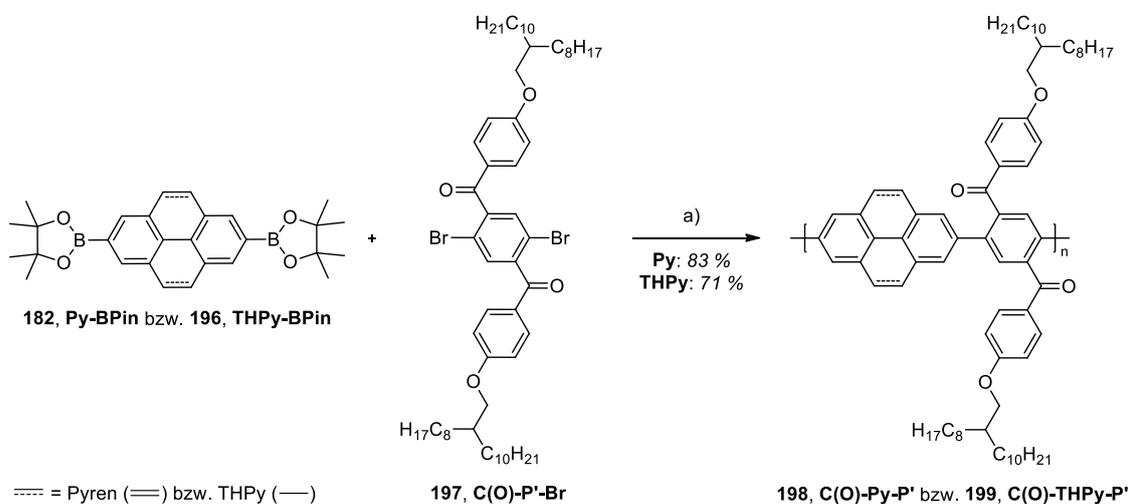


Abbildung 99 Syntheschema zur Herstellung der Pyren- und THPy-basierten Polyketone mit Alkoxyketten
a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , Toluol/Wasser/n-Butanol, 120 °C, 48 h.

Im Vergleich mit **C(O)-Py-P** wurden **C(O)-Py-P'** und **C(O)-THPy-P'** unter identischen Reaktionsbedingungen und -parametern als hell beige gefärbte Feststoffe in höheren Ausbeuten und mit höheren Molekulargewichten erhalten. **C(O)-Py-P'** wurde in einer Ausbeute von 83 % (Chloroform-Fraktion) isoliert, das zahlenmittlere Molekulargewicht wurde zu 8400 g/mol bestimmt (M_n). Das gewichtsmittlere Molekulargewicht konnte aufgrund des starken Aggregationsverhaltens nicht ermittelt werden. Für **C(O)-THPy-P'** (Ausbeute: 71 %, Chloroform-Fraktion) wurde dieses Aggregationsverhalten nicht beobachtet, für die Molekulargewichte wurden Werte von 7100 (M_n) bzw. 10100 g/mol (M_w) erhalten.

1.3.5 Synthese und Charakterisierung der Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymere

1.3.5.1 Umsetzung der Polyketone zu den entsprechenden Leiterpolymeren

In Analogie zur Herstellung der **LPPPs** (vgl. Kap. 1.1.1: Abb. 4) wurden die beiden Polyketone **C(O)-Py-P'** und **C(O)-THPy-P'** in einer Reaktionssequenz aus Reduktion und intramolekularer Friedel-Crafts-analogen Alkylierung in die entsprechenden Leiterpolymere überführt. Abbildung 100 gibt einen Überblick über die zugrundeliegenden Reaktionen und Strukturen der jeweiligen Polymere.

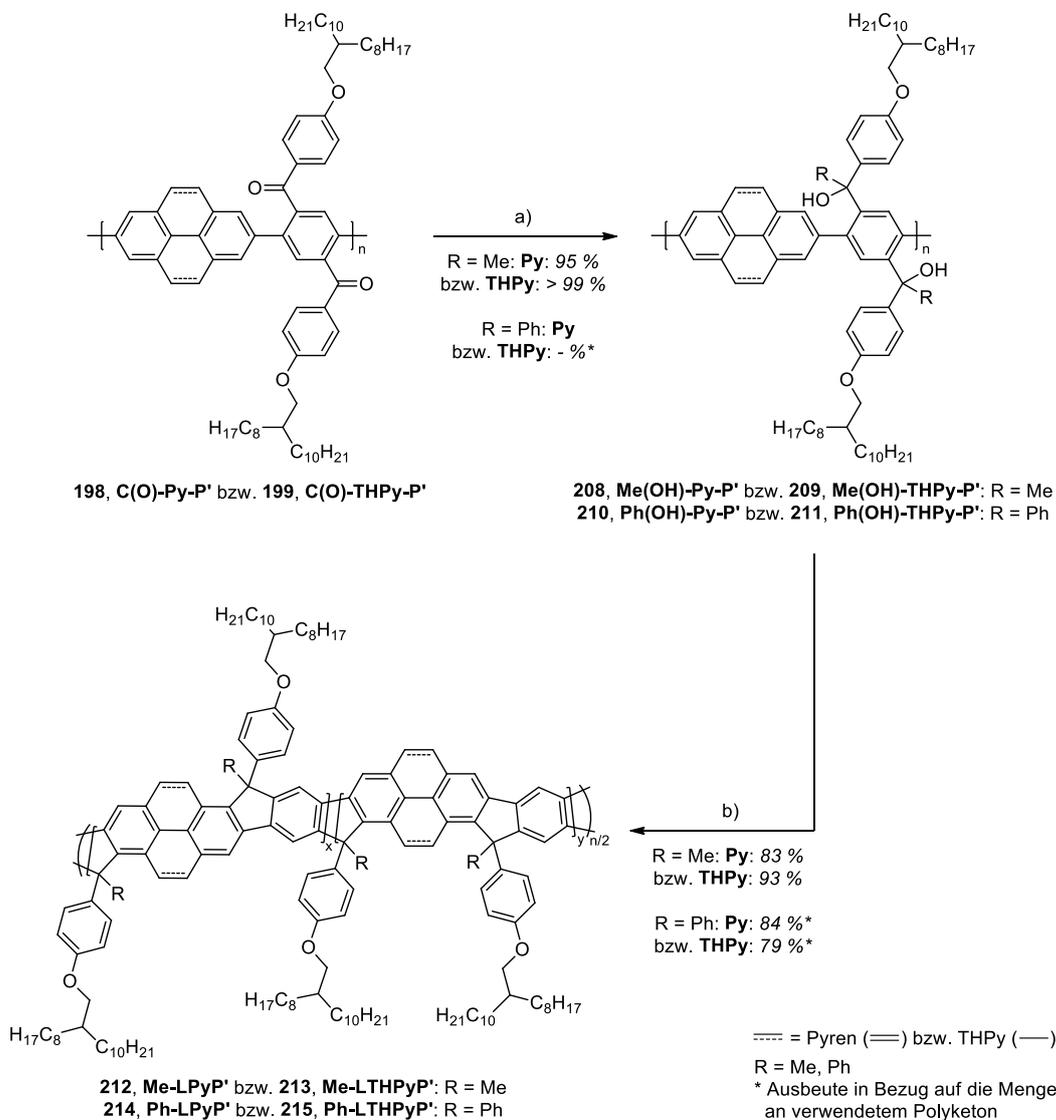


Abbildung 100 Syntheschema zur Herstellung der Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymere
a) R = Me: MeLi (1,6 M in DEE), THF/Toluol, RT, 16 h; R = Ph: PhLi (1,8 M in DBE), THF/Toluol, RT, 16 h;
b) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CHCl_3 , RT, 2 h.

Die Reduktion der Keto-Funktionalitäten erfolgte mit einem Überschuss an Methyllithium (MeLi)¹⁸ bzw. Phenyllithium (PhLi, Lösung in Di-*n*-butylether (DBE))^{19,76}. PhLi wurde verwendet, um (oxidations-)stabilere Leiterpolymere zu synthetisieren (vgl. Kap. 1.1.2). Die beste Löslichkeit der Polyketone zeigte sich in einem 1:1 Gemisch aus THF und Toluol. **Me(OH)-Py-P'** wurde in einer Ausbeute von 95 % isoliert, **Me(OH)-THPy-P'** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Bei der Verwendung von PhLi (**Ph(OH)-Py-P'** bzw. **Ph(OH)-THPy-P'**) konnte der noch enthaltene DBE aufgrund seiner hohen Siedetemperatur nicht vollständig entfernt werden, sodass die Ausbeuten von **Ph(OH)-Py-P'** bzw. **Ph(OH)-THPy-P'** auf dieser Stufe nicht bestimmt wurden. Die Polyalkohole liegen im Vergleich zu den Polyketonen (farblos) als leicht gelb gefärbte, sehr viskose Öle vor.

Nach IR-spektroskopischer Überprüfung des Umsatzes (vgl. Kap. 1.3.5.2) wurden die Polyalkohole unter Verwendung von BF₃·OEt₂^{18,76} in die entsprechenden Leiterpolymere überführt. Die Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymere liegen – ähnlich wie die **LPPPs** (vgl. Kap. 1.1.1) – als gelb gefärbte Feststoffe mit einer intensiv blauen Fluoreszenz (in Lösung) vor. **Me-LPyP'** bzw. **Me-LTHPyP'** wurden in Ausbeuten von 83 bzw. 93 % erhalten, **Ph-LPyP'** bzw. **Ph-LTHPyP'** in Ausbeuten von 84 bzw. 79 % (jeweils in Bezug auf die Menge an verwendetem Polyketon).

Tabelle 7 fasst die Ergebnisse der GPC Analysen zusammen. Da die Werte für die Molekulargewichte nach der "Verleiterung" vergleichbar mit denen der Polyketon-Precursor sind, können intermolekulare Verknüpfungen durch Nebenreaktionen ausgeschlossen werden, da sich das Molekulargewicht infolge dessen deutlich vergrößern würde.

Tabelle 7 Molekulargewichte (GPC, THF) der Pyren- bzw. THPy-basierten Polymere (jeweils Chloroform-Fraktion)

	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI (M _w /M _n)
C(O)-Py-P'	8400	-*	-*
Me-LPyP'	9900	15000	1,52
Ph-LPyP'	8600	11800	1,37
C(O)-THPy-P'	7100	10100	1,42
Me-LTHPyP'	8300	13300	1,60
Ph-LTHPyP'	7100	10300	1,45

* Aufgrund der Aggregatbildung während der Analyse konnten die Werte nicht bestimmt werden.

Zur Verdeutlichung der Entstehung der regioisomeren *syn*- und *anti*-Wiederholungseinheiten bei der "Verleiterung" ist in Abbildung 101 in Anlehnung an die Arbeit von Zhu *et al.*²⁰⁶ der Ausschnitt aus einer Polymerkette (Polyalkohol) gezeigt, bei dem ein Ringschluss (1-Position) bereits erfolgt ist (**216**). Ausgehend hiervon kann der zweite Ringschluss sowohl in 6-Position

(**217**) als auch, im Sinne einer Rotation um die verknüpfende C-C-Bindung (**216'**) zwischen der Pyrenylen- und der Phenylen-Einheit, in 8-Position (**218**) erfolgen.

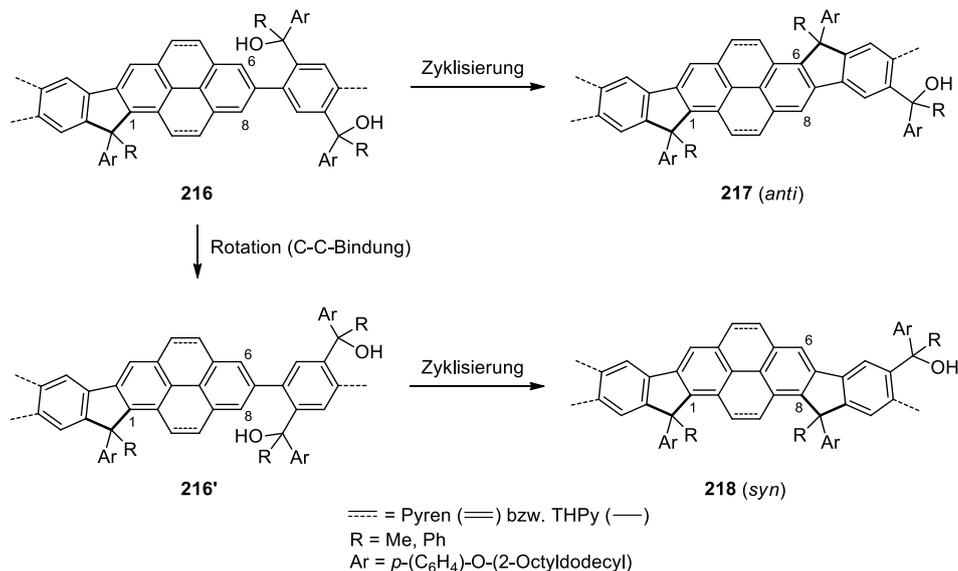


Abbildung 101 Bildung der beiden möglichen regioisomeren Wiederholungseinheiten

Ähnliche Beobachtungen zur Bildung unterschiedlicher regioisomerer Wiederholungseinheiten wurden unter anderem von Yang *et al.*²¹⁵ bei der Synthese von Poly(*para*-phenylen-*alt*-9,10-anthrylen)en sowie von Poriel *et al.*²¹⁶ bei der Herstellung von *Dispirofluoren*-Indenofluorenen gemacht. Die Bildung der regioisomeren Einheiten wurde NMR-spektroskopisch bestätigt (vgl. Kap. 1.3.5.2).

1.3.5.2 Charakterisierung und Vergleich der Eigenschaften

Abbildung 102 zeigt den Vergleich der IR-Spektren für die Pyren- bzw. THPy-basierten Materialien jeweils nach Reduktion mit MeLi (oben) bzw. PhLi (unten) und anschließender Zyklisierung mit BF₃·OEt₂. Anhand der blau eingezeichneten Kästen ist für alle Polyalkohole zu erkennen, dass die Carbonyl-Schwingungsbande um ca. 1660 cm⁻¹ nach der Reduktion nicht mehr zu beobachten ist. Gleichzeitig wird für die Polyalkohole jeweils eine sehr breite Hydroxy-Schwingungsbande im Bereich von 3400 cm⁻¹ erhalten (grüne Kästen), die nach der Überführung in die entsprechenden Leiterpolymeren ebenfalls nicht mehr beobachtet wird.

Für die Reduktion mit PhLi kann zudem eine Intensivierung der aromatischen C-H-Schwingungsbanden knapp über 3000 cm⁻¹ aufgrund der Einführung der Phenyl-Substituenten festgestellt werden (Abb. 102: unten, rote Kästen).

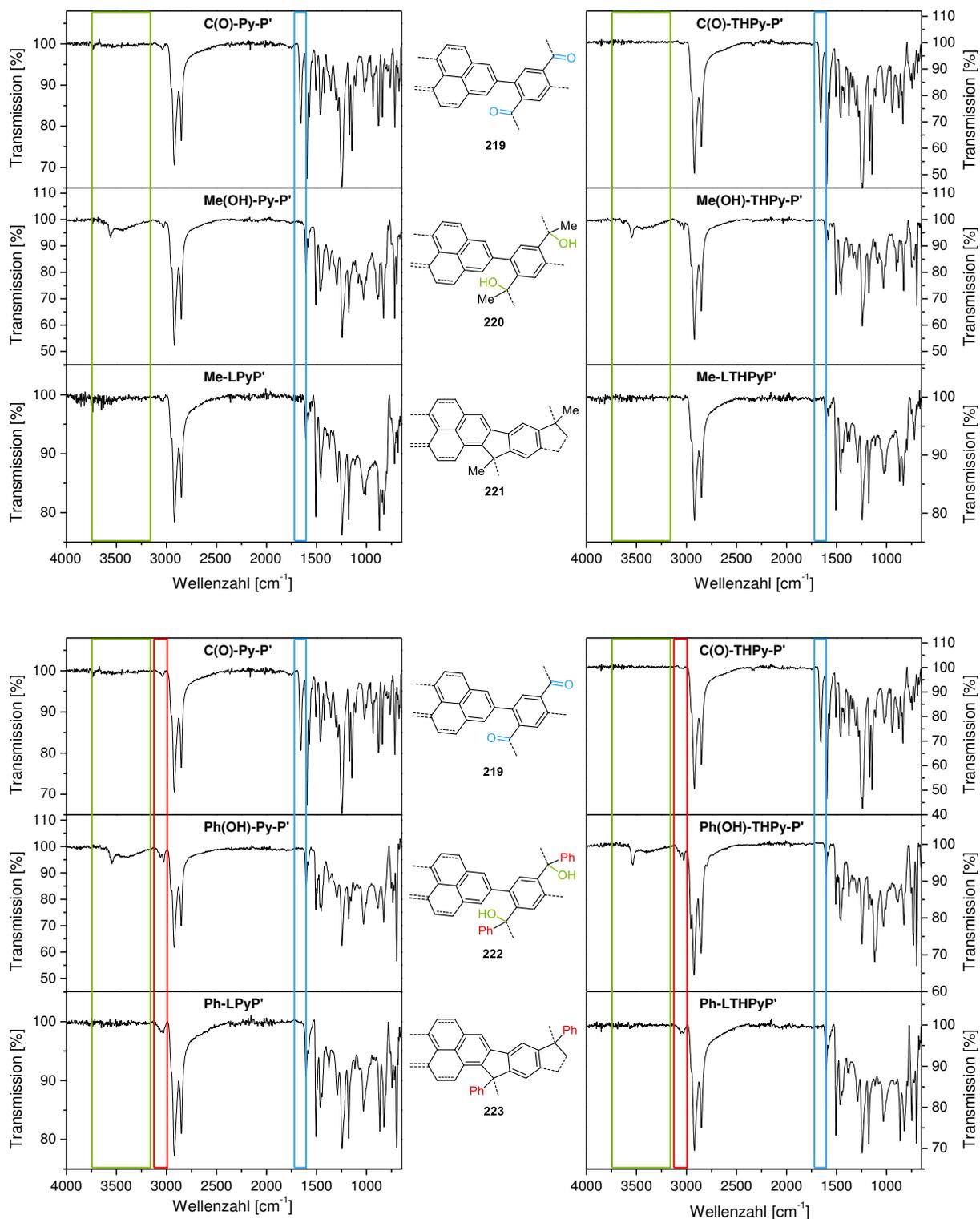


Abbildung 102 Vergleich der IR-Spektren für die Pyren- (links) und THPy-basierten (rechts) Polymere in Bezug auf die Reduktion mit MeLi (oben) bzw. PhLi (unten) und anschließender Zyklisierung mit BF₃·OEt₂

Die Überführung der Polyketone in die entsprechenden Leiterpolymere wurde zudem NMR-spektroskopisch bestätigt. In den NMR-Spektren werden die Signale mit sehr geringer Intensität Endgruppen zugewiesen, die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von DEPT- und zweidimensionalen NMR-Spektren sowie im Vergleich mit den Spektren der Monomere

(vgl. Kap. 1.3.3). Abbildung 103 zeigt die ^1H -NMR-Spektren für das Polyketon **C(O)-Py-P'** (Mitte) sowie für die Leiterpolymere **Ph-LPyP'** (oben) und **Me-LPyP'** (unten, inkl. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des aliphatischen Bereichs) in deuteriertem Tetrachlorethan (bei 80 °C).

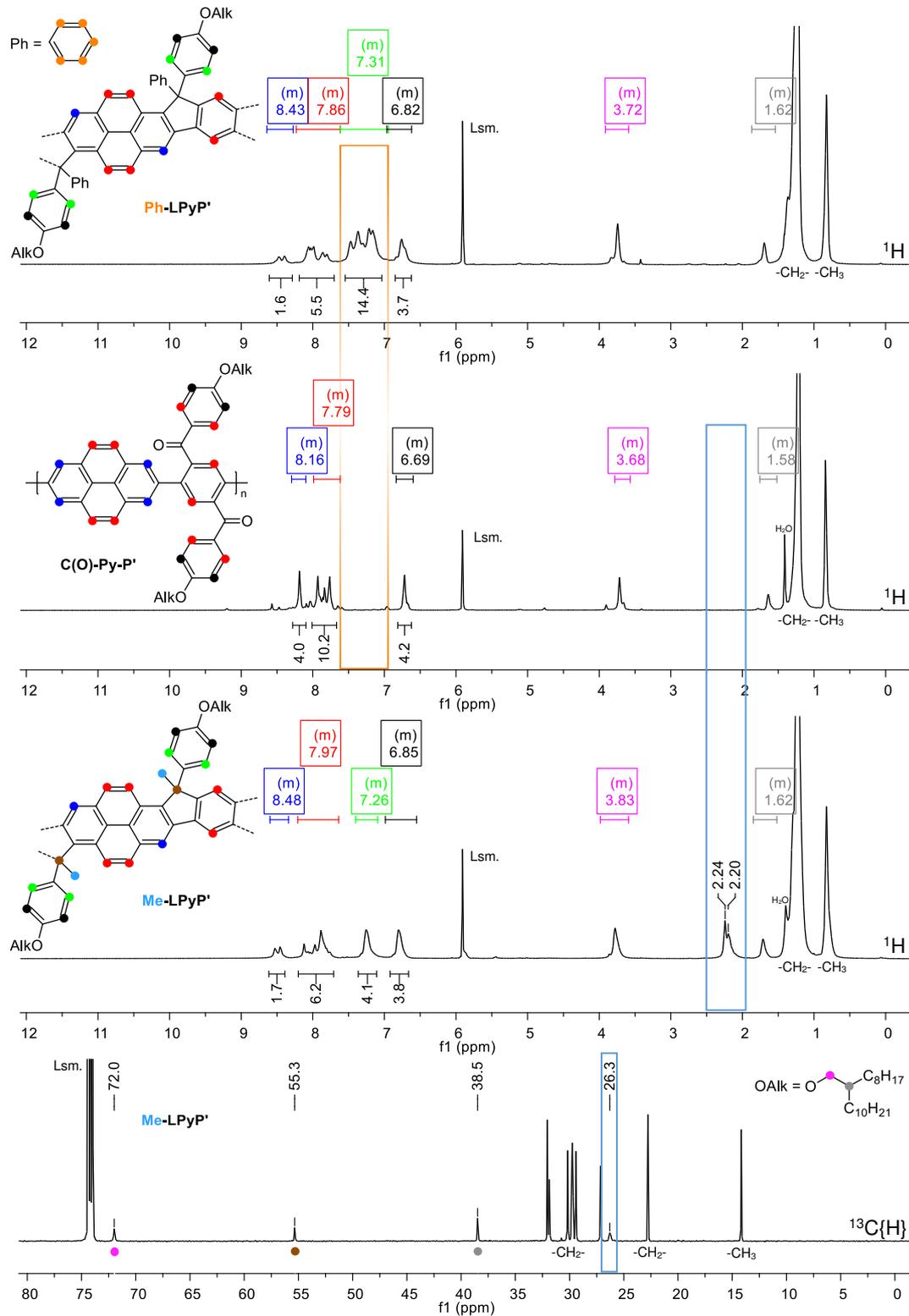


Abbildung 103 ^1H -NMR-Spektren von **C(O)-Py-P'** (Mitte) und **Ph-LPyP'** (oben) sowie ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Alkylbereich) von **Me-LPyP'** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (für die Leiterpolymere wird nur ein Ausschnitt einer regioisomeren Wiederholungseinheit gezeigt)

Für **C(O)-Py-P'** werden im aromatischen Bereich drei Multipletts im Intensitätsverhältnis 4:10:4 erhalten. Dabei kann das am weitesten im Tieffeld gelegene Signal ($\delta = 8,27-8,13$ ppm) den Protonen der äußeren Benzolringe der Pyrenylen-Einheiten (4H) zugeordnet werden. Das Multiplett im Bereich von 6,78-6,65 ppm wird für die Protonen in den *ortho*-Positionen zu den elektronenreichen Alkoxyketten (4H) beobachtet. Die restlichen aromatischen Protonen (10H) bilden ein breites Multiplett im Bereich von 7,98-7,67 ppm aus. Im aliphatischen Bereich können die beiden Signale für die Protonen der CH₂- ($\delta = 3,79-3,62$ ppm) und der CH-Gruppen ($\delta = 1,70-1,55$ ppm) in *alpha*- bzw. *beta*-Position zum elektronegativen Sauerstoffatom (-I-Effekt) eindeutig zugeordnet werden.

Infolge der "Verleiterung" ist das Signal für die aromatischen Protonen in *ortho*-Position zu den Alkoxyketten (4H) für beide Leiterpolymere nur leicht tieffeldverschoben ($\delta \approx 6,92-6,62$ ppm), während das Signal für die Protonen in *meta*-Position (4H) stark hochfeldverschoben ($\delta \approx 7,55-7,02$ ppm) ist. Für **Ph-LPyP'** werden in diesem Bereich zudem die Signale für die Protonen der eingeführten Benzolringe (orangener Kasten) erhalten, sodass sich das Integral zu 14H ergibt. Die Leiterpolymere zeigen im aromatischen Bereich neben den bereits beschriebenen Signalen ein breites Multiplett im Bereich von ca. 8,18-7,70 ppm für die aromatischen Protonen der inneren Benzolringe der Pyrenylen-Einheiten (4H) sowie des Benzolrings des Comonomeren (2H). Für die vier Protonen der äußeren Benzolringe der Pyrenylen-Einheiten wird im Polyketon **C(O)-Py-P'** ein Signal im Bereich von 8,27-8,13 ppm beobachtet, für das sich das Integral nach erfolgreicher "Verleiterung" ($\delta \approx 8,64-8,29$ ppm) zu 2H ergibt. Zudem ist zu erkennen, dass es sich nicht um ein breites Signal, sondern um zwei überlagerte Singulets handelt. Dies bestätigt die Vermutung der Bildung der unterschiedlichen regioisomeren Wiederholungseinheiten (*syn* und *anti*) in den "verleiteterten" Polymeren und steht in gutem Einklang mit den Arbeiten von Zhu *et al.*²⁰⁶ für die Modellverbindungen **224** und **225** (Abb. 104), da die Protonen der äußeren Benzolringe des Pyren-Bausteins in Abhängigkeit von der regioisomeren Struktur unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen.

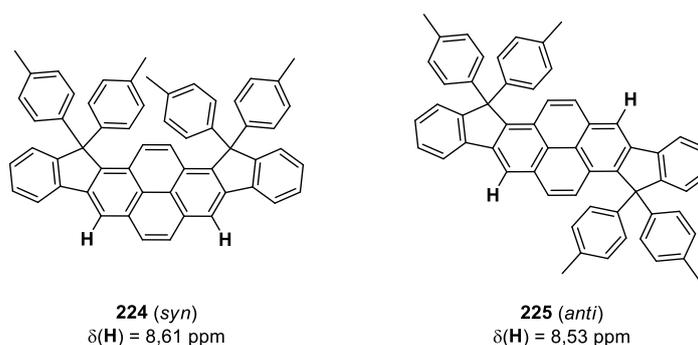


Abbildung 104 Strukturen der beiden Modellverbindungen nach Zhu *et al.*²⁰⁶

Die Einführung der Me-Substituenten in **Me-LPyP'** wird anhand des Multipletts bei 2,37-2,01 ppm bestätigt (vgl. Abb. 103, **Me-LPPP**: $\delta = 1,93$ ppm¹⁸). Auch hier zeigt sich, dass das Signal aus zwei überlagerten Einzelsignalen besteht und auf die Bildung der *syn*- bzw. *anti*-Einheiten hinweist. Das Signale für das zugehörige Kohlenstoffatom wird im ¹³C{H}-NMR-Spektrum (Abb. 103: unten) bei einer chemischen Verschiebung von 26,3 ppm beobachtet (**Me-LPPP**: $\delta = 25,8$ ppm¹⁸). Für das Kohlenstoffatom der Methylenbrücke wird ein Signal bei 55,3 ppm erhalten (**Me-LPPP**: $\delta = 54,0$ ppm^{12, 18}). Das entsprechende Signal für **Ph-LPyP'** ist leicht tieffeldverschoben ($\delta = 66,0$ ppm; **Ph-LPPP**: $\delta = 64,5$ ppm⁷⁶).

Für die THPy-basierten Polymere sind in Abbildung 105 die entsprechenden NMR-Spektren abgebildet (Tetrachlorethan, 80 °C). Im aromatischen Bereich des Polyketons **C(O)-THPy-P'** (Mitte) ist das Signal für die Protonen der äußeren Benzolringe in den THPy-Einheiten ($\delta = 7,04$ - $6,90$ ppm) im Vergleich mit **C(O)-Py-P'** (vgl. Abb. 103) deutlich hochfeldverschoben. Die Verschiebung für die übrigen aromatischen Protonen sowie für die Protonen der Alkylketten fällt hingegen gering aus. Im aliphatischen Bereich wird ein breites Multiplett im Bereich von 2,79-2,63 ppm für die Protonen der Ethylenbrücken der THPy-Einheiten (8H) erhalten, das im Intensitätsverhältnis von 2:1 mit dem Multiplett für die Protonen der Methylengruppen (4H, $\delta = 3,84$ - $3,71$ ppm) in *alpha*-Position zum Sauerstoffatom der Alkoxyketten steht. Das Signal für die Protonen der Ethylenbrücken besteht aus mehreren überlagerten Einzelsignalen, nach der "Verleiterung" wird für **Ph-LTHPyP'** ($\delta = 3,65$ - $2,03$ ppm) ein breiter "Signalblock" mit vier überlagerten Signalen erhalten, für **Me-LTHPyP'** ($\delta = 3,11$ - $2,12$ ppm) sind die einzelnen Signale nochmals weiter aufgespalten. Es wird vermutet, dass die einzelnen Protonen eine unterschiedliche räumliche Umgebung wahrnehmen (keine chemische Äquivalenz), beispielsweise durch die Bildung verschiedener stereoisomerer Wiederholungseinheiten und die Bildung der regioisomeren Einheiten die Lage und Aufspaltung dieser Signale in den "verleiterten" Strukturen noch stärker beeinflusst. Infolge der "Verleiterung" wird im Bereich von 7,56-7,03 ppm für beide Leiterpolymere ein breites Multiplett für die aromatischen Protonen entlang des Polymerrückgrats (jeweils 4H) sowie für die Protonen in *meta*-Position zu den Alkoxyketten (jeweils 4H) erhalten. Für **Ph-LTHPyP'** überlagern in diesem Bereich ebenfalls die Signale für die Protonen der eingeführten Benzolringe, sodass sich das Integral zu 18H ergibt. Wie für das Pyren-basierte Leiterpolymer und für **Me-LPPP** wird für **Me-LTHPyP'** bei einer chemischen Verschiebung von 2,10-1,80 ppm das Signal für die Protonen der eingeführten Methylgruppen beobachtet (**Me-LPPP**: $\delta = 1,93$ ppm¹⁸). Das zugehörige Signal des Kohlenstoffatoms wird im ¹³C{H}-NMR-Spektrum (vgl. Abb. 105: unten) bei 24,6 ppm erhalten (**Me-LPPP**: $\delta = 25,8$ ppm¹⁸), das Signal für das

Brückenkohlenstoffatom ist weiter im Tieffeld gelegen ($\delta = 54,4$ ppm, **Me-LPPP**: $\delta = 54,0$ ppm^{12, 18}). Die Lage des entsprechenden Signals für **Ph-LTHPyP'** ($\delta = 64,9$ ppm) ist mit den Daten für **Ph-LPPP** ($\delta = 64,5$ ppm⁷⁶) vergleichbar.

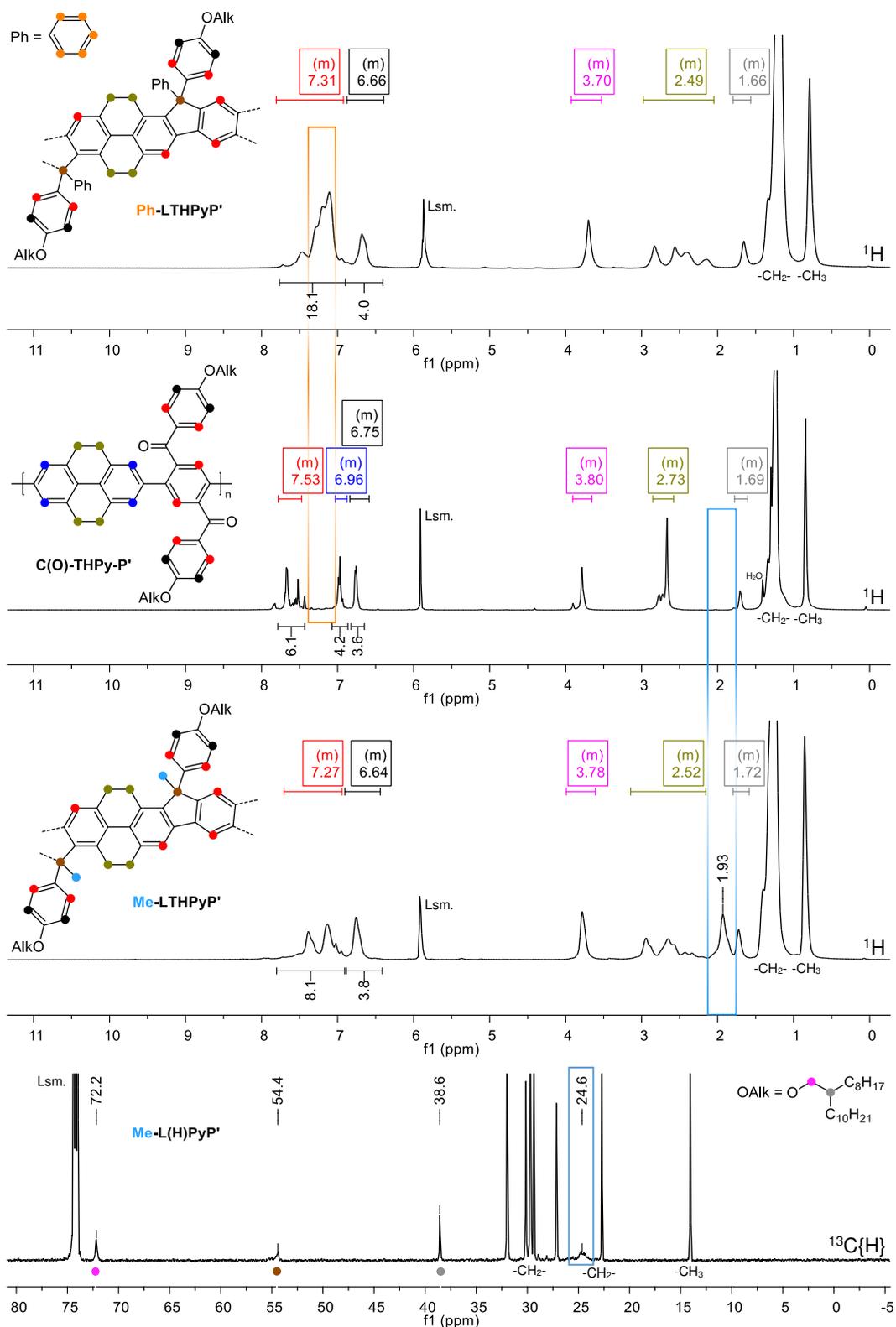


Abbildung 105 ¹H-NMR-Spektren von **C(O)-THPy-P'** (Mitte) und **Ph-LTHPyP'** (oben) sowie ¹H- und ¹³C{H}-NMR (Alkylbereich) Spektren von **Me-LTHPyP'** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄) (für die Leiterpolymere wird nur ein Ausschnitt einer regioisomeren Wiederholungseinheit gezeigt)

Im Folgenden wird die mit den polymeranlogenen Reaktionen einhergehenden Veränderungen in den optischen Spektren beschrieben und kurz diskutiert sowie auf einige weitere optoelektronische Eigenschaften eingegangen, bevor diese im nächsten Kapitel für die Pyren-basierten Polymere unter anderem im Hinblick auf die elektronische Interaktion zwischen den Pyrenylen- und den Phenylen-Einheiten im Detail besprochen werden. Tabelle 8 fasst die diskutierten Werte für die (absoluten) Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die Stokes-Verschiebungen zwischen dem langwelligsten Absorptions- und dem kurzwelligsten Emissionsmaximum (in Chloroform und im Film) für alle Pyren- und THPy-basierten Polymeren im Vergleich mit den Daten für **Me-LPPP** und **Ph-LPPP** zusammen.

Tabelle 8 Absolute Absorptions- ($\lambda_{\text{max. Abs.}}$) und Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{max. Em.}}$) sowie Stokes-Verschiebungen ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$) in Lösung (Chloroform) und im Film für die Pyren- und THPy-basierten Polymere im Vergleich mit den Daten für **Me-LPPP** und **Ph-LPPP**

	$\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] Chloroform/ Film	$\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] Chloroform/ Film $\{\lambda_{\text{exc.}}$ [nm]\}	$\Delta\lambda$ [nm] (Stokes)* Chloroform/ Film
C(O)-Py-P'	302 (353)** / 354	419/ 566 (418)** $\{350/ 350\}$	66/ 64
Me(OH)-Py-P'	350/ -	408 (388)**/ - $\{350/ -\}$	38/ -
Ph(OH)-Py-P'	350/ -	411/ - $\{350/ -\}$	61/ -
Me-LPPyP'	402 (444)**/ 364 (445)**	445/ 446 $\{400/ 385\}$	1/ 1
Ph-LPPyP'	371 (447)**/ 373 (448)**	447/ 449 $\{400/ 385\}$	<1/ 1
C(O)-THPy-P'	301 (367)**/ 298 (344)**	494/ 459 $\{350/ 350\}$	127/ 115
Me(OH)-THPy-P'	314/ -	375/ - $\{310/ -\}$	61/ -
Ph(OH)-THPy-P'	317/ -	387/ - $\{310/ -\}$	70/ -
Me-LTHPyP'	451/ 452	455/ 457 $\{415/ 415\}$	4/ 5
Ph-LTHPyP'	453/ 453	457/ 459 $\{415/ 415\}$	4/ 6
Me-LPPP***	459/ 456	463/ 460 $\{420/ 420\}$	4/ 4
Ph-LPPP⁷⁶	455/ -	459/ - $\{415/ -\}$	4/ -

* Die Stokes-Verschiebung wird aus der Differenz zwischen dem langwelligsten Absorptionsmaximum und dem kurzwelligsten Emissionsmaximum bestimmt. ** Langwelligstes Absorptions- bzw. kurzwelligstes Emissionsmaximum unterscheidet sich vom absoluten Maximum. *** Die Daten wurden anhand des von Dr. Eduard Preis zur Verfügung gestellten Materials an **Me-LPPP** bestimmt.

Abbildung 106 zeigt die normierten, optischen Spektren (in Chloroform) infolge der Reduktion der Polyketone **C(O)-Py-P'** (oben) und **C(O)-THPy-P'** (unten) mit MeLi (links) bzw. PhLi (rechts) zu den entsprechenden Polyalkoholen. Für **C(O)-Py-P'** (Abb. 106: oben, blau durchgezogene Linie) wird das langwelligste Absorptionsmaximum bei 353 nm als schmale Bande beobachtet, während der Übergang für **C(O)-THPy-P'** (Abb. 106: unten) verbreitert ist ($\lambda \approx 367$ nm) und eine geringe relative Intensität aufweist. Unterhalb von 350 nm werden für beide Polyketone weitere Übergänge gefunden. Das PL-Spektrum von **C(O)-Py-P'** (Abb. 106: oben, blau gestrichelte Linie) weist ein gut aufgelöstes Emissionsmaximum bei 419 nm mit vibronischen Seitenbanden ($\lambda = 440, 470$ nm) auf. Zusätzlich ist im Bereich von 510 nm eine sehr breite, unstrukturierte Bande zu erkennen, die im Film eine höhere Intensität aufweist als

in Lösung. Da für **C(O)-Py-P'** bei der Analyse der Molekulargewichte die Bildung von Aggregaten beobachtet wurde, könnte dies als Grund für diese rotverschobene Bande angeführt werden.⁶⁸ Auch das Auftreten von Excimer-Emissionen (wie in Pyren⁴⁴) kann als Ursache in Betracht gezogen werden. Für **C(O)-THPy-P'** (Abb. 106: unten, blau gestrichelte Linie) zeigt sich im PL-Spektrum eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 494 nm.

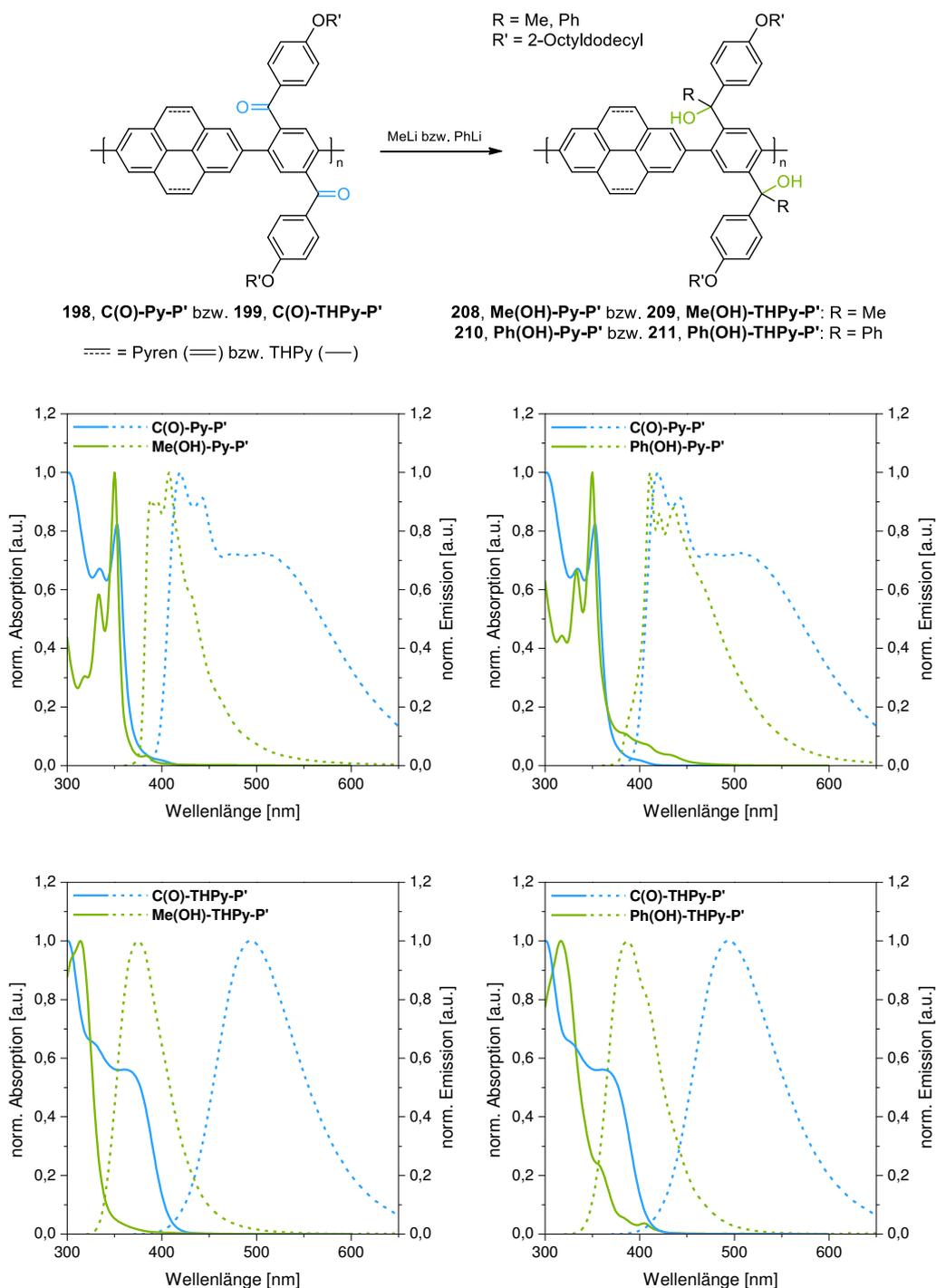


Abbildung 106 Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) der Pyren- (oben) und THPy-basierten (unten) Polyketone (blau, $\lambda_{exc.} = 350$ nm) sowie der zugehörigen Polyalkohole (grün, $\lambda_{exc.} = 350$ nm (Py) bzw. 310 nm (THPy)) nach Reduktion mit MeLi (links) bzw. PhLi (rechts)

In den optischen Spektren der Pyren-basierten Polyalkohole (Abb. 106: oben, grüne Linien) wird das absolute Absorptionsmaximum bei 350 nm mit zwei vibronischen Seitenbanden bei 330 und 318 nm beobachtet, oberhalb von 380 nm werden weitere Übergänge mit sehr geringer Intensität gefunden. Das Emissionsmaximum liegt bei 408 nm (**Me(OH)-Py-P'**) bzw. 411 nm (**Ph(OH)-Py-P'**) und ist somit im Vergleich mit dem Polyketon-Precursor leicht hypsochrom verschoben. Während für **Me(OH)-Py-P'** ein weiterer Übergang bei 388 nm sowie zwei Schultern an der rechten Flanke des Maximums ($\lambda \approx 431, 465$ nm) zu erkennen sind, zeigt das PL-Spektrum von **Ph(OH)-Py-P'** zwei Banden im Bereich von 430 nm. Zudem wird eine Schulter an der linken Flanke des Maximums ($\lambda \approx 386$ nm) und eine weitere Schulter bei 470 nm beobachtet. Die Pyren-basierten Polyalkohole zeigen keine zusätzliche, rotverschobene Emissionsbande (vgl. **C(O)-Py-P'**).

Für die THPy-basierten Polyalkohole (Abb. 106: unten, grüne Linien) verschiebt sich das Absorptionsmaximum im Vergleich mit dem Polyketon (**C(O)-THPy-P'**: $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 301$ nm) leicht bathochrom zu 314 nm (**Me(OH)-THPy-P'**) bzw. 317 nm (**Ph(OH)-THPy-P'**). Oberhalb von 360 nm werden für **Ph(OH)-THPy-P'** im Gegensatz zu **Me(OH)-THPy-P'** klarer ausgeprägte Schultern beobachtet. In den PL-Spektren resultieren für die Polyalkohole stark, um mehr als 100 nm hypsochrom verschobene Emissionsmaxima (**Me(OH)-THPy-P'**: $\lambda_{\text{max. Em.}} = 375$ nm, **Ph(OH)-THPy-P'**: $\lambda_{\text{max. Em.}} = 387$ nm). Die Emissionsbande von **Ph(OH)-THPy-P'** weist zudem eine Schulter bei 411 nm auf.

Infolge der "Verleiterung" und der damit einhergehenden Planarisierung des Polymerückgrats^{12, 16} verschieben sich die optischen Spektren und Maxima für die Leiterpolymere (schwarze Linien) im Vergleich mit den Polyalkoholen (grüne Linien) deutlich zu größeren Wellenlängen (Abb. 107). Somit wird auch für die Pyren-basierten Leiterpolymeren im Gegensatz zu den 2,7-verknüpften Oligo- und Polypyrenylenen nach Kreyenschmidt *et al.*²⁰³ eine Ausdehnung des π -Konjugationssystems²⁰⁴ aufgrund der Verbrückung der Pyrenylen- und Phenylen-Einheiten ermöglicht. Die Absorptionsspektren der **LPyP'**s zeigen im Vergleich mit den **LTHPyP'**s zusätzliche intensive Überhänge unterhalb von ca. 400 nm (sog. *p*-Banden²¹⁷), die energetisch niedriger liegenden Übergänge (sog. *a*-Banden²¹⁷) weisen geringere Intensitäten auf. Diese Beobachtungen werden im Allgemeinen für rigide, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe gemacht und anhand des Symmetrieverbots für die langwelligen Übergänge begründet (vgl. Symmetrieverbot in Pyren, Kap. 1.3.1).²¹⁷⁻²¹⁸ Das langwelligste Absorptionsmaximum liegt in Lösung bei 444 nm (**Me-LPyP'**) bzw. 447 nm (**Ph-LPyP'**), das Emissionsmaximum bei 445 nm (**Me-LPyP'**) bzw. 447 nm (**Ph-LPyP'**), sodass sich sehr geringe Stokes-

Verschiebungen von ≤ 1 nm (vgl. Vergrößerung des Spektralbereichs um 445 nm im oberen Teil von Abb. 107: Normierung des langwelligsten Absorptions- und kurzwelligsten Emissionsmaximums auf 1,0) ergeben (**LPPPs**: $\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 4$ nm, vgl. Tab. 8). In den PL Spektren der **LPyP**'s (Abb. 107: oben, schwarz gestrichelte Linien) wird beobachtet, dass das Intensitätsverhältnis zwischen dem 0-0 und dem 0-1 Übergang deutlich größer ist als für die **LPPPs** (vgl. Kap. 1.1.2: Abb. 17) und die **LTHPyP**'s (Abb. 107: unten).

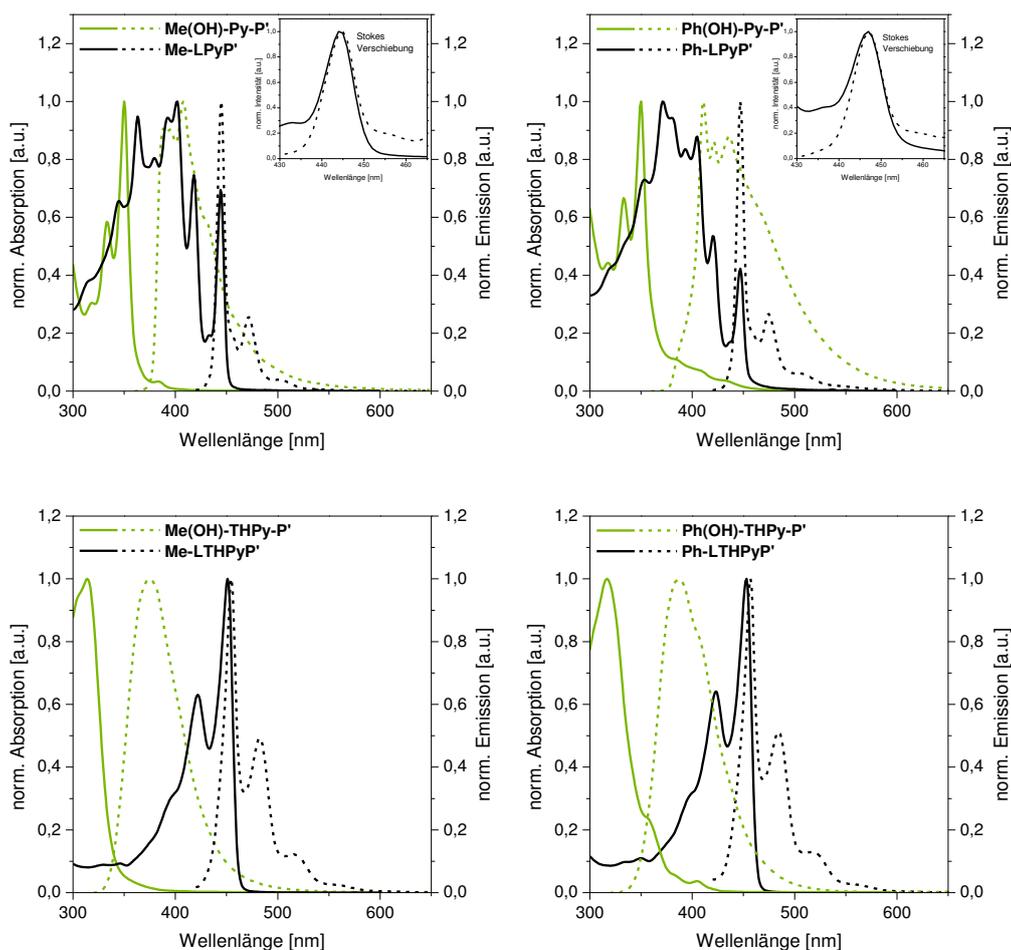
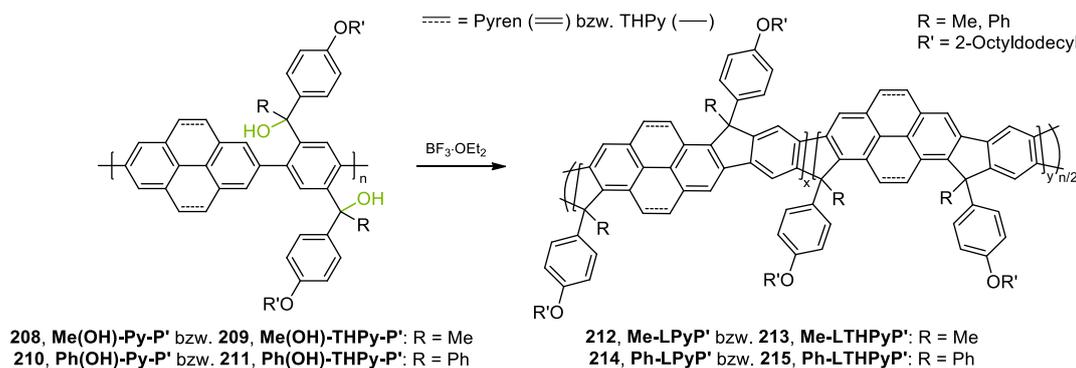


Abbildung 107 Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) der Polyalkohole (grün, $\lambda_{\text{exc.}} = 350$ nm (Py) bzw. 310 nm (THPy)) und der Leiterpolymer (schwarz, $\lambda_{\text{exc.}} = 400$ nm (Py) bzw. 415 nm (THPy)) in Chloroform nach Zyklisierung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ für die Pyren- (oben) bzw. THPy-basierten (unten) Polymere sowie Vergrößerung des Bereichs um 440 nm für die Pyren-basierten Leiterpolymere (oben) zur Verdeutlichung der geringen Stokes-Verschiebung (das langwelligste Absorptionsmaximum wurde auf eins normiert)

Im Film werden für **Me-LPyP'** und **Ph-LPyP'** zusätzliche breite Banden oberhalb von 500 nm erhalten. Eine detaillierte Analyse der optischen Eigenschaften der Pyren-basierten Materialien wird in Kapitel 1.3.6 vorgenommen.

Der strukturelle Vergleich zwischen den **LTHPyP'**s und den **LPPPs** zeigt auf, dass für die THPy-basierten Leiterpolymere formal gesehen jede zweite Methylenbrücke durch zwei unsubstituierte Ethylenbrücken ausgetauscht ist (unter Aufbau des THPy-Bausteins). Die optischen Spektren der THPy-basierten Leiterpolymere zeigen sowohl in Lösung (Abb. 108: unten, schwarze Linien) als auch im Film eine nahezu identische Form und Lage für die Maxima wie die Spektren der **LPPPs** (vgl. Kap. 1.1.2: Abb. 17). Das jeweilige Absorptionsmaximum liegt bei 451 nm (**Me-LTHPyP'**) bzw. 453 nm (**Ph-LTHPyP'**), im PL-Spektrum wird das jeweilige Emissionsmaximum bei 455 nm (**Me-LTHPyP'**) bzw. 457 nm (**Ph-LTHPyP'**) beobachtet. Die optischen Spektren sind wie die der **LPPPs**^{15, 25, 44} nahezu spiegelsymmetrisch zueinander und zeigen gut aufgelöste vibronische Übergänge mit scharfen Absorptions- und Emissionskanten. Zudem ergeben sich in Lösung geringe Stokes-Verschiebungen von ca. 4 nm, die ähnlich zu denen der **LPPPs** sind (vgl. Tab. 8).

Zur weiteren Charakterisierung der Pyren- und THPy-basierten Polymere sind in Tabelle 9 die Energien für die optischen Bandlücken (E_g^{opt}) sowie für die höchsten besetzten (E_{HOMO}) und die niedrigsten unbesetzten (E_{LUMO}) Molekülorbitale zusammengefasst. Die optischen Bandlücken wurden unter Zuhilfenahme der Absorptionsspektren der jeweiligen Polymerfilme ermittelt (vgl. Kap. 3.3), die Abschätzung der Lage der HOMOs erfolgte über Photoelektronenspektroskopie (unter Atmosphärenbedingungen). Unter Verwendung von Formel (1) wurde die Lage des jeweils zugehörigen LUMOs berechnet.¹³⁰⁻¹³¹

$$E_g^{\text{opt}}[\text{eV}] = E_{\text{LUMO}}[\text{eV}] - E_{\text{HOMO}}[\text{eV}] \Rightarrow E_{\text{LUMO}}[\text{eV}] = E_g^{\text{opt}}[\text{eV}] + E_{\text{HOMO}}[\text{eV}] \quad (1)$$

Tabelle 9 Energieniveaus der optischen Bandlücken (E_g), der höchsten besetzten Molekülorbitale (E_{HOMO}) und der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (E_{LUMO}) der Pyren- und THPy-basierten Polymere

	E_g [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
C(O)-Py-P'	3,69	-5,84	-2,15
Me-LPyP'	3,03	-5,65	-2,62
Ph-LPyP'	3,02	-5,65	-2,63
C(O)-THPy-P'	3,36	-5,80	-2,44
Me-LTHPyP'	2,99	-5,34	-2,35
Ph-LTHPyP'	2,97	-5,36	-2,39

Die Energien der optischen Bandlücken und der Grenzorbitale sind unabhängig von den eingeführten Substituenten (Me, Ph). Infolge der "Verleiterung" ergeben sich im Vergleich mit den Polyketonen für alle Leiterpolymere kleinere optische Bandlücken von ca. 3,0 eV (**LPPPs**: $E_g \approx 2,7$ eV⁴⁷). Für die **LPyP**'s liegen die HOMOs ($E_{\text{HOMO}} = -5,65$ eV) im Vergleich mit dem Precursor **C(O)-Py-P'** energetisch höher, die LUMOs liegen hingegen energetisch deutlich niedriger (**LPyP**'s: $E_{\text{LUMO}} \approx -2,6$ eV, **C(O)-Py-P'**: $E_{\text{LUMO}} = -2,15$ eV). Die Reduktion und "Verleiterung" der THPy-basierten Polyketone resultiert in einer stärkeren Anhebung des HOMOs (**LTHPyP**'s: $E_{\text{HOMO}} \approx -5,3$ eV, **C(O)-THPy-P'**: $E_{\text{HOMO}} = -5,84$ eV), die Lage der LUMOs ändert sich hingegen nur geringfügig ($E_{\text{LUMO}} \approx -2,4$ eV).

Wie bereits erwähnt, zeigen die Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymere ebenso wie die **LPPPs** im Gegensatz zu ihren offenkettigen, verdrillten Precursoren eine starke blaue Fluoreszenz in Lösung. Die Quantifizierung dieser Beobachtung erfolgte anhand der Bestimmung der PL-Quantenausbeuten sowohl in Lösung (Chloroform), als auch im Film (Tab. 10).

Tabelle 10 Photolumineszenz-Quantenausbeuten (PLQY) (in Lösung und im Film) der Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymere

	PLQY [%] Chloroform/ Film		PLQY [%] Chloroform/ Film
Me-LPyP'	55/ 5	Me-LTHPyP'	69/ 4
Ph-LPyP'	41/ 3	Ph-LTHPyP'	73/ 6

Für die Leiterpolymere wurden in Lösung Quantenausbeuten von über 70 % (**Ph-LTHPyP'**) gemessen, wobei die **LPyP**'s im Vergleich mit den **LTHPyP**'s geringere PLQYs (max. 55 % für **Me-LPyP'**) aufweisen. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Werten für das Spirobifluoren-verbrückte, Pyren-basierte Leiterpolymer von Zhu *et al.*²⁰⁶ (**193**, vgl. Kap. 1.3.2: Abb. 91), für das eine PLQY von 62 % (in Toluol) angegeben wird. Für die **LPPPs** wurden Quantenausbeuten von 80-90 % in Lösung und bis zu 40 % im Film gemessen^{19, 44, 76}. Im Vergleich dazu zeigen die **LPyP**'s und die **LTHPyP**'s im Film deutlich geringere PLQYs von maximal 6 %, wahrscheinlich in deren Neigung zur Bildung von Aggregaten bzw. Excimeren begründet (wie für Pyren-basierte Materialien bekannt^{44, 200-201}).

Um die Ursache der Fluoreszenzlöschung im Festkörper weiter zu untersuchen, wurden in Anlehnung an die Arbeit von Dong *et al.*²¹⁹ Aggregationstests durchgeführt. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse werden am Beispiel von **Me-LPyP'** vorgestellt. Im ersten Schritt wurde eine Stammlösung des Leiterpolymers (Konzentration: $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L) in

Chloroform (gutes Lösungsmittel) hergestellt. Nacheinander wurden insgesamt zehn Proben vorbereitet und direkt vermessen, indem jeweils 300 μL Stammlösung und anschließend die benötigten Mengen an Chloroform (90 % bis 0 %) und Methanol (schlechtes Lösungsmittel, 0 % bis 90 %) – bis zu einem Gesamtvolumen von 2,7 mL – hinzugegeben wurden. Abbildung 108 zeigt die Emissionsspektren (Einheit der Intensität in cps – *counts per second*) sowie die für das Auge sichtbare Fluoreszenz der Probelösungen unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$) für die verschiedenen Lösungsmittelgemische. Anhand der gezeigten Spektren ist zu erkennen, dass die Intensität der Fluoreszenz mit Zunahme der Konzentration an Methanol stetig abnimmt. Bei einem Anteil von 40 % an Methanol (violette Linie) fällt die Intensität auf die Hälfte ab. Für einen Anteil an 90 % Methanol (rote Linie) wird die geringste Intensität beobachtet. Die Ergebnisse lassen sich anhand des sogenannten ACQ-Effekts (*aggregation caused quenching*) erklären, bei dem es aufgrund von Aggregatbildung durch die Zugabe eines schlechten Lösungsmittels (hier: Methanol) zur Abnahme der Fluoreszenzintensität bzw. zur Fluoreszenzlöschung kommt.²²⁰ Dies korreliert mit den geringen PLQYs im Film. Zudem zeigen auch Pyren-basierte Monomere aufgrund von starken intermolekularen π - π -Wechselwirkungen Fluoreszenzlöschung im Festkörper.¹⁷²

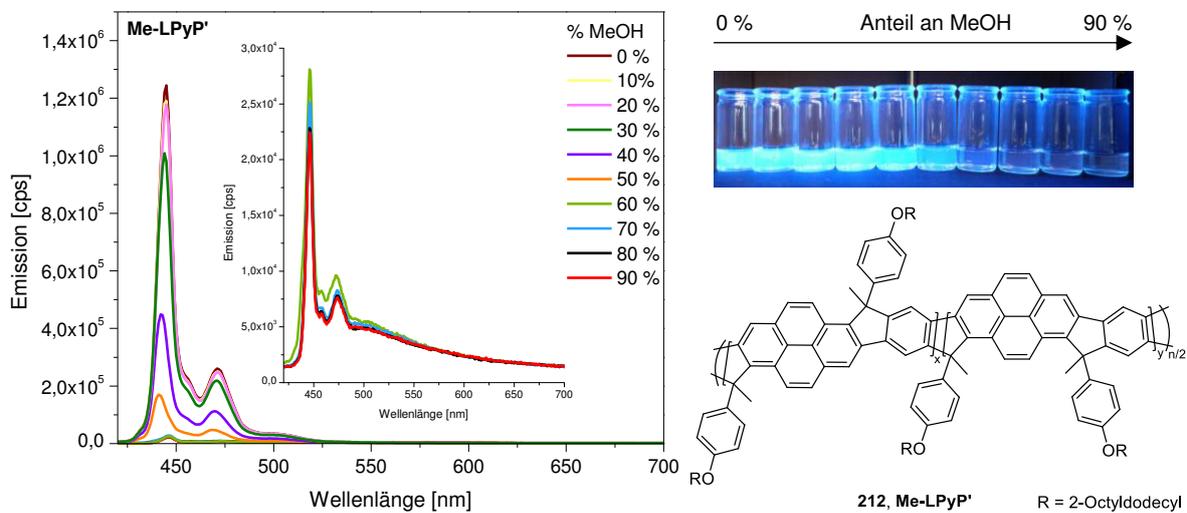


Abbildung 108 Veränderung der Emissionsspektren (links) von **Me-LPyP'** ($c = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, $\lambda_{\text{exc.}} = 400 \text{ nm}$) bei Erhöhung des Methanol-Anteils in Methanol-Chloroform Mischungen; der ACQ-Effekt ist auch unter der UV-Lampe sichtbar (rechts, $\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$)

1.3.6 Analyse der optoelektronischen Eigenschaften der Pyren-basierten Materialien im Vergleich zu denen von LPPP

In Kooperation mit Prof. Dr. Anna Köhler, Prof. Dr. Heinz Bässler und Dr. Alexander Rudnick vom Lehrstuhl Experimentalphysik II bzw. vom Institut für Makromolekülforschung der Universität Bayreuth wurden die optoelektronischen Eigenschaften der Pyren-basierten Materialien näher untersucht.[§] Dazu wurden neben der Aufnahme von Absorptionsspektren auch *steady-state*-Messungen (Gleichgewichts-Fluoreszenz) sowie zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente sowohl in Lösung als auch im Film durchgeführt. Für die spektroskopischen Untersuchungen der Leiterpolymere in Lösung wurden Konzentrationen von 0,002 mg/mL, 0,02 mg/mL, 0,2 mg/mL sowie 2 mg/mL in Chlorbenzol (CB) und Küvetten mit einer optischen Weglänge von 1 cm verwendet. Polymerfilme auf Quarzglas wurden aus Lösungen mit einer Konzentration von 30 mg/mL (in CB) mittels des *spin-coating*-Verfahrens hergestellt. Für die Messungen wurden die Küvetten bzw. Filme in einem Kryostaten (zur Temperaturregelung) unter Helium als Schutzgas gehalten. Tabelle 11 fasst die verwendeten Geräte und Parameter zusammen, in Abbildung 109 sind zur Übersicht die Strukturen der analysierten, Pyren-basierten Verbindungen im Vergleich mit der Strukturen von **LPPP** dargestellt.

Tabelle 11 Zusammenfassung der verwendeten Mess-/Analysegeräte und Anregungsquellen (Laser) für die Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften der Pyren-basierten Materialien

	Mess-/Analysegeräte	Anregung (Laser)
Absorption	Varian Cary 5000 UV/Vis-Spektrometer	-
steady-state PL	Andor iDus 420 CCD-Kamera gekoppelt mit einem Oriel MS257 Spektrograph	Diodenlaser: $\lambda_{exc.} = 375$ nm
TCSPC*	PicoHarp 300 Setup von PicoQuant	Diodenlaser: $\lambda_{exc.} = 375$ nm, zeitl. Puls: 400 ps, Frequenz und Zeitbasen einstellbar
zeitaufgelöste PL (ps Bereich)	SC-10 Streak-Kamera von Optronics (Auflösung: 2 ps)	Chameleon Ti:Saphir-Laser von Coherent: Puls: 150 fs mit einstellbaren Wellenlängen
zeitaufgelöst PL (ns Bereich)	iCCD-Kamera Andor iStar 720	Nd:YAG Laser: $\lambda_{exc.} = 375$ nm, zeitl. Puls: 6-7 ns, Grundfrequenz: 20 Hz

* *time correlated single photon counting* (zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern)

[§] Alle im Folgenden angeführten Messungen wurden von Dr. Alexander Rudnick durchgeführt, mit Ausnahme der Aufnahme der Spektren von **C(O)-Py-P'**, **Me(OH)-Py-P'** sowie **Ph(OH)-Py-P'**. Die gezeigten Abbildungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt und an das Format und den Inhalt dieser Arbeit angepasst. Die Diskussion der Spektren erfolgt unter Verwendung der entsprechenden Energien (in eV), jedoch ist in den jeweiligen Spektren eine zusätzliche Achse unter Angabe der entsprechenden Wellenlängen angefügt.

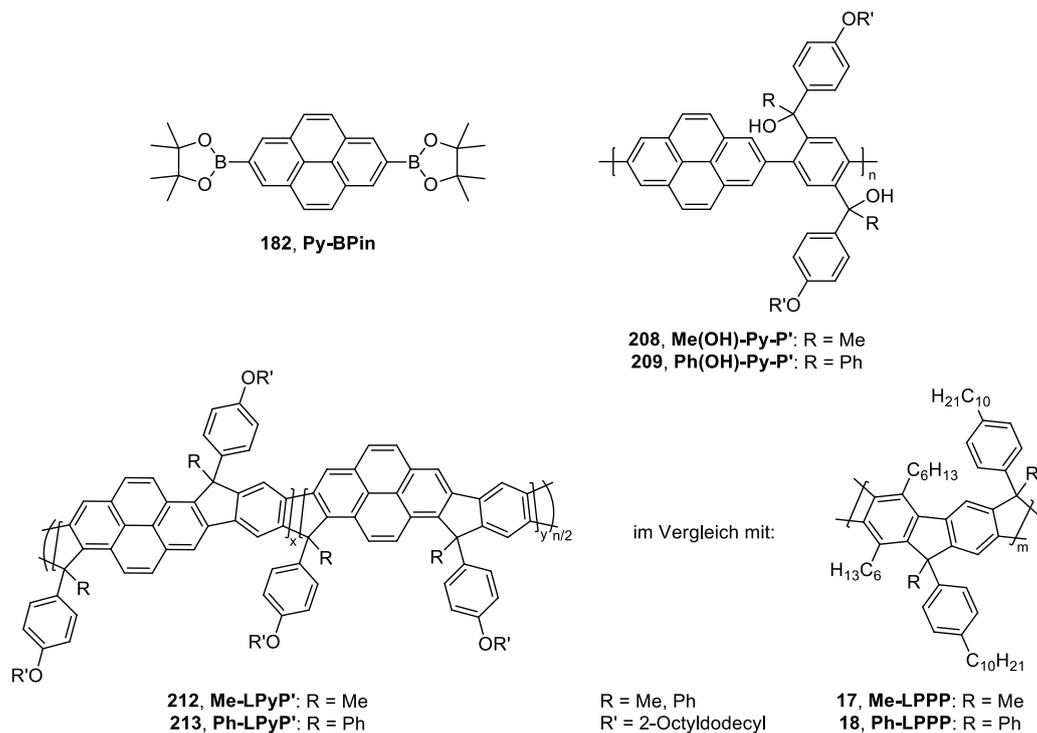


Abbildung 109 Strukturen der untersuchten Materialien

Abbildung 110 zeigt die Absorptions- (links) und *steady-state*-Emissionsspektren (rechts) der Polyalkohole **Me(OH)-Py-P'** und **Ph(OH)-Py-P'** im Vergleich mit dem Monomer **Py-BPin** (oben) sowie der Leiterpolymere **Me-LPyP'** und **Ph-LPyP'** im Vergleich mit **Me-LPPP** in CB (Mitte) sowie im Film (unten). Der Vergleich des Monomerspektrums (Abb. 110: oben links, in CB, grüne durchgezogene Linie) mit reinem Pyren (vgl. Kap. 1.3.1: Abb. 87) zeigt, dass das Absorptionsspektrum nur leicht bathochrom verschoben ist und $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang (3,1 eV) ebenfalls eine sehr geringe Intensität aufweist. Bei Vergrößerung des entsprechenden Bereichs sind die vibronischen Banden zu erkennen, deren Intensität mit zunehmender Energie abnimmt. Bei Pyren selbst wird das gegensätzliche Verhalten für den Symmetrie-verbotenen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang beobachtet (vgl. Kap. 1.3.1). Das Absorptionsmaximum von **Py-BPin** ($S_2 \leftarrow S_0$ 0-0), gefolgt von vibronischen Seitenbanden, liegt bei 3,65 eV. Im PL-Spektrum (Abb. 110: oben rechts) wird der $S_1 \rightarrow S_0$ 0-0 Übergang bei 3,09 eV beobachtet und das Emissionsspektrum ist spiegelbildlich zur Absorption (vgl. Vergrößerung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs, Abb. 110: oben links).

Die Absorptionsspektren der nicht planaren Polyalkohole **Me(OH)-Py-P'** und **Ph(OH)-Py-P'** (Abb. 110: Mitte links, in CB, schwarz und rot gestrichelte Linien) ähneln dem Monomerspektrum, jedoch ist der $S_2 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang um 0,11 eV zu geringeren Energien verschoben. Im PL-Spektrum (Abb. 110: Mitte rechts, in CB) werden für die beiden Polyalkohole untereinander verschiedene, stark verbreiterte und komplexe Spektren erhalten,

deren Übergänge nicht eindeutig zuzuordnen sind. Infolge der Verbrückung der Pyrenylen- und Phenylen-Einheiten und damit einhergehenden Planarisierung des Systems wird eine Delokalisierung der π -Elektronen ermöglicht, während die Elektronen in den Polyalkoholen stärker in den Pyrenylen-Einheiten lokalisiert sein sollten (Ähnlichkeit der Absorptionsspektren zum Monomer). Dies wird durch die stark bathochrome Verschiebung sowohl in der Absorption (um ca. 0,3 eV) als auch der Emission (um ca. 0,4 eV) belegt. Zudem kann beobachtet werden, dass der energetisch am niedrigsten liegende $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang (2,78-2,79 eV) an Intensität gewinnt und somit das Übergangsverbot gelockert wird. Er liegt um 0,35 eV niedriger als in **Py-BPin**. Im Vergleich mit **Me-LPPP** (Abb. 110: Mitte links, blaue durchgezogene Linie) ergibt sich für den $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang eine ähnliche Lage (**Me-LPPP**: 2,72 eV²²¹), sodass der Grad der Delokalisierung grob betrachtet vergleichbar ist. Im Gegensatz dazu ist der molare, dekadische Extinktionskoeffizient und damit die Oszillatorstärke (Übergangswahrscheinlichkeit) für die Pyren-haltigen Leiterpolymere ($\epsilon = 500 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) deutlich geringer (um den Faktor 60, **Me-LPPP**: $\epsilon = 3 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ ²²¹).

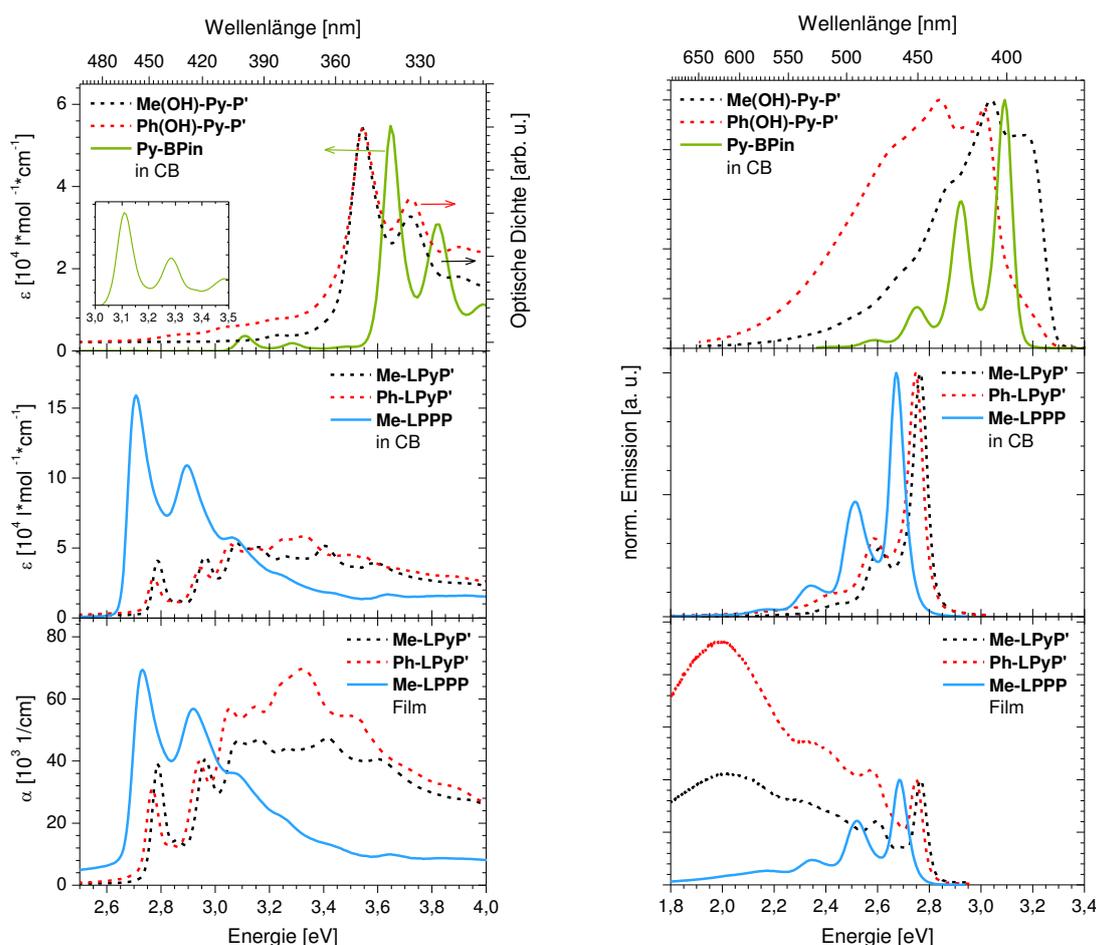


Abbildung 110 Absorptionsspektren (links) und normierte steady-state Emissionsspektren (rechts) von **Me(OH)-Py-P'**, **Ph(OH)-Py-P'** und **Py-BPin** in Lösung (CB) (oben) sowie von **Me-LPyP'**, **Ph-LPyP'** und **Me-LPPP** in Lösung (CB, Mitte) und im Film (unten) (Konzentrationen der Lösungen: **Py-BPin**: 0,01 mg/mL; **Me-LPyP'**, **Ph-LPyP'** und **Me-LPPP**: 0,02 mg/mL; **Me(OH)-Py-P'** und **Ph(OH)-Py-P'** wurden ohne definierte Konzentration vermessen)

Der bathochrom verschobene $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang spiegelt die elektronische Wechselwirkung zwischen den Pyrenylen- und den Phenylen-Einheiten im Rückgrat der Leiterpolymere wider. Für die **LPyP**'s werden in der Absorption im Gegensatz zu **Me-LPPP** oberhalb dieses Übergangs weitere Banden mit hoher Intensität beobachtet (Abb. 110: Mitte links). Der Absorptionsbande um 2,78-2,79 eV können dabei die vibronischen Seitenbanden um 2,96 und 3,14 eV zugeordnet werden, da sie sich um die typische effektive Schwingungsfrequenz von 0,18 eV²²² unterscheiden. Wie für den $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang beschrieben, ist auch der $S_2 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang für die **LPyP**'s (3,3 eV) im Vergleich mit **Py-BPin** (3,65 eV) um 0,35 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Die entsprechenden Schwingungsobertöne zeigen sich bei 3,48 und 3,66 eV. Um 3,05 und 3,23 eV werden in den Absorptionsspektren weitere Übergänge beobachtet, bei denen es sich nicht um vibronische Obertöne des ersten angeregten Zustandes handeln kann. Im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von **Py-BPin** ist zu erkennen, dass die Lage dieser beiden Banden ähnlich zu den Banden des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs des Monomers ist (vgl. Vergrößerung, Abb. 110: oben links). Daher wird vermutet, dass es sich bei der Bande bei ca. 3,05 eV (0-0) um einen Übergang handelt, der an lokalisierte Pyrenylen-Einheiten gebunden ist und nicht durch elektronische Wechselwirkung mit Phenylen-Einheiten zustande kommt. Der entsprechende Schwingungsoberton (0-1) um 3,23 eV liegt dabei um 0,18 eV höher als der 0-0 Übergang. Für die Absorptionsspektren der Polymerfilme (Abb. 110: unten links unten) ist festzuhalten, dass das Intensitätsverhältnis zwischen dem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang und den energetisch niedriger liegenden Banden vergrößert ist, jedoch sonst keine markanten Änderungen zu beobachten sind.

Die PL Spektren der **LPyP**'s weisen eine nahezu identische Form im Vergleich mit dem Emissionsspektrum von **Me-LPPP** auf (Abb. 110: Mitte rechts). Dabei ist das Intensitätsverhältnis zwischen dem 0-0 und dem 0-1 Übergang für die **LPyP**'s deutlich größer als für **Me-LPPP**. Dies kann als weiterer Hinweis auf die effiziente Delokalisierung der π -Elektronen (entlang des Polymerrückgrats) im angeregten Zustand gesehen werden. Die Emissionsmaxima der **LPyP**'s (2,75-2,77 eV) liegen im Vergleich mit **Me-LPPP** um ca. 0,1 eV energetisch höher. Neben den vibronischen Seitenbanden des $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang sind im Gegensatz zu den Absorptionsspektren keine weiteren Übergänge zu beobachten. Für die **LPyP**'s (vgl. Abb. 110: unten rechts) ist die Lage des $S_1 \rightarrow S_0$ 0-0 Übergangs im Film identisch zu der in Lösung, jedoch wird eine sehr breite, unstrukturierte Bande um 2,0 eV erhalten, die – wie für Pyren und seine Derivate bekannt^{44, 200-201} – ein Hinweis auf die Bildung von Excimeren ist.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Abhängigkeit der PL (*steady-state*) von Temperatur und Konzentration untersucht (Abb. 111). Da sich **Me-LPyP'** und **Ph-LPyP'** in ihren Eigenschaften ähneln, werden nur die Ergebnisse für das Methyl-substituierte Leiterpolymer diskutiert.

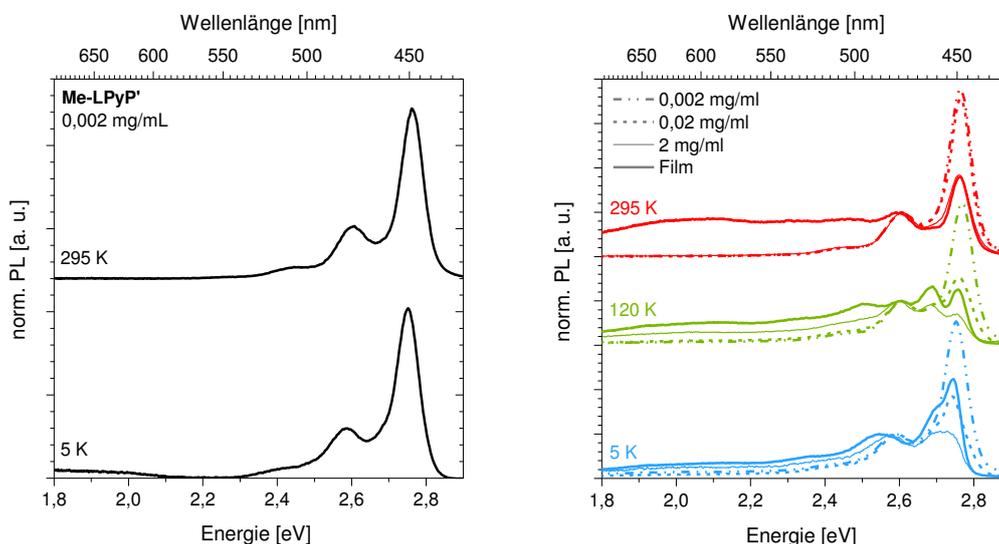


Abbildung 111 Normierte Steady-State Emissionsspektren von **Me-LPyP'** (Konzentration: 0,002 mg/mL in CB) bei 295 K und 5 K (links) sowie bei Absenkung der Temperatur (295 K, 120 K, 5 K) für unterschiedliche Konzentrationen (0,002 mg/mL, 0,02 mg/mL, 2 mg/mL in CB) sowie im Film (rechts)

Abbildung 111 (links) zeigt die PL Spektren von **Me-LPyP'** in Lösung (CB, 0,002 mg/mL) bei 295 K (oben) und im Lösungsmittel-Glas bei 5 K (unten). Die Spektren unterscheiden sich nur minimal voneinander, es ist kein Hinweis auf Bildung von Aggregaten durch Absenkung der Temperatur zu erkennen. Im rechten Teil von Abbildung 111 ist gezeigt, wie sich die Spektren mit Abnahme der Temperatur und Erhöhung der Konzentration ändern. Dabei sind die Spektren auf den $S_1 \rightarrow S_0$ 0-1 Übergang normiert. Die Spektren verschieben sich mit zunehmender Konzentration leicht bathochrom und das Intensitätsverhältnis zwischen dem 0-0 und dem 0-1 Übergang nimmt stetig ab. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung von (schwach interagierenden) H-Aggregaten, bei denen stäbchenförmige, benachbarte Chromophore in einer *side-by-side* Anordnung vorliegen. Charakteristisch ist, dass – wie hier gezeigt – bei zunehmender Kupplung zwischen den Molekülen die Intensität des $S_1 \rightarrow S_0$ 0-0 Übergangs abnimmt und der $S_1 \rightarrow S_0$ 0-1 Übergang dominiert. Dieser Effekt ist umso größer, je höher die Konzentration ist.²²²⁻²²⁴ Als Beispiel kann hier auch die Arbeit von Haedler *et al.*²²⁵ genannt werden, die ähnliche Beobachtungen für 3-substituierte Pyren-Derivate gemacht haben. Weiterhin zeigt sich, dass sowohl bei einer Temperatur von 120 K als auch von 5 K eine zusätzliche Schulter bzw. Bande bei erhöhter Konzentration bzw. im Film um 2,7 eV auftritt, die auf eine weitere Spezies im System (wie Dimere oder Aggregate) hindeutet.²²² In Bezug auf die Bande um

2,0 eV ist festzuhalten, dass diese nur bei höherer Konzentration (2 mg/mL) bzw. im Film und bei 120 K bzw. 5 K eindeutig zu beobachten ist. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass es sich bei diesem Übergang um die Emission von Excimeren handeln sollte. Bei niedrigen Temperaturen ist die Möglichkeit der Reorganisation "ausgefroren", sodass die Diffusionsgesteuerte Bildung der Excimere nach Anregung gehemmt ist.²²⁵

Abbildung 112 zeigt abschließend, welchen Einfluss die Bildung der Excimere auf die Emissionsspektren von **Me-LPyP'** (links) bzw. **Ph-LPyP'** (rechts) hat. Die Spektren sind jeweils auf den 0-0 Übergang normiert und die blaue, durchgezogene Linie gibt den Unterschied zwischen den Spektren in Lösung (CB, 0,2 mg/mL, schwarz gestrichelte Linien) und im Film (rot gestrichelte Linien) bei 295 K an. Der Beitrag der Excimer-Emission ist für **Ph-LPyP'** ca. doppelt so hoch ist wie für **Me-LPyP'**.

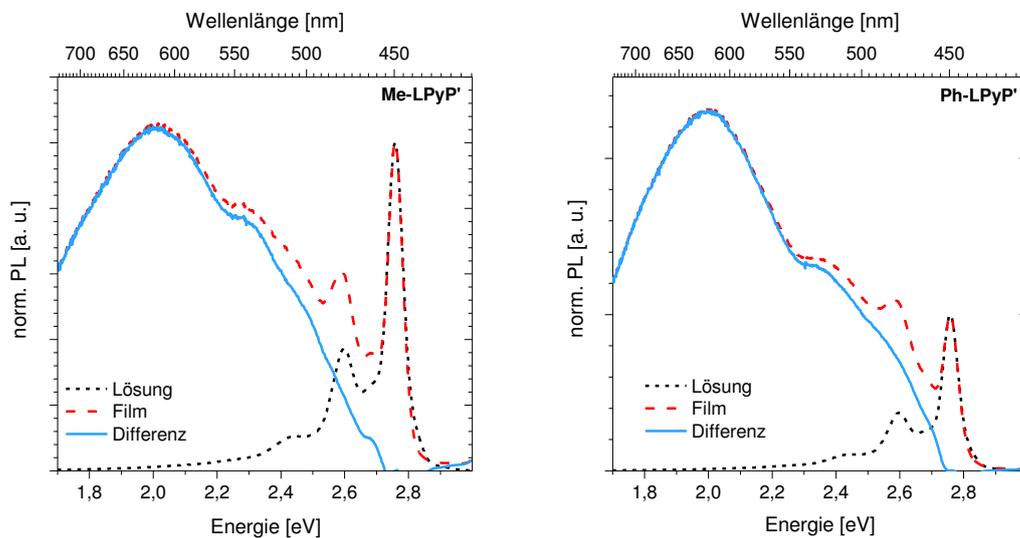


Abbildung 112 Steady-State Emissionsspektren bei 295 K von **Me-LPyP'** (links) und **Ph-LPyP'** (rechts) in Lösung (Konzentration: 0,2 mg/mL in CB, schwarze Linien) und im Film (rote Linien) sowie die entsprechende Differenz der beiden Spektren (blaue Linien)

Weiterhin wurde untersucht, in wie weit sich zeitabhängig Änderungen in den PL Spektren der **LPyP'**s ergeben. Zunächst werden die Spektren von **Me-LPyP'** in Lösung bzw. im Lösungsmittel-Glas (CB, 2 mg/mL) bei 5 K betrachtet (Abb. 113: links). Als Referenz ist das Emissionsspektrum von **Me-LPyP'** bei 295 K und einer Konzentration von 0,002 mg/mL gezeigt (schwarze Linie). Im ersten Experiment (grüne Linien) wurde die zeitliche Entwicklung der Spektren unter Zuhilfenahme einer Streak-Kamera im ps-Bereich untersucht. Ohne zeitliche Verzögerung (Verzögerungszeit 0 ps, hellgrüne Linie) ist zu erkennen, dass die Linienbreite geringer und die Intensität des 0-1 Übergangs um den Faktor zwei größer ist als im Referenzspektrum. Zudem wird ein zusätzlicher vibronischer Übergang um 2,7 eV beobachtet,

der auch schon bei den *steady-state*-Messungen bei erhöhter Konzentration sowie im Film bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 111). Das Spektrum, das nach 719 ps aufgenommen wurde, zeigt eine geringe bathochrome Verschiebung der Emissionsbande. Werden die Spektren mit einem zeitlichen Verlauf im ns-Bereich (iCCD-Kamera) aufgezeichnet (blaue Linien), dominiert der 0-1 Übergang schon zu Beginn der Messung (0 ns, hellblaue Linie). Nach einer zeitlichen Verzögerung von 25 ns ist der 0-0 Übergang nur noch als Schulter des vibronischen Übergangs um 2,7 eV zu erkennen. Nach 50 ns kann eine weitere Bande um 2,0 eV (Excimer-Spezies) beobachtet werden, zudem verschiebt sich das Emissionsspektrum weiter bathochrom zu geringeren Energien als Indiz für eine Migration des angeregten Zustandes zu Orten geringster Energie. Gleichzeitig nimmt das Intensitätsverhältnis zwischen dem 0-0 und dem 0-1 Übergang stetig ab. Dieser Trend ist auch in der weiteren zeitlichen Entwicklung im Bereich von 50 ns bis 130 ns zu beobachten (Abb. 113: oben rechts, Normierung auf den Übergang bei ca. 2,7 eV).

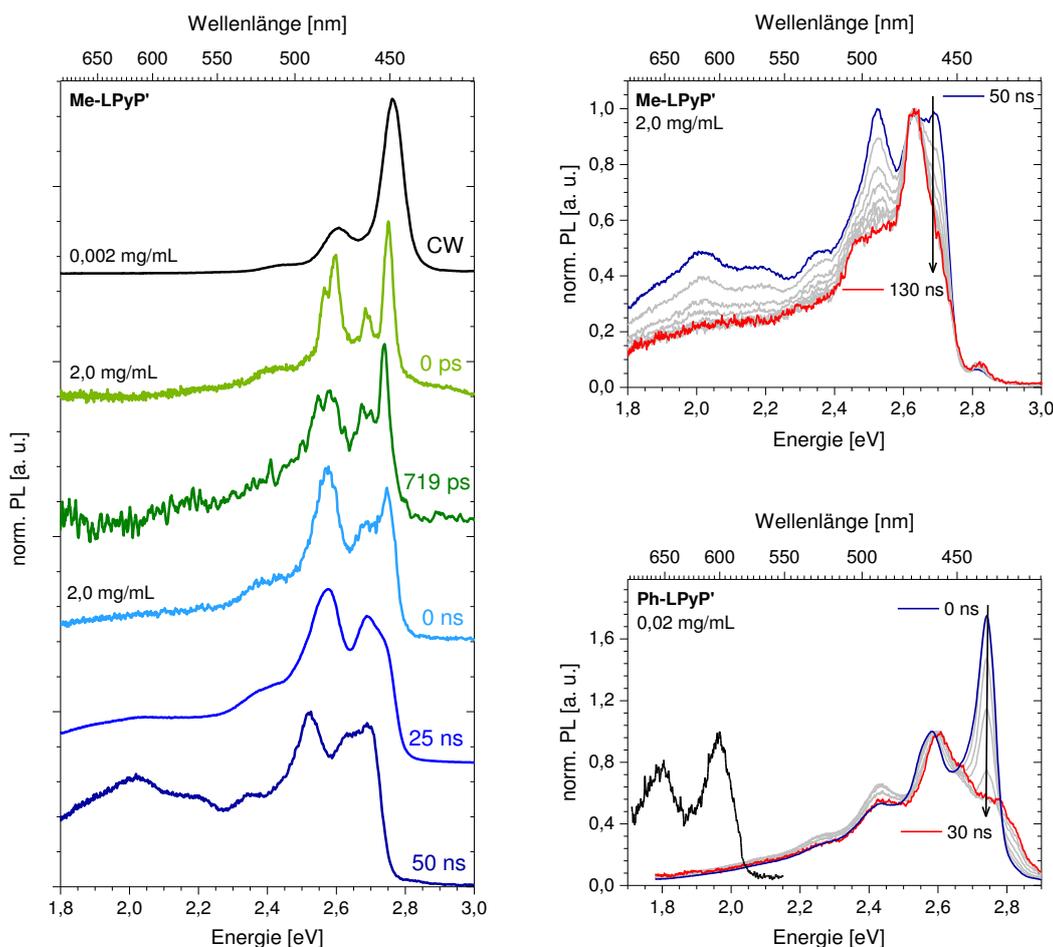


Abbildung 113 Links: Zeitaufgelöste, normierte Emissionsspektren von **Me-LPyP'** (Konzentration: 2 mg/mL in CB) gemessen bei 5 K und integriert über 10 ps (bei $\Delta t = 0$ und 719 ps, grüne Linien) sowie 5 ns (bei $\Delta t = 0$, 25 und 50 ns, blaue Linien) im Vergleich mit dem *steady-state* Spektrum bei 295 K (schwarze Linie, Konzentration: 0,002 mg/mL in CB, CW = continuous wave); rechts: zeitliche Entwicklung der Emissionsspektren von **Me-LPyP'** bei 5 K zwischen 50 ns und 130 ns (oben, Konzentration: 2 mg/mL in CB) sowie von **Ph-LPyP'** bei 5 K zwischen 0 ns und 30 ns (unten, Konzentration: 0,02 mg/mL in CB, inklusive des Phosphoreszenzspektrums: aufgenommen 35 ms nach Anregung mit einer Integrationszeit von 10 ms)

Im rechten unteren Teil von Abbildung 113 ist die zeitliche Entwicklung der PL für **Ph-LPyP'** im Bereich von 0 ns bis 30 ns gezeigt. Bei Normierung auf den 0-1 Übergang bei 2,6 eV ist der beschriebene Trend der Abnahme der Intensität des 0-0 Übergangs ebenfalls sehr deutlich zu erkennen, während sich die Intensität des 0-2 Übergangs nur minimal verringert. Im Vergleich mit den Ergebnissen von **Me-LPyP'** ist zudem anzumerken, dass der zusätzliche vibronische Übergang um 2,7 eV, der für **Me-LPyP'** bei einer Konzentration von 2,0 mg/mL sowie im Film beobachtet wird, sowie die Bande um 2,0 eV für **Ph-LPyP'** nicht auftreten. Dies kann anhand der geringeren Konzentration der untersuchten Lösung (0,02 mg/mL in CB) begründet werden. Wie in der Einleitung (Kap. 1.1.2) bereits kurz erwähnt, zeigen Phenyl-substituierte **LPPPs** aufgrund von kovalent gebundenen Palladium-Spezies eine zeitverzögerte Lumineszenz (Phosphoreszenz). Diese kann auch für **Ph-LPyP'** 35 ms nach Anregung bei einem Messfenster von 10 ms durch eine energetisch niedrig liegenden Bande bei 1,97 eV (Abb. 113: unten rechts, schwarze Linie) mit einer vibronischen Seitenbande um 1,8 eV beobachtet werden (**Ph-LPPP**: 0-0 Übergang um 2,05 eV).⁷⁵

Die Abnahme des Intensitätsverhältnisses zwischen dem 0-0 und dem 0-1 Übergang sowie die zusätzliche Bande um 2,7 eV und die Detektion von Fluoreszenz nach einer Verzögerungszeit von über 100 ns (für **Me-LPyP'**) weisen darauf hin, dass in dem untersuchten System mehrere Spezies mit unterschiedlichen PL-Lebensdauern (τ) vorliegen, sodass diese konzentrationsabhängig ermittelt wurden. Abbildung 114 zeigt die zugehörigen monoexponentiellen Zerfallskurven für **Me-LPyP'** bei einer Konzentration von 0,2 mg/mL (CB, schwarze Linie) sowie von 0,002 mg/mL (CB, rote Linie) mit den zugehörigen PL-Lebensdauern. Für eine Konzentration von 0,2 mg/mL ergibt sich eine PL-Lebensdauer von 4,3 ns, bei Verringerung der Konzentration (0,002 mg/mL) nimmt auch die PL-Lebensdauer ab ($\tau = 2,4$ ns).

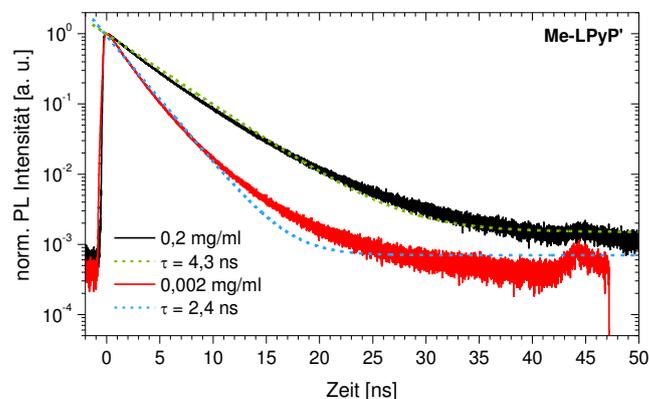


Abbildung 114 PL-Lebensdauern für **Me-LPyP'** bei einer Konzentration von 0,2 mg/mL (schwarze Linie) und 0,002 mg/mL (rote Linie) inklusive des jeweils entsprechenden monoexponentialen Fits (gestrichelte Linien)

Ph-LPyP' weist bei einer "mittleren" Konzentration von 0,02 mg/mL (CB) eine PL-Lebensdauer von 3,0 ns auf. Somit ist festzuhalten, dass die PL-Lebensdauer der **LPyP'**s mit steigender Konzentration zunimmt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass langlebige Spezies wie Dimere oder Aggregate bei erhöhter Konzentration einen Einfluss auf die Lebensdauer haben. Die PL-Lebensdauer von 2,4 ns bei starker Verdünnung (keine Aggregation) wird damit im Umkehrschluss der intrinsischen PL-Lebensdauer des ersten angeregten Zustands zugeschrieben. Sie ist um ca. eine Größenordnung größer als für **Me-LPPP**.²²⁶ Reines Pyren dagegen zeigt im Vergleich wesentlich längere Fluoreszenzlebensdauern ($\tau \approx 350$ ns).^{187, 197}

Neben den zeitabhängigen Messungen in Lösung (vgl. Abb. 113) wurden für **Me-LPyP'** (und **Ph-LPyP'**) auch die entsprechenden Analysen im Film durchgeführt (Abb. 115). Da kein Unterschied bei Änderung der Temperatur festgestellt werden konnte, werden hier nur die Ergebnisse für eine Messtemperatur von 5 K gezeigt. Zudem ist anzumerken, dass bei Verwendung der Streak-Kamera Emissionen mit geringer Oszillatorstärke nicht beobachtet werden können. Abbildung 115 (oben) zeigt den zeitlichen Verlauf der PL für **Me-LPyP'** im Bereich von 0 ps bis 1400 ps (Normierung auf den 0-0 Übergang).

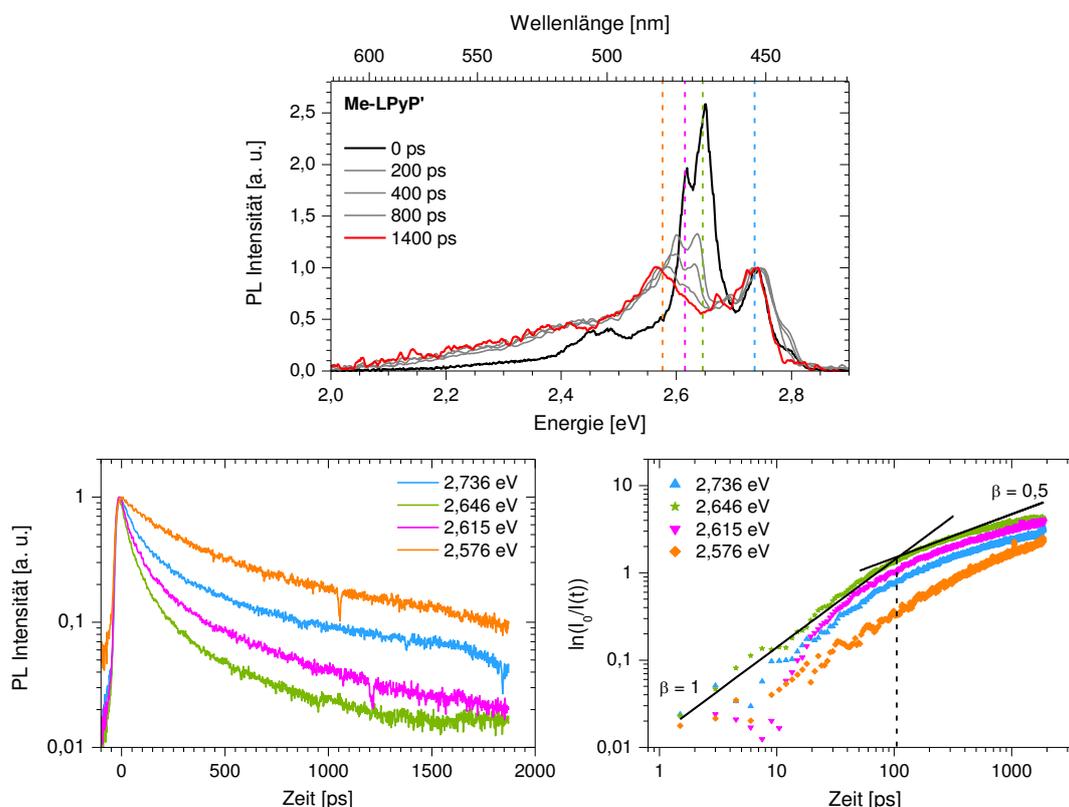


Abbildung 115 Zeitaufgelöste, normierte Emissionsspektren von **Me-LPyP'** im Film bei 5 K (oben) mit der zugehörigen semi-logarithmischen graphischen Darstellung des Zerfalls (unten links) und graphische Auswertung des KWW Formalismus (unten rechts) für unterschiedliche Energien

Dominant ist die Bande bei 2,65 eV (bei 0 ps), die im Vergleich mit dem *steady-state*-Fluoreszenzspektrum dem $S_1 \rightarrow S_0$ 0-1 Übergang zugeordnet werden kann. Die Lage des entsprechenden 0-0 Übergangs ist aufgrund von Reabsorptionseffekten²²⁷ im Film leicht zu niedrigeren Energien verschoben und weist zusätzlich eine geringe Intensität auf. Bei Zunahme der Verzögerungszeit ist zu beobachten, dass sich das PL-Spektrum bathochrom verschiebt (bei $\Delta t = 400$ ps um ca. 10 meV) und die Intensität des 0-1 Übergangs stetig abnimmt. Wie die zugehörigen PL-Abklingkurven (Abb. 115: unten links) zeigen, weist der 0-1 Übergang bei 2,65 eV den schnellsten Zerfall auf (grüne Kurve). Unterhalb des 0-1 Übergangs wird der Zerfall (geringere Detektionsenergie) langsamer. Für **Ph-LPyP'** konnte bereits nach 100 ps nur noch eine breite, unstrukturierte Bande um 2,5 eV beobachtet werden, die durch "Defektstellen" im Film begründet wird und bei den Messungen im Vergleich mit **Me-LPyP'** einen größeren Einfluss zeigen (wie auch für die Excimer-Emission in Abb. 112 gezeigt).

Zur weiteren Analyse der Messergebnisse im Film wurde der Kohlrausch-Williams-Watts-Formalismus²²⁸ (KWW, gestreckte Exponentialfunktionen) herangezogen, um die Existenz unterschiedlicher Spezies zu belegen und die Art des Energietransfers zwischen den Spezies zu bestimmen. Der zugrundeliegende Zerfall (Abklingen der Fluoreszenz, Gl. (5)) wird dabei über eine mono- und eine nicht-monoexponentielle, dispersive Komponente beschrieben (I = Intensität, t = Zeit, I_0 = Intensität direkt nach der Anregung ($t = 0$)).

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_1} + \left(\frac{t}{\tau_2}\right)^\beta\right)} \quad (5)$$

τ_1 ist die Lebensdauer, die über die exponentielle Zerfallsfunktion bestimmt wird und τ_2 die mittlere Lebensdauer der dispersiven Komponente. Die experimentelle Bestimmung der PL-Lebensdauern basiert auf dem Zusammenhang, dass zum Zeitpunkt $t = \tau$ die Intensität der Emission auf einen Wert von $1/e$ abgefallen ist (ausgehend vom Maximum). β ist ein Parameter, der die Streuung bzw. Verbreiterung beschreibt. Für $\beta = 1$ liegt ein monoexponentieller Zerfall vor, für $\beta < 1$ ist die Exponentialfunktion gestreckt. Wird, wie in Abbildung 117 (unten rechts) gezeigt, $\ln(I_0/I(t))$ (doppelt logarithmische Skala) gegen die Zeit aufgetragen, kann über lineare Regression die Steigung der Graphen (schwarze Linien) und damit β bestimmt werden. Bis ca. 100 ps erfolgt ein monoexponentieller Zerfall ($\beta = 1$), oberhalb ist der Zerfall langsamer und für die Steigung wird ein Wert von $\beta = 0,5$ erhalten. Dies ist charakteristisch für Systeme, in denen Energieübertragungen nach Förster zu anderen chromophoren Stellen erfolgen.²²⁹

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die "Verleiterung" der Pyren-basierten Polyalkohole die elektronische Wechselwirkung zwischen den Pyrenylen- und den Phenylen-Einheiten und damit die Delokalisierung der π -Elektronen im angeregten Zustand viel stärker ermöglicht als in offenkettigen Analoga. Dies konnte anhand der stark bathochromen Verschiebung sowohl in der Absorption als auch in der PL belegt werden. Im Hinblick auf die Knotenebene, die durch die 2,7-Position von Pyren und Pyren-Derivaten verläuft, ist dies eine besondere Beobachtung, da für die 2,7-verknüpften Oligo- und Poly(pyrenylene) nach Kreyenschmidt *et al.*²⁰³ eine Entkopplung der Pyrenylen-Einheiten postuliert wurde (vgl. Kap. 1.3.1). Im Vergleich mit **Me-LPPP** konnte gezeigt werden, dass der Grad der Delokalisierung für die **LPyP**'s im Bereich der **LPPPs** liegt, die Oszillatorstärke des $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergangs durch den Einbau der Pyrenylen-Einheiten jedoch deutlich abgesenkt wird und sich längere PL-Lebensdauern ergeben. Für die **LPyP**'s nimmt die Intensität des 0-0 Übergangs in der Emission mit zunehmender Konzentration stetig ab, während der 0-1 Übergang stärker dominiert (Abnahme des 0-0/0-1 Intensitätsverhältnisses). Dies weist darauf hin, dass es zwischen den Pyren-haltigen Makromolekülen bei erhöhter Konzentration zur Ausbildung von H-Aggregaten kommt. Die zunehmende Dominanz des 0-1 Übergangs ist auch im zeitlichen Verlauf sowohl in Lösung als auch im Film zu beobachten. Je später die Detektionszeit gewählt wird, desto stärker ist der Anteil von angeregten Zuständen, die längere Lebensdauern besitzen. Es wird vermutet, dass die intrinsische Fluoreszenz Ketten zugesprochen werden kann, die am geringsten geordnet sind und keine intermolekulare, elektronische Wechselwirkung zeigen. Sie werden nach ca. 100 ps über einen Energietransfer (Förster) zu energetisch niedriger liegenden Zuständen entvölkert, die wiederum eine stärkere Wechselwirkung zu benachbarten Ketten zeigen (Aggregation vom H-Typ, Excimere).

1.3.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Grundbausteine Pyren und Tetrahydropyren wurden erfolgreich in das planare Leiterpolymer-Rückgrat von **LPPPs** eingebettet (Abb. 116). Dabei wurde bei der Herstellung der polymeren Polyketon-Precursor im Gegensatz zur Synthese der **LPPPs** ein Diketon-Monomer mit verzweigten Alkylketten (**C(O)-P'-Br**) verwendet, um das Lösungsverhalten der gebildeten Polymerketten (Polyketon) zu verbessern und die Molekulargewichte zu erhöhen. Die Precursor wurden polymeranalog in die "verleiteten" Strukturen überführt, wobei die Reduktion zu den entsprechenden Polyalkoholen sowohl unter Verwendung von Methyllithium

als auch mit Phenyllithium durchgeführt wurde, die Zyklisierung erfolgte quantitativ unter Verwendung von Bortrifluorid-Diethyletherat.

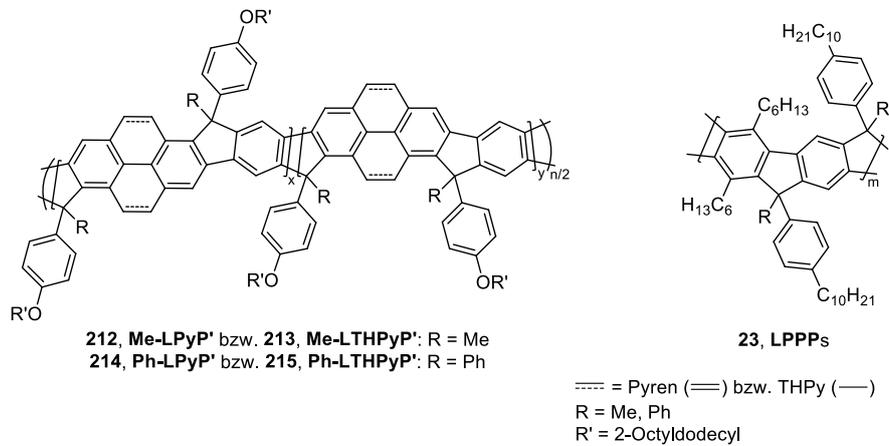


Abbildung 116 Strukturen der Pyren- und THPy-basierten Leiterpolymere im Vergleich mit den LPPPs

Die LPyP's und LTHPyP's wurden im Vergleich mit den LPPPs charakterisiert, wobei die Pyren-basierten Materialien in Kooperation mit Prof. Dr. Anna Köhler untersucht wurden, um die optoelektronischen Eigenschaften im Detail zu bestimmen. Dabei wurden neben *steady-state* PL-Untersuchungen auch zeitaufgelöste Messungen sowohl in Lösung als auch im Film durchgeführt. Für die LTHPyP's werden vergleichbare optische Spektren (Lage, Form) wie für die LPPPs erhalten, während sich für die LPyP's aufgrund des Einbaus der Pyren-Chromophore zusätzliche Übergänge in der Absorption ergeben. Die absolute Lage der jeweiligen, energetisch niedrigst liegenden $S_1 \leftrightarrow S_0$ 0-0 Übergänge unterscheidet sich sowohl in der Absorption als auch in der Emission nur minimal von denen der LPPPs (in Lösung: Me/Ph-LPyP': $\lambda_{\text{max. Abs./Em.}} \approx 445/446$ nm, Me/Ph-LTHPyP': $\lambda_{\text{max. Abs./Em.}} \approx 452/456$ nm, Me/Ph-LPPP: $\lambda_{\text{max. Abs./Em.}} \approx 457/461$ nm), wobei eine starke bathochrome Verschiebung der Spektren bei der Überführung der verdrillten, offenkettigen Precursor in die "verleiteten" Strukturen erfolgte. Die Ergebnisse zeigen, dass auch für die Pyren-basierten Leiterpolymere eine Delokalisierung der π -Elektronen infolge der Verbrückung der Pyrenylen- und Phenylen-Einheiten ermöglicht wird. Die optischen Spektren der LPyP's und LTHPyP's weisen die für Leiterpolymere typischen Eigenschaften wie gut aufgelöste vibronische Seitenbanden und scharfe Absorptions- und Emissionkanten auf. Für die LTHPyP's ergeben sich in Lösung Stokes-Verschiebungen von ca. 4 nm, die mit denen der LPPPs identisch sind, während für die LPyP's noch geringe Stokes-Verschiebungen von ≤ 1 nm erhalten werden. Im Vergleich der Lösungs- zu Filmspektren wird für die LPyP's ebenso wie für Pyren als Grundkörper selbst bzw. und seine Derivate eine zusätzliche, rotverschobene Excimer-Emissionsbande oberhalb von 550 nm beobachtet.

Die Synthese der **LPyP**'s und **LTHPyP**'s erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von Zhu *et al.*²⁰⁶ zu dem *Spirobifluoren* verbrückten, Pyren-basierten Leiterpolymer **193** (Abb. 117). Für den Precursor (vgl. Kap. 1.3.2: Abb. 91) wurden von Zhu *et al.* im Vergleich zu den in dieser Arbeit synthetisierten Polyketonen (max. 9900 g/mol (M_n)) deutlich höhere Molekulargewichte von 27100 g/mol (M_n , PDI = 2,0) berichtet. Zhu *et al.* führten die Polykondensation bei einer wesentlich geringeren Verdünnung der Reaktionslösung (Molarität: 2,2 μ molar, in dieser Arbeit: 13,7 μ molar) durch, sodass es für zukünftige Arbeiten interessant wäre zu untersuchen, inwieweit die Konzentrationseffekte einen Einfluss auf die Kettenlängen bei der Herstellung von **C(O)-Py-P'** und **C(O)-THPy-P'** haben.

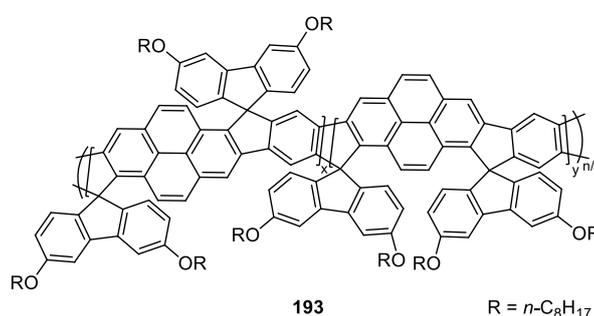


Abbildung 117 Struktur des Spirobifluoren-verbrückten, Pyren-basierten Leiterpolymers **193** nach Zhu *et al.*²⁰⁶

Ein Fokus weiterführender Arbeiten könnte auch darin liegen, die Löslichkeit der gebildeten Polymerketten durch Einführung weitere Alkylketten zu erhöhen.²³⁰ Beispielsweise könnten entsprechend alkylierte (**227**)²⁰³⁻²⁰⁴ bzw. alkoxylierte (**229**)^{172, 191, 230-231} Pyren- bzw. THPy-Einheiten als monomere Bausteine für die Polykondensation zur Synthese der entsprechenden polymeren Precursor **228** bzw. **230** verwendet werden (Abb. 118: oben). Der Syntheseweg für entsprechend alkoxylierte Bausteine wie **229** wurde in Kapitel 1.3.1 (Abb. 84) beschrieben. Im unteren Teil von Abbildung 118 ist beispielhaft die Synthesestrategie zur Herstellung des 4,9-alkylierten, dibromierten Pyrens **234** nach Kreyenschmidt *et al.*²⁰³⁻²⁰⁴ aufgezeigt. Die Herstellung erfolgt ausgehend von einem entsprechend alkylierten Biphenyl (**231**), das über eine Photozyklisierung in das THPy-basierte *cis/trans*-Isomerengemisch **232** überführt und anschließend mit elementarem Brom zum Intermediat **233** umgesetzt werden kann. Die abschließende Generierung des Pyren-Chromophors (**234**) erfolgt über eine Bromierung von **233** mit NBS in den benzylicischen Positionen und anschließender HBr-Eliminierung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.9]undec-7-en (DBU) als Base. Bei der Einführung der löslichkeitsvermittelnden Gruppen muss beachtet werden, dass diese die optoelektronischen Eigenschaften der Polymere beeinflussen können, da vor allem verzweigte Seitenketten einen großen Einfluss auf das Packungsverhalten der Polymerketten haben können.²²²

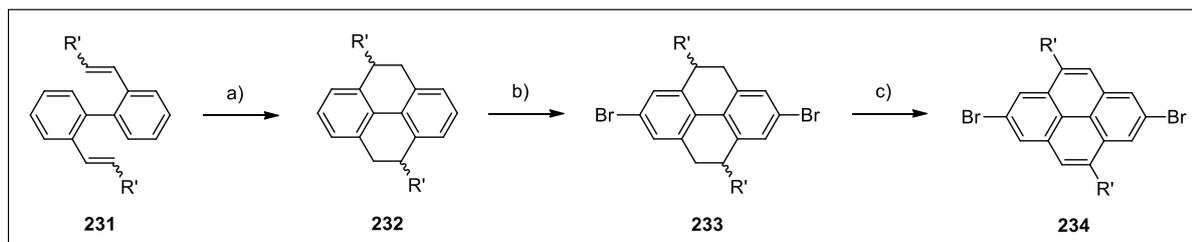
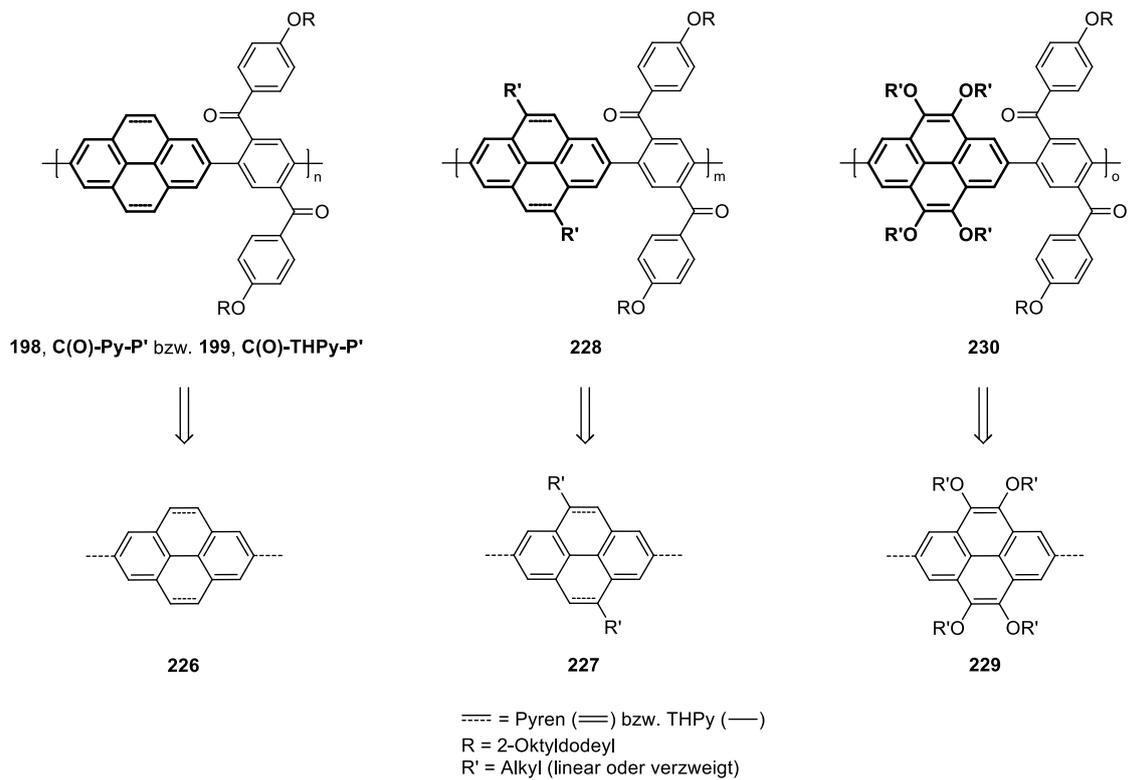


Abbildung 118 Alternative Pyren-Bausteine mit löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen (oben) und Synthesestrategie für 4,9-alkylierte Pyren- und THPy-Monomere (unten)

a) 80 Watt Hg-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$), *n*-Hexan, RT, 6 h; b) Br₂, 5 % Pd/C, DMF, 16 h; c) 1. NBS, 2. DBU, CCl₄.

2 Carbazolcarbazoldiimid-basierte (Co-)Polymere

2.1 Einleitung

Naphthalindiimid (NDI) ist das kleinste Homologe in der Klasse der Rylendiimide (**235**, Abb. 119: links, NDI: $n = 0$), die im Allgemeinen hohe Elektronenaffinitäten, hohe Ladungsträgermobilitäten und sehr gute thermische und oxidative Stabilitäten zeigen, sodass sie als aktive Materialien in unterschiedlichen Bereichen der organischen Elektronik ihre Anwendung finden. Dabei stellen NDI und seine Derivate eine der am intensivsten untersuchten Materialien in der Reihe der Rylendiimide dar.²³²

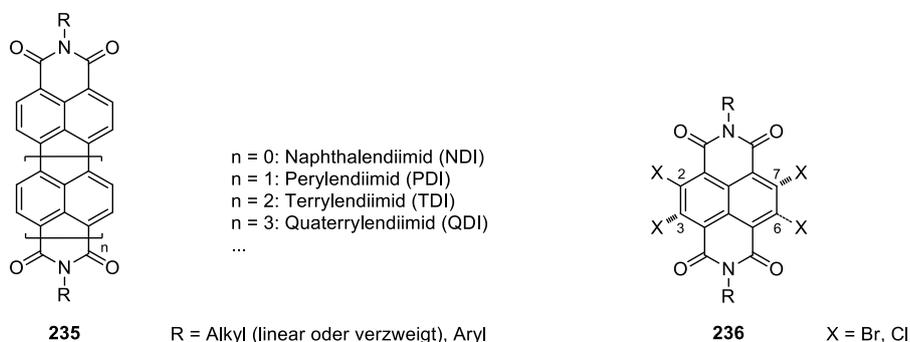


Abbildung 119 Homologe Reihe der Rylendiimide für $n = 0-3$ (links) und Struktur von halogeniertem NDI (rechts)

Die Löslichkeit und molekulare Anordnung (z. B. π - π -stacking im Festkörper) der NDI-Derivate werden in der Regel über die Derivatisierung der Amid-Funktionalitäten eingestellt, wobei die unterschiedlichen Reste R (linear oder verzweigtes Alkyl, Aryl) nur einen geringen Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften haben. Begründet wird dies anhand des Vorhandenseins einer Knotenebene an den Stickstoffatomen sowohl im höchsten besetzten (HOMO) als auch im niedrigsten unbesetzten (LUMO) Molekülorbital, sodass der NDI-Kern elektronisch nahezu isoliert vom Rest R vorliegt.²³³ Die optoelektronischen Eigenschaften können hingegen durch Veränderungen/Substitutionen am Kern (Naphthalin-Einheit) – auch im Hinblick für die jeweils gewünschte Anwendung – angepasst werden. Die Derivatisierung des Kerns erfolgt meist ausgehend von einfach (2-Position), zweifach (2,6- oder 2,7-Position) oder vierfach (2,3,6,7-Position) halogeniertem NDI (**236**, Abb. 119: rechts).^{232, 234} Neben einer nukleophilen aromatischen Substitution der Halogenatome durch unterschiedlichste Nukleophile (z. B. Cyanid-Ionen, Ethanolat-Ionen, Amine)²³⁴, die durch den starken Elektronenzug der Amid-Funktionalitäten ermöglicht wird, kann der NDI-Kern auch über

verschiedene weitere Methoden mit anderen Strukturelementen substituiert bzw. anelliert werden.

Abbildung 120 zeigt die generelle Strategie der Kern-Substitution, bei der in der Regel ausgehend von 2,6-NDI-Br weitere aromatische Systeme über Einfachbindungen an den NDI-Kern angeknüpft werden.²³⁵

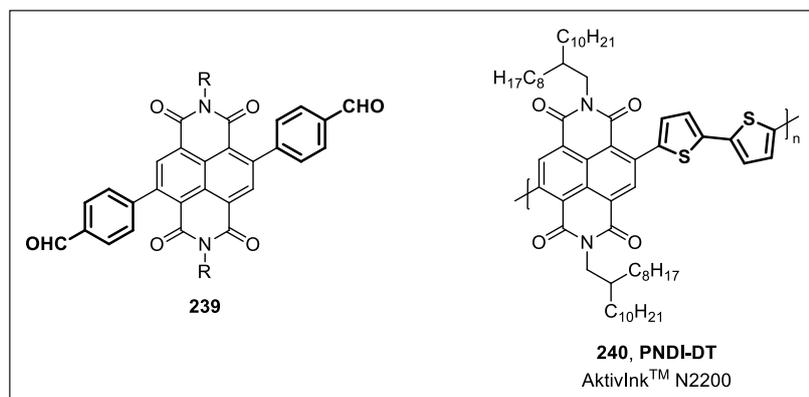
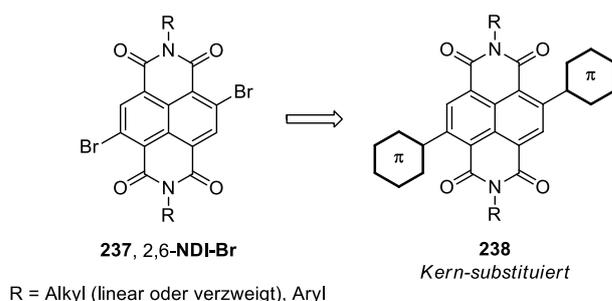


Abbildung 120 Kern-Substitution zur Modifizierung von NDI (oben) und Beispiele (unten)

Neben der Bildung von kleinen Molekülen wie dem Bisaldehyd **239**, der beispielsweise in Wittig-Reaktionen weiter umgesetzt werden kann²³², wurden ebenfalls unterschiedliche Copolymere über Kupplungen nach Stille und Suzuki synthetisiert.^{233, 236} 2009 stellte die Arbeitsgruppe um Facchetti²³⁷⁻²³⁹ das alternierende Donor-Akzeptor-Copolymer **PNDI-DT** auf Basis von NDI- und Dithiophen-Bausteinen (DT) als hocheffizientes, aktives n-Typ Halbleitermaterial in lösungsprozessierten, organischen Dünnschichttransistoren mit sehr hohen Elektronenmobilitäten (μ_e) von bis zu $0,85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vor. Die Transistoren wiesen zudem lange Lebensdauern (bis zu 14 Wochen) unter Normal- bzw. Umgebungsbedingungen auf. Das Absorptionsmaximum von **PNDI-DT** liegt bei 697 nm, sodass eine geringe optische Bandlücke von 1,45 eV resultiert. Für die Lage des LUMOs werden sehr geringe Werte von ca. -4,0 eV erhalten, die neben der Planarität des π -Konjugationssystems und der damit einhergehenden starken Überlappung der p-Orbitale den guten Ladungstransport von Elektronen

begründen.^{238, 240} Das Copolymer wurde von der Firma Polyera unter dem Namen ActivInk™ N2200 kommerzialisiert.^{237, 241}

Eine Alternative zur Kern-Substitution bietet die Kern-Anellierung, bei der weitere aromatische Bausteine an das Naphthalin-Grundgerüst angefügt werden und starre Heterozyklen entstehen, die sich in ihren optoelektronischen Eigenschaften deutlich von den Kern-substituierten Materialien unterscheiden.²³⁵ Abbildung 121 zeigt eine Variante, bei der die Anellierung des NDI-Kerns über Verbrückungen mit Heteroatomen wie Stickstoff und Sauerstoff oder Schwefel erfolgt (**242**).

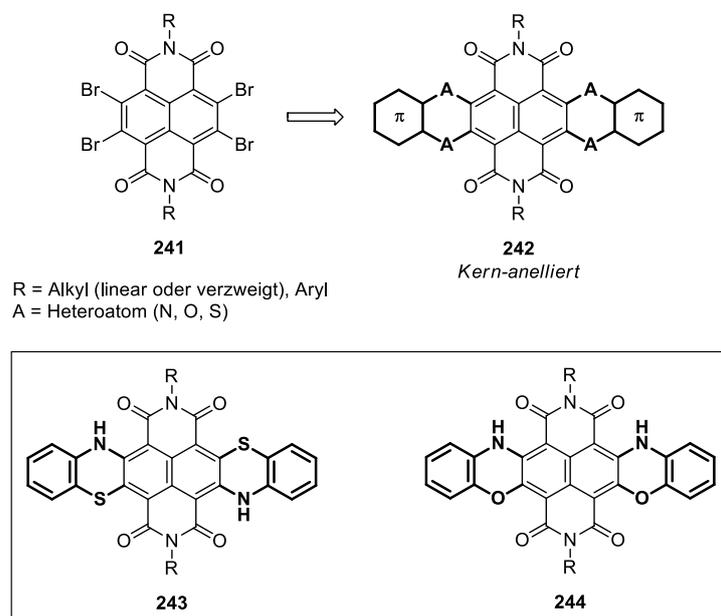


Abbildung 121 Kern-Anellierung mit verbrückenden Heteroatomen zur Modifizierung von NDI (oben) und Beispiele (unten)

Beispielsweise wurde die Synthese der heterozyklischen Acendiimide **243** und **244** über eine Kondensationsreaktion von tetrabromiertem NDI (**241**) mit dem entsprechenden 2-Aminothiophenol (für **243**) bzw. 2-Aminophenol (für **244**) ermöglicht. Die Selektivität in Bezug auf die Bildung der *anti*- und *syn*-Isomere (vgl. *anti*-**243** bzw. *syn*-**244**) bzw. das Mengenverhältnis an jeweils isolierten Isomeren ist dabei von den Reaktionsparametern (Temperatur, Reaktionszeit) und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig.²³²

Weiterhin gibt es die Möglichkeit, aromatische Bausteine so an den NDI-Kern zu anellieren, dass vollständig planare, polyzyklische Verbindungen entstehen (Abb. 122: oben). Dabei erfolgt die Herstellung in der Regel nicht über eine einstufige Kondensation, sondern über einen mehrstufigen Prozess.²³⁵ Ein Beispiel ist das Kern-anellierte **NDIT** auf Basis von NDI- und Thiophen-Bausteinen, das ausgehend von 2,6-**NDI-Br** in einer zweistufigen Synthese

synthetisiert wird (Abb. 122: unten).^{235, 242} Über eine Pd-katalysierte Sonogashira-Kupplung zwischen dem dibromierten NDI-Baustein und Ethynyltrimethylsilan (**248**) wird in Gegenwart eines Cu(I)-Salzes das Bis(trimethylsilyl)ethynyl-Intermediat **246** erhalten. Dieses kann mit Natriumsulfid zum 2,7-Bis(trimethylsilyl)-substituierten Derivat des **NDITs** (vgl. Abb. 123, **249**) umgesetzt werden, das mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid geschützt wird. **NDIT** ist vollständig planar und zeigt eine hohe Kristallinität mit einer dichten Packung der Moleküle im Festkörper. Während das Absorptionsmaximum für unsubstituiertes NDI unter 400 nm liegt, resultiert infolge der Kern-Anellierung und der damit einhergehenden, vergrößerten Delokalisierung der π -Elektronen für **NDIT** eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 560 \text{ nm}$). Ebenso wie die NDI-basierten Verbindungen kann auch **NDIT** als Elektronentransport-Material (n-Typ) in Dünnschichttransistoren eingesetzt werden.^{235, 242}

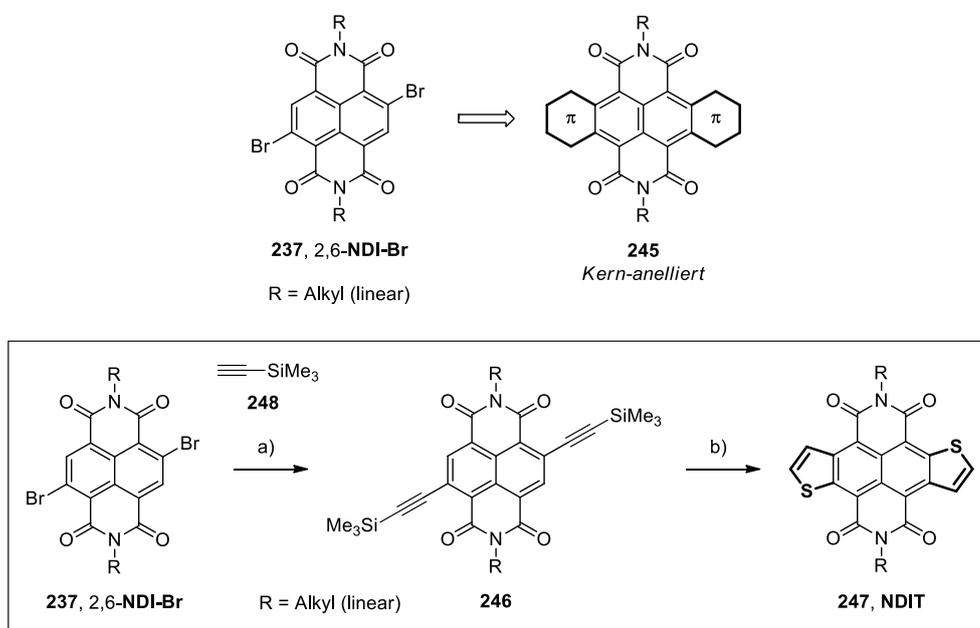


Abbildung 122 Direkte Kern-Anellierung (oben) und Syntheschema für **NDIT** (unten)
 a) 1. **248**, CuI, Pd(PPh₃)₄, NEt₃, THF, 30-40 °C, 1,5 h, Argon, 2. RT, 3 h, Luftsauerstoff; b) 1. Na₂S·9 H₂O, EtOH, AcOH, 60 °C, 12 h, 2. TBAF, THF, AcOH, 0 °C auf RT, 2 h.

Ein Vorteil des NDIT-Bausteins liegt darin, dass Thiophene und ihre Derivate üblicherweise über einfache Methoden in *alpha*-Position zum Schwefelatom modifiziert werden können, sodass eine weitere Ausdehnung des π -Konjugationssystem, wie beispielsweise durch den Einbau von **NDIT** in ein Polymerrückgrat, ermöglicht wird.^{116, 235, 243} Es stellte sich jedoch heraus, dass eine direkte Derivatisierung (z. B. elektrophile Halogenierung, Ir-katalysierte Borylierung), vermutlich aufgrund der relativ elektronenarmen Thiophen-Bausteine und der geringen Löslichkeit von **NDIT**, nicht erfolgreich war. Jedoch konnte über die Umsetzung des 2,7-Bis(trimethylsilyl)-substituierten Derivats **249** (Abb. 123) mit elementarem Brom das

dibromierte Derivat **250** in Ausbeuten von ca. 80 % isoliert werden, das für die Herstellung von unterschiedlichsten Copolymeren auf Basis von NDI über Kupplungsmethoden nach Suzuki und Stille mit entsprechend substituierten Comonomeren verwendet wurde.^{116, 235, 243}

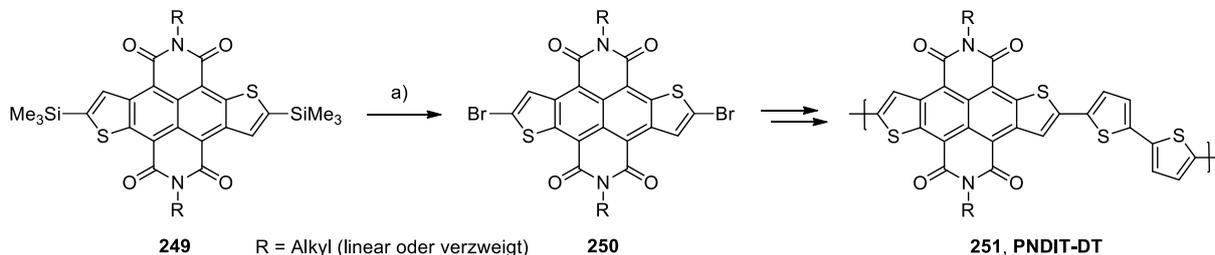


Abbildung 123 Syntheseweg zur Darstellung von NDI-basierten Copolymeren wie **PNDIT-DT**
 a) Br_2 , DCM, RT auf 40 °C, 3 h.

Beispielsweise zeigt das tief grün gefärbte Copolymer **PNDIT-DT** (Abb. 123: rechts, mit verzweigten 2-Decyltetradecylketten) ein energetisch niedrig liegendes Absorptionsmaximum bei 800 nm mit einer sehr geringen Bandlücke von ca. 1,2 eV (vgl.: **PNDI-DT**, ActivInk™ N2200, $E_g \approx 1,4 \text{ eV}^{237}$).²³⁵ Die intensive Absorptionsbande, die bis in den NIR-Bereich (Nahinfrarot) reicht, ermöglicht die Verwendung von **PNDIT-DT** als aktives Material in der OPV.²⁴⁴ Im Gegensatz zu dem NDI-basierten Copolymer **PNDI-DT** zeigt **PNDIT-DT** neben einer guten Elektronenmobilität (n-Typ, $\mu_e = 0,27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) auch eine hohe Lochmobilität von $\mu_h = 0,10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (p-Typ) in lösungsprozessierten Dünnschichttransistoren auf.²³⁵ Weiterhin wurde berichtet, dass die Art der aktiven Ladungen (n- bzw. p-Typ) in NDI-basierten Copolymeren abhängig von dem entsprechenden Comonomer ist, sodass neben weiteren amipolaren (Comonomer-Baustein: z. B. Thienylenvinylen) auch unipolare n-Typ-Materialien (Comonomer-Baustein: z. B. Benzothiadiazol) realisiert werden konnten.^{116, 243}

Ein bevorzugter Lochtransport in NDI-basierten Materialien wurde im Jahr 2011 von der Arbeitsgruppe um Würthner²⁴⁵ für das Kern-anellierte **DIPP-CCDI** beobachtet (Abb. 124).

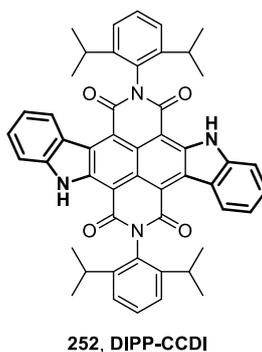


Abbildung 124 Struktur von **DIPP-CCDI**

Das Grundgerüst besteht aus zwei Indol-Bausteinen, die mit dem Naphthalen-Grundgerüst fusioniert sind (*anti*-Isomer). Formal betrachtet handelt es sich hierbei um einen Carbazolo[2,3-*b*]carbazol-6,7:13,14-tetracarbonsäurediimid-basierten Baustein (CCDI) mit Diisopropylphenylen-Substituenten (DIPP). Über die theoretische Berechnung der Elektronendichteverteilung in den Grenzorbitalen mittels DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) wurde gezeigt, dass die Elektronendichte im LUMO am NDI-Kern entlang der *N-N*-Achse lokalisiert ist, während die Elektronen im HOMO entlang des aromatischen Systems delokalisiert sind. Aufgrund der sperrigen DIPP-Substituenten in den Imid-Positionen, die orthogonal zur CCDI-Ebene ausgerichtet sind (Abb. 125), wird im Festkörper die Packung entlang der *N-N*-Achse und somit auch die elektronische Wechselwirkung der LUMOs untereinander unterdrückt. Gleichzeitig wird die Packung der aromatischen CCDI-Systeme mit transversaler Versetzung favorisiert, die in einer starken Überlappung der HOMOs resultieren kann.²⁴⁵

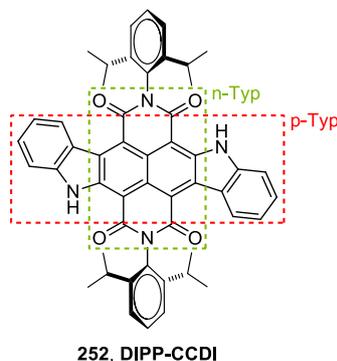


Abbildung 125 Verdeutlichung der Ladungstrügereigenschaften für **DIPP-CCDI** entlang der unterschiedlichen Achsen

Da der Elektronentransport in organischen Halbleitern in erster Näherung über die LUMOs und der Lochtransport über die HOMOs ermöglicht wird, konnten in Dünnschichttransistoren auf Basis von **DIPP-CCDI** hohe Lochmobilitäten von $\mu_h = 0,56 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ realisiert werden. In Abhängigkeit von der Architektur des Transistors wurden geringe Elektronenmobilitäten von maximal $\mu_e = 0,02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen (**DIPP-CCDI**: ambipolarer Halbleiter). Oberhalb von 400 nm zeigt das grün gefärbte Monomer zwei gut aufgelöste Absorptionsbanden ($\lambda = 491, 622 \text{ nm}$), die optische Bandlücke ergibt sich zu 1,96 eV ($E_{\text{HOMO}} \approx -5,9 \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}} \approx -3,7 \text{ eV}$). In Lösung wird eine schwache Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 641 nm beobachtet.²⁴⁵

Die Darstellung des **DIPP-CCDI** Monomers wird über eine zweistufige Eintopf-Synthese aus dem entsprechenden 2,6-dibromierten NDI-Baustein **253** mit 2-Bromanilin (**254**) in Gegenwart eines Pd-Katalysators, Kaliumcarbonat als Base und mit DMF als hochsiedendem

Lösungsmittel realisiert (Abb. 126). Im ersten Schritt erfolgt eine nukleophile aromatische Substitution (S_NAr) der Bromatome durch die Amin-Funktionalitäten des 2-Bromanilins (**255**, Abb. 126: rechts). Der Aufbau der Indol-anellierten Einheit verläuft *in situ* über eine Pd-katalysierte, intramolekulare Arylierung.²⁴⁵⁻²⁵⁰

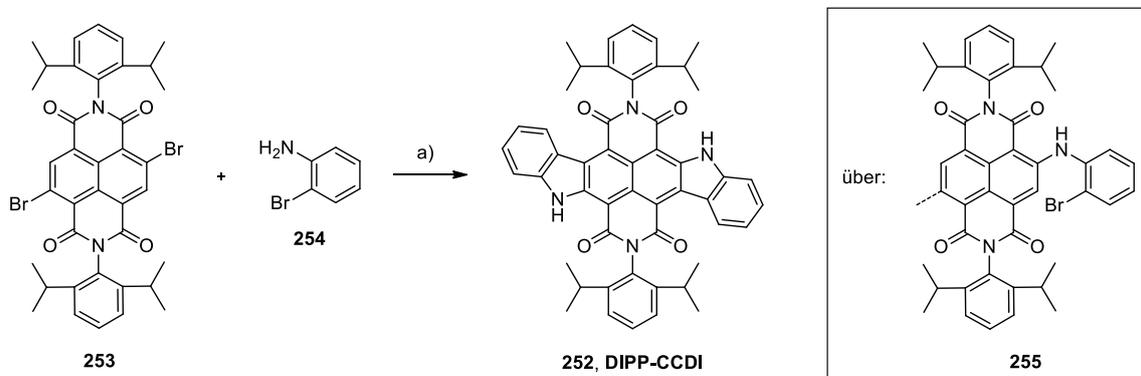


Abbildung 126 Synthese von **DIPP-CCDI** nach Suraru et al.²⁴⁵
a) $Pd(OAc)_2$, K_2CO_3 , DMF, 2 h, 180 °C.

Die Entwicklung dieses Synthesekonzepts stützt sich auf die Arbeiten von Würthner und Thalacker²⁵¹⁻²⁵² zur Herstellung von Amin-substituierten NDI-Bausteinen (**258**), ausgehend von 2,6-Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (**256**, Abb. 127).

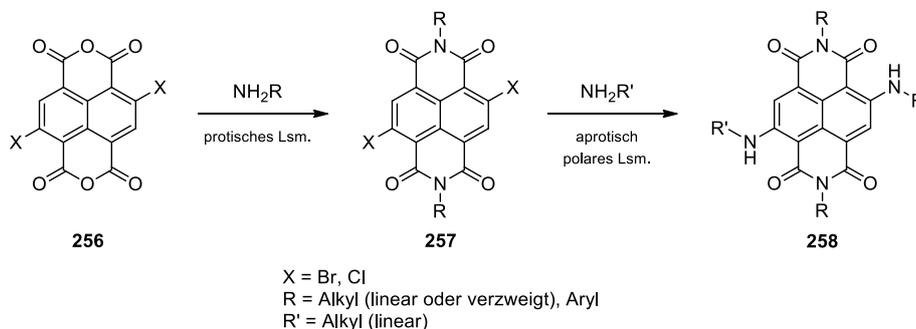


Abbildung 127 Herstellung des NDI-Grundgerüsts mit anschließender nukleophiler aromatischer Substitution
(Lsm. = Lösungsmittel)

Wird das Anhydrid **256** mit einem Amin (NH_2R) in einem protischen Lösungsmittel wie Essigsäure oder Propionsäure umgesetzt, liegt das Amin unter den sauren Bedingungen nahezu vollständig protoniert vor, sodass dessen Reaktivität stark herabgesenkt wird. Der Anteil desamins, der im Gleichgewicht unprotoniert vorliegt, reagiert bevorzugt mit dem Anhydrid unter Ausbildung des Imids, während die konkurrierende S_NAr -Substitution der Halogenatome durch das Amin am stark elektronenarmen Naphthalin-Kern nur bei langen Reaktionszeiten in geringen Anteilen beobachtet werden konnte. Wird das NDI **257** anschließend unter Verwendung eines aprotisch polaren Lösungsmittels oder lösungsmittelfrei mit einem Amin

(NH₂R') umgesetzt (wobei sich beide Amine unterscheiden können), wird über die S_NAr-Substitution das entsprechend Amin-substituierten NDI **258** erhalten.²⁵¹⁻²⁵²

2.2 Motivation und Strategie

Die Motivation dieses Teils der Arbeit liegt darin, in Weiterführung der Arbeiten von Würthner und Mitarbeitern²⁴⁵ sowie Kim *et al.*²⁵³ und Stoeck *et al.*²⁵⁴ *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-2,9-dibromcarbazolo[2,3-*b*]carbazol[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (**CCDI-Br**) für die Herstellung unterschiedlicher, CCDI-basierter (Co-)Polymere zu verwenden (Abb. 128: oben).

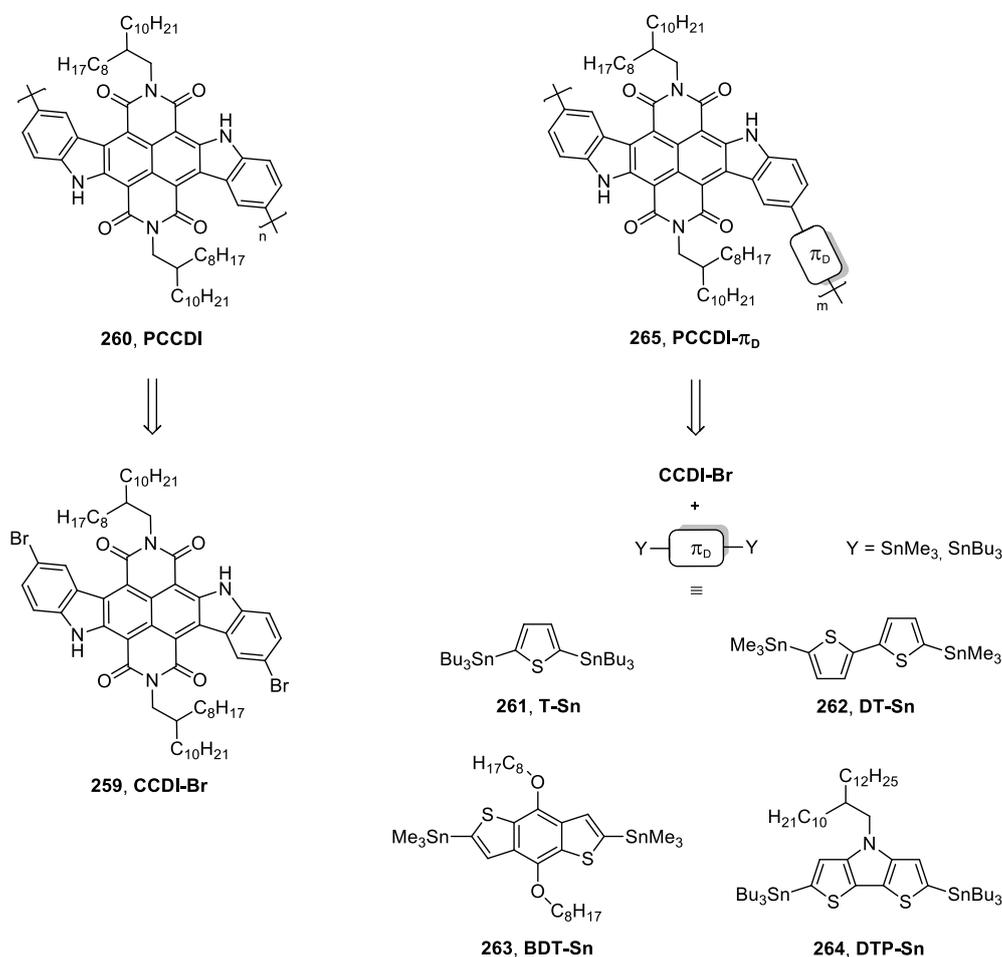


Abbildung 128 Retrosynthetische Überlegungen zu den CCDI-basierten (Co-)Polymeren

Dabei besteht die Strategie darin, den NDI-Grundbaustein mit langen, verzweigten 2-Octyldodecylketten zu versehen, um eine gute Löslichkeit zu gewährleisten. Das Monomer wurde über eine Kupplung nach Yamamoto²⁵⁵ in das entsprechende Homopolymer überführt (**PCCDI**, Abb. 128: links) sowie mit unterschiedlichen Thiophen-basierten Comonomeren in einer Kupplung nach Stille^{99, 123} copolymerisiert (**PCCDI- π_D** , Abb. 128: rechts). Diese fungieren

zusammen mit den Indol-Einheiten als elektronenreiche Gegenpole (Donoren) zum elektronenarmen NDI-Kern (Akzeptor). In Anlehnung an die Arbeiten zu entsprechenden NDI- und NDIT-basierten Copolymeren wurden als Comonomere 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (**T-Sn**)^{**} und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-dithiophen (**DT-Sn**)^{116, 235, 256-257} sowie 4-(2-Dodecyltetradecyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**DTP-Sn**)^{†† 258-260} und 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BDT-Sn**)^{151, 260-261} verwendet.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Copolymere liegt auch die Analyse der optoelektronischen Eigenschaften im Fokus dieser Arbeit. Dabei erfolgt die Diskussion der Ergebnisse im Vergleich mit den literaturbekannten Daten für die jeweiligen NDI- und NDIT-basierten Polymere.

2.3 Synthese der Monomere

2.3.1 Herstellung des CCDI-Monomers

Abbildung 129 zeigt das Syntheschema zur Herstellung des CCDI-Grundgerüsts, ausgehend vom kommerziell erhältlichen Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (**266**).

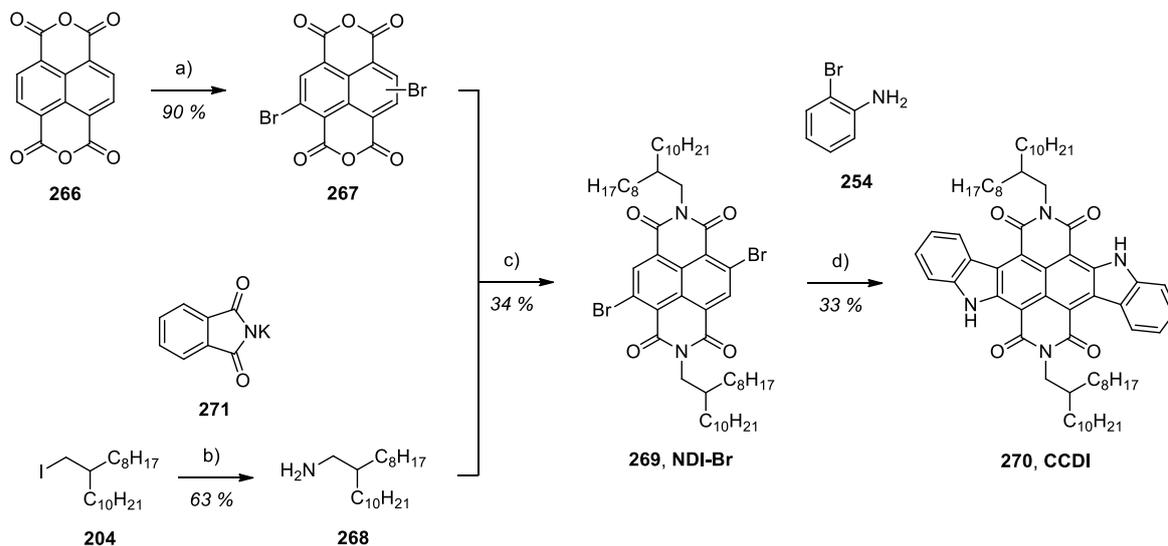


Abbildung 129 Syntheschema für CCDI

a) Br_2 (kat. I_2), Oleum (65 % SO_3), 30 °C, 16 h; b) 1. **271**, DMF, 35 °C, 120 h, 2. $N_2H_4 \cdot H_2O$, EtOH, 100 °C, 16 h; c) Propionsäure, *o*-Xylol, 140 °C, 2 h; d) **254**, $Pd(OAc)_2$, K_2CO_3 , DMF, 180 °C, 2 h.

** **T-Sn** wurde kommerziell erworben.

†† **DTP-Sn** wurde freundlicherweise von Sebnem Baysec zur Verfügung gestellt.

Das Anhydrid **266** wurde mit elementarem Brom in Oleum zu einem Gemisch aus 2,6- und 2,7-Dibrom-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (**267**) umgesetzt.²⁶² Aufgrund der geringen Löslichkeit und des komplexen Trennproblems der entstanden Isomere erfolgte die Aufreinigung auf der Stufe von *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-2,6-dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydiimid (**NDI-Br**), das über die Reaktion des Anhydrids **267** mit 2-Octyldodecyl-1-amin (**268**) und anschließender säulenchromatographischer Auftrennung isomerenrein in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 34 % isoliert wurde.^{238, 252} 2-Octyldodecyl-1-amin (**268**) wurde über eine Gabriel-Synthese, ausgehend von 2-Octyldodecylidiod (**204**), gewonnen.²⁶³ Hierbei wird im ersten Schritt 2-Octyldodecyl-1-phthalimid gebildet, das anschließend unter Verwendung von Hydrazinhydrat ($N_2H_4 \cdot H_2O$) in das freie Amin überführt wird (Hydrazinolyse nach Ing und Maske).²⁶⁴⁻²⁶⁵ Der Schlüsselschritt bei der Herstellung von *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-carbazolo[2,3-*b*]carbazol[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (**CCDI**) stellte die in der Einleitung bereits beschriebenen Reaktionssequenz aus nukleophiler aromatischer Substitution der Bromatome durch 2-Bromanilin (**254**) und Pd-katalysierter, intramolekularer Arylierung zum Aufbau des Carbazol-Grundgerüsts dar, wobei Palladium(II)acetat ($Pd(OAc)_2$) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base eingesetzt wurden.²⁴⁵ Die Reaktionskontrolle (Dünnschichtchromatographie) lieferte nach kurzer Reaktionszeit bei 175 °C zwei unterschiedlich gefärbte Spezies mit sehr ähnlichen R_f -Werten, die nach insgesamt zwei Stunden Reaktionszeit und Entfernen des Lösungsmittels säulenchromatographisch aufgetrennt wurden. Dabei wurden die rot und die grün gefärbte Verbindung in gleichen Anteilen (jeweils 33 % Ausbeute) isoliert. Das grün gefärbte Produkt konnte sowohl massenspektrometrisch (FD: $m/z [M+H]^+ = 1006$) als auch NMR-spektroskopisch als **CCDI** identifiziert werden, wohingegen die Struktur des rot gefärbten Nebenproduktes trotz umfangreicher Analytik nicht eindeutig ermittelt werden konnte.

Eine saubere Auftrennung von 2,6- und 2,7-**NDI-Br** ist notwendig, da bei der Pd-katalysierten Reaktion von 2,7-**NDI-Br** mit 2-Bromanilin das entsprechende *syn*-**CCDI** gebildet werden würde (Abb. 130). Die Arbeit von Suraru *et al.*²⁴⁶ hat gezeigt, dass die *anti*- und *syn*-Produkte unterschiedliche optoelektronische Eigenschaften aufweisen, die sich dann auch in entsprechenden (Co-)Polymeren widerspiegeln würden. Anhand der detaillierten Auswertung des NMR-Spektrums der isolierten Vorstufe konnte jedoch eindeutig belegt werden, dass 2,6-**NDI-Br** und somit auch **CCDI** hier isomerenrein gewonnen werden konnten. Für 2,7-**NDI-Br** würde im Vergleich zu 2,6-**NDI-Br** ein zusätzliches Signale im aromatischen Bereich des $^{13}C\{H\}$ -NMR-Spektrums beobachtet werden, da die verknüpfenden Kohlenstoffatome der

beiden Benzolringe chemisch nicht äquivalent sind und somit unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen.

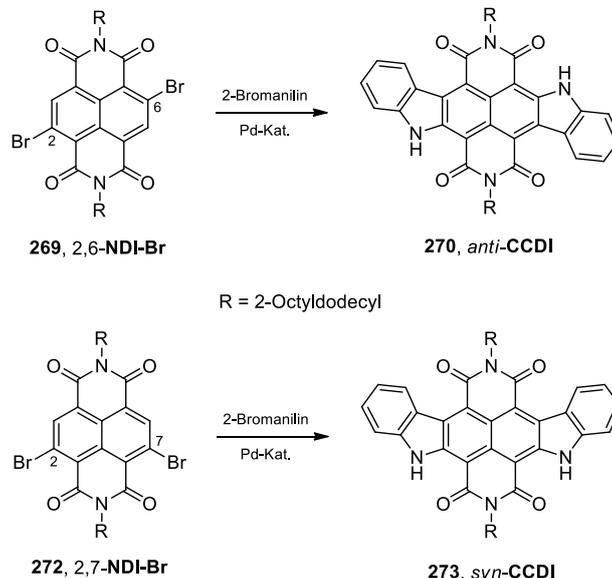


Abbildung 130 Synthese von anti- und syn-CCDI

Im letzten Schritt zur Darstellung des gewünschten Monomers **CCDI-Br** (Abb. 131) erfolgte die Bromierung von **CCDI** in den *para*-Positionen (hier: 2,9-Position) zu den jeweiligen Amin-Funktionalitäten (+M-Effekt⁹⁸) in Anlehnung an die Arbeiten von Kim *et al.*²⁵³ und Stoeck *et al.*²⁵⁴ zur Funktionalisierung von Carbazol-Derivaten.

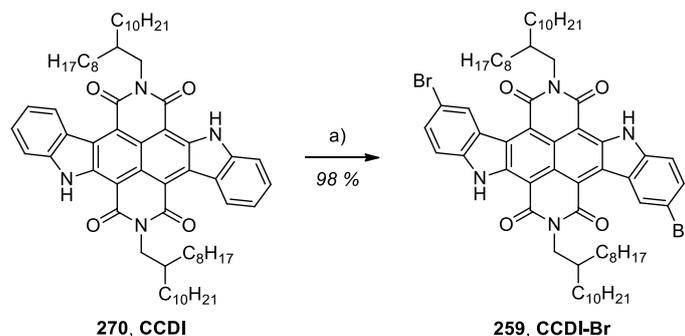


Abbildung 131 Synthese von CCDI-Br
a) NBS, THF, RT, 16 h.

Unter milden Reaktionsbedingungen (2,2 Äq. NBS in THF, Raumtemperatur) wurde **CCDI-Br** als grün gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 98 % erhalten. Die massenspektrometrische Analyse (APCI) lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M+H]^+ = 1163,5313$ für das protonierte Molekül-Kation.

Zur weiteren Charakterisierung von **CCDI** und **CCDI-Br** sind in Abbildung 132 die ¹H-NMR-Spektren in deuteriertem Chloroform sowie für das dibromierte Monomer zusätzlich das

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR- und das DEPT-Spektrum abgebildet. Die Verbindungen weisen ein Inversionszentrum auf, sodass sich für die jeweils gegenüberliegenden, chemisch äquivalenten Atome dieselbe chemische Verschiebung ergibt.

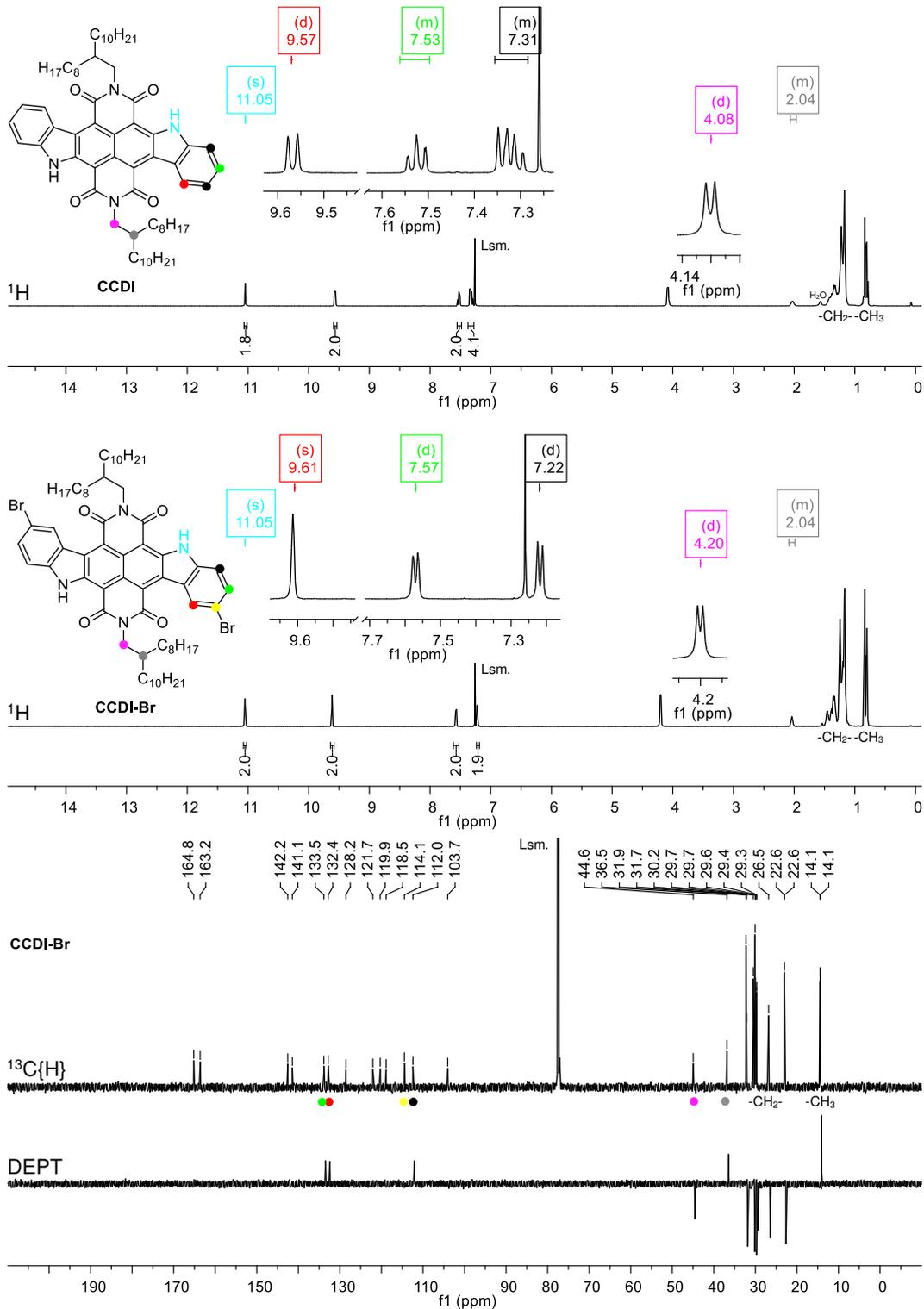


Abbildung 132 ^1H -NMR-Spektren von **CCDI** (oben) und **CCDI-Br** (Mitte) sowie $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR- und DEPT-Spektren (unten) von **CCDI-Br** in deuteriertem Chloroform (CDCl_3)

Für beide Verbindungen zeigt sich für das Signal der Amin-Protonen eine chemische Verschiebung von 11,05 ppm. Die aromatischen Protonen bilden drei Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:4 für **CCDI** bzw. 2:2:2 nach der zweifachen Bromierung (**CCDI-Br**) aus. Dabei ist das Signal für die Protonen in *ortho*- und *para*-Position ($\delta = 7,32\text{-}7,24$ ppm, 4H) für **CCDI** bzw. in *ortho*-Position für **CCDI-Br** ($\delta = 7,22$ ppm, 2H) zu den Amin-Funktionalitäten am weitesten im Hochfeld gelegen, während das Signal für die Protonen in *meta*-Position (2H) bei einer chemischen Verschiebung von 7,56-7,49 ppm (**CCDI**) bzw. 7,57 ppm (**CCDI-Br**) zu finden ist. Am weitesten im Tieffeld gelegen ist das Signal für die beiden verbleibenden aromatischen Protonen in *ortho*-Position zur C-C-Verknüpfungsstelle der Benzolringe in den Carbazol-Einheiten (**CCDI**: $\delta = 9,57$ ppm, **CCDI-Br**: $\delta = 9,61$ ppm, jeweils 2H). Nach der *para*-Bromierung werden die erwarteten Multiplizitäten für die jeweiligen Signale beobachtet. Im aliphatischen Bereich unter 1,50 ppm werden für beide Verbindungen die typischen Signalen für die Protonen der Methylen- und Methylgruppen der verzweigten Alkylketten erhalten. Das Dublett für die Protonen der CH₂-Gruppen in *alpha*-Position zu den elektronenziehenden Amid-Funktionalitäten ist stark tieffeldverschoben und zeigt eine chemische Verschiebung von 4,08 ppm für **CCDI** bzw. von 4,20 ppm für **CCDI-Br**. Für die Protonen der tertiären Kohlenstoffatome der Alkylketten wird für beide Verbindungen ein Multiplett im Bereich von 2,08-1,97 ppm beobachtet. Die Signale für die zugehörigen Kohlenstoffatome sind ebenfalls weiter im Tieffeld gelegen (Abb. 132: unten, $\delta = 44,6$ für -CH₂- bzw. 36,5 ppm für -CH-). Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum von **CCDI-Br** wurden die Signale für die tertiären, aromatischen Kohlenstoffatome mit Hilfe des DEPT Spektrums eindeutig zugeordnet. Wie auch im ¹H-NMR-Spektrum ist das Signal für die Kohlenstoffatome in *ortho*-Position zur Amin-Funktionalität am weitesten im Hochfeld gelegen ($\delta = 112,0$ ppm), die verbleibenden tertiären Kohlenstoffatome zeigen eine chemische Verschiebung von 133,5 und 132,4 ppm. Das Signal bei 114,1 ppm kann im Vergleich mit **CCDI** dem Kohlenstoffatom der C-Br-Bindung in **CCDI-Br** zugewiesen werden. Für die Kohlenstoffatome der Amid-Funktionalitäten werden die beiden Signale bei 163,2 und 164,8 ppm beobachtet. Die Signale für die quaternären Kohlenstoffatome in *ortho*-Position zu diesen Funktionalitäten zeigen eine chemische Verschiebung von 142,2 bzw. 141,1 ppm.

2.3.2 Herstellung der Thiophen-basierten Comonomere

Abbildung 133 zeigt die Synthese für 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-dithiophen (**DT-Sn**), ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,2'-Dithiophen (**274**), unter Verwendung von *n*-Butyllithium, *N,N,N',N'*-Tetramethylethane-1,2-diamin (**275**, TMEDA) und Trimethylzinnchlorid (Me_3SnCl).²⁶⁶⁻²⁶⁸ **DT-Sn** wurde in einer Ausbeute von 95 % (farblose Nadeln) gewonnen.

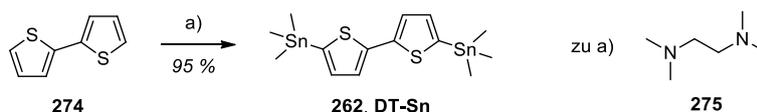


Abbildung 133 Stannylierung von Dithiophen

a) 1. **274**, *n*-BuLi (2,8 M in *n*-Hexan), **275**, THF, -78 °C (20 min) auf RT (40 min),
2. Me_3SnCl (1,0 M in *n*-Hexan), -78 °C auf RT, 16 h.

Die massenspektrometrische Analyse (FD, Felddesorption) ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 492$ für das Molekül-Kation. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann bei einer chemischen Verschiebung von 7,08 ppm das Dublett für die Protonen in *meta*-Position zu den SnMe_3 -Substituenten mit den typischen Zinn-Satelliten von 23 Hz (^{117}Sn) bzw. 30 Hz (^{119}Sn) für die $^3J_{\text{SnH}}$ -Kopplung¹⁰⁹ beobachtet werden. Weiter im Tieffeld gelegen wird das Dublett für die Protonen in *ortho*-Position ($\delta = 7,27$ ppm) mit einer $^4J_{\text{SnH}}$ -Kopplung¹⁰⁹ von 8 Hz erhalten. Das Singulett bei 0,38 ppm wird den Protonen der Methylgruppen der SnMe_3 -Substituenten zugeordnet, das neben den typischen Zinn-Satelliten¹¹⁰ ($^2J_{\text{SnH}} = 55$ Hz (^{117}Sn) bzw. 58 Hz (^{119}Sn)) auch Kohlenstoff-Satelliten¹¹² zeigt ($^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz). Das Signal für die Kohlenstoffatome der SnMe_3 -Substituenten weist im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von -8,2 ppm mit typischen Zinn-Satelliten¹²¹ von 357 Hz für die $^2J_{117\text{SnC}}$ - bzw. 373 Hz für die $^2J_{119\text{SnC}}$ -Kopplung auf. Im aromatischen Bereich werden die erwarteten Signale für die tertiären ($\delta = 135,8$ und 124,9 ppm) und quaternären ($\delta = 143,0$ und 137,1 ppm) Kohlenstoffatome beobachtet.

Abbildung 134 zeigt die vierstufige Synthese zur Herstellung von 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (**BDT-Sn**), ausgehend von der kommerziell erhältlichen Thiophen-3-carbonsäure (**276**). Diese wurde mit Oxalylchlorid ($(\text{COCl})_2$) und einer katalytischen Menge an DMF in das entsprechende Säurechlorid überführt und anschließend mit Diethylamin zum *N,N'*-Diethylthiophen-3-carbonsäureamid (**277**) umgesetzt.²⁶⁹ Zum Aufbau des BDT-Grundgerüsts (**278**) wurde das Amid **277** mit *n*-Butyllithium in *ortho*-Position zum Schwefel deprotoniert, sodass das negativierte Kohlenstoffatom eine weitere Amid-

Funktionalität intermolekular angreifen kann. Nach Abspaltung von Diethylamin (bzw. des entsprechenden negativ geladenen Amins) erfolgt eine zweite, jedoch intramolekular ablaufende Reaktionssequenz aus nukleophilem Angriff und Abspaltung zur Bildung von Benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (**278**).²⁶¹ Das Chinon wurde in einer zweistufigen Reaktion mit elementarem Zink in das entsprechende Hydrochinon überführt und *in situ* im basischen Medium mit 1-Bromooctan zu 4,8-Dioctylbenzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (**279**) umgesetzt. Bei der Reaktion dient Tetrabutylammoniumbromid (Bu_4NCl) als Phasentransferkatalysator.^{151, 270} Die Stannylierung des BDT-Grundbausteins **279** erfolgte in Analogie zur Herstellung von **DT-Sn**, jedoch unter Verwendung von Trimethylzinnchlorid.^{151, 270} 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (**BDT-Sn**, farblose Kristalle) wurde in einer Gesamtausbeute von 16 % (ausgehend von der Thiophencarbonsäure **276**) erhalten.

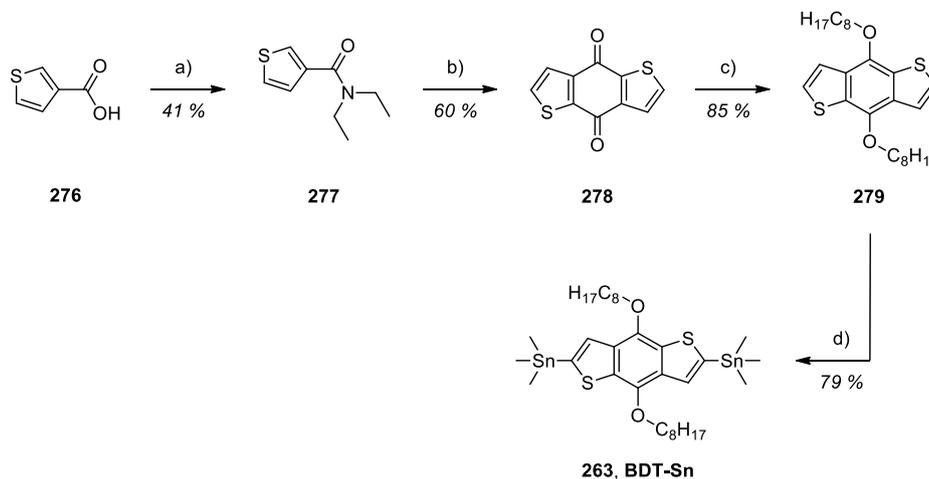


Abbildung 134 Syntheschema für **BDT-Sn**

a) 1. $(\text{COCl})_2$, DMF (kat.), DCM, 0 °C auf RT, 16 h, 2. Et_2NH , DCM, 0 °C auf RT, 30 min; b) $n\text{-BuLi}$ (2,8 M in *n*-Hexan), THF, 0 °C auf RT, 16 h; c) 1. Zn, NaOH, Wasser, 130 °C, 1 h, 2. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, Bu_4NCl (kat.), 130 °C, 16 h; d) 1. $n\text{-BuLi}$ (2,8 M in *n*-Hexan), THF, -78 °C auf RT, 30 min, 2. Me_3SnCl (1,0 M in *n*-Hexan), -78 °C auf RT, 16 h.

Die massenspektrometrische Analyse (ESI, Elektronenspray Ionisation) lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnis von m/z $[\text{M}]^+ = 772,1604$ für das Molekül-Kation. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **BDT-Sn** wird bei einer chemischen Verschiebung von 7,52 ppm das Singulett für die beiden aromatischen Protonen mit einer $^3J_{\text{SnH}}$ -Kopplungskonstante¹⁰⁹ von 29 Hz für die Zinn-Satelliten beobachtet. Das zugehörige Signal der tertiären Kohlenstoffatome ($\delta = 128,0$ ppm) ist im Vergleich mit den restlichen aromatischen Signalen am weitesten im Hochfeld gelegen. Im aliphatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind das Triplett für die Protonen ($\delta = 4,30$ ppm) in *alpha*-Position zu den elektronegativen Sauerstoffatomen und das Signal der entsprechenden Kohlenstoffatome ($\delta = 73,6$ ppm) im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deutlich tieffeldverschoben. Das

Singulett für die Protonen der Methylgruppen der SnMe_3 -Substituenten wird bei einer chemischen Verschiebung von 0,45 ppm beobachtet (Zinn-Satelliten¹¹⁰: $^2J_{\text{SnH}} = 55 \text{ Hz}$ (^{117}Sn) bzw. 58 Hz (^{119}Sn)); Kohlenstoff-Satelliten¹¹²: $^1J_{\text{CH}} = 130 \text{ Hz}$). Für die Signal der zugehörigen Kohlenstoffatome zeigen sich im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = -8,3 \text{ ppm}$) die typischen Zinn-Satelliten mit $^1J_{\text{SnC}}$ -Kopplungskonstanten¹²¹ von 356 Hz (^{117}Sn) bzw. 371 Hz (^{119}Sn).

2.4 Synthese und Charakterisierung der CCDI-basierten Polymere

Abbildung 135 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit synthetisierten CCDI-basierten Polymere. Bei den Polykondensationen wurden die entsprechenden Ausgangsmaterialien in einem Mikrowellenreaktor (MW) bei 120 °C (**PCCDI**) bzw. 140 °C (**PCCDI- π D**) für jeweils 20 Minuten zur Reaktion gebracht. Interessante Vorteile dieser Strategie im Vergleich zu konventionellen Aufheizmethoden (im Reaktionskolben) sind unter anderem die stark verkürzten Reaktionszeiten und oftmals erhöhten Ausbeuten und Molekulargewichte.²⁷¹⁻²⁷³

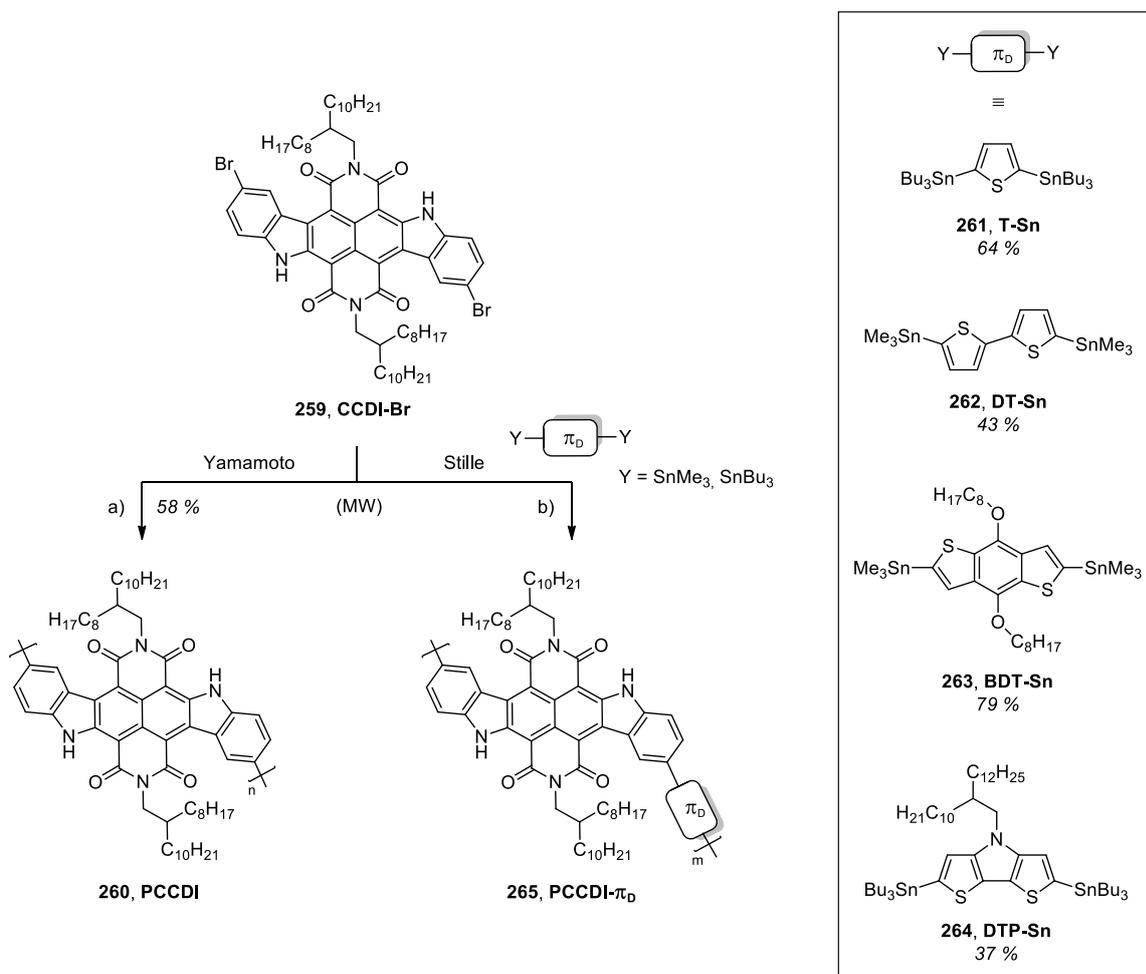


Abbildung 135 Synthese der CCDI-basierten Polymere nach Yamamoto (links) und Stille (rechts)
 a) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, COD, BPy, Toluol, MW: 120 °C, 20 min; b) Distannyl (**261-264**), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol/THF, MW: 140 °C, 20 min.

Die Synthese von **PCCDI** erfolgte über die Kupplung des dibromierten Monomers **CCDI-Br** nach Yamamoto in Gegenwart von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) und (1Z,5Z)-Cycloocta-1,5-dien (COD) sowie 2,2'-Bipyridin (BPy) als Liganden.²⁵⁵ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurde dabei im Überschuss eingesetzt, da es im Reaktionszyklus nicht regeneriert wird und somit nicht in katalytischer Menge verwendet werden kann.²⁷⁴ Die in Abbildung 135 gezeigten Copolymere wurden über eine Polykondensation nach Stille von **CCDI-Br** mit dem jeweiligen distannylierten Monomer unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) als Katalysator gewonnen.^{99, 123} Alle Polymere wurden nach wässriger Aufarbeitung durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert und in Gesamtausbeuten zwischen 37 % und 79 % erhalten (vgl. Abb. 135 und Tab. 12). **PCCDI** sowie **PCCDI-T** und **PCCDI-DT** liegen als sehr dunkelbraun gefärbte Feststoffe vor, während **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** eine tief dunkelgrüne Färbung aufzeigen. Dieselben Färbungen spiegeln sich auch in Lösung (Chloroform bzw. CB) wieder, wobei für keines der Materialien eine sichtbare Fluoreszenz (unter der UV-Lampe) beobachtet werden kann.

Tabelle 12 fasst die Molekulargewichte, die über eine Hochtemperatur-GPC Analyse (*o*-DCB als Eluent bei 135 °C) für die CCDI-basierten Polymere ermittelt wurden, zusammen.

Tabelle 12 Molekulargewichte M_n und M_w (bestimmt über Hochtemperatur-GPC mit *o*-DCB als Eluent bei einer Temperatur von 135 °C) und PDIs für die unterschiedlichen Fraktionen (inklusive Ausbeuten) der CCDI-basierten (Co-)Polymere

	Fraktion (Ausbeute [%])	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI (M_w/M_n)
PCCDI	CB (58)	13000	44400	3,42
PCCDI-T	DCM (64)	2400	4600	1,92
PCCDI-DT	Chloroform (30)	2100	3300	1,57
	CB (13)	4000	5600	1,40
PCCDI-BDT	DCM (35)	3300	9300	2,82
	Chloroform (44)	5900	27300	4,63
PCCDI-DTP	DCM (37)	5200	12900	2,48

Nur für das Homopolymer **PCCDI** werden zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n) von über 10000 g/mol mit einer entsprechend großen Anzahl an Wiederholungseinheiten (ca. 12-13, in Bezug auf M_n) erhalten. Während sich für die Copolymere mit geringeren Molekulargewichten recht enge Molekulargewichtsverteilungen ergeben ($\text{PDI} < 2,0$), zeigen **PCCDI** und **PCCDI-BDT** breitere Verteilungen ($\text{PDI} > 3,0$). Bei der Synthese von **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** wurde im Vergleich mit **PCCDI-T** und **PCCDI-DT** ein größerer Anteil an höhermolekularen Polymerketten gebildet (vgl. gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w), Tab. 12). Es wird vermutet, dass die Verwendung der Comonomere mit den löslichkeits-

vermittelnden Alkylketten (**BDT-Sn** und **DTP-Sn**) einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit der entstehenden Copolymere hat, sodass länger-kettige Makromoleküle gebildet werden.

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Polymere konnten nur für **PCCDI**, **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** aussagekräftige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten werden (Abb. 136).

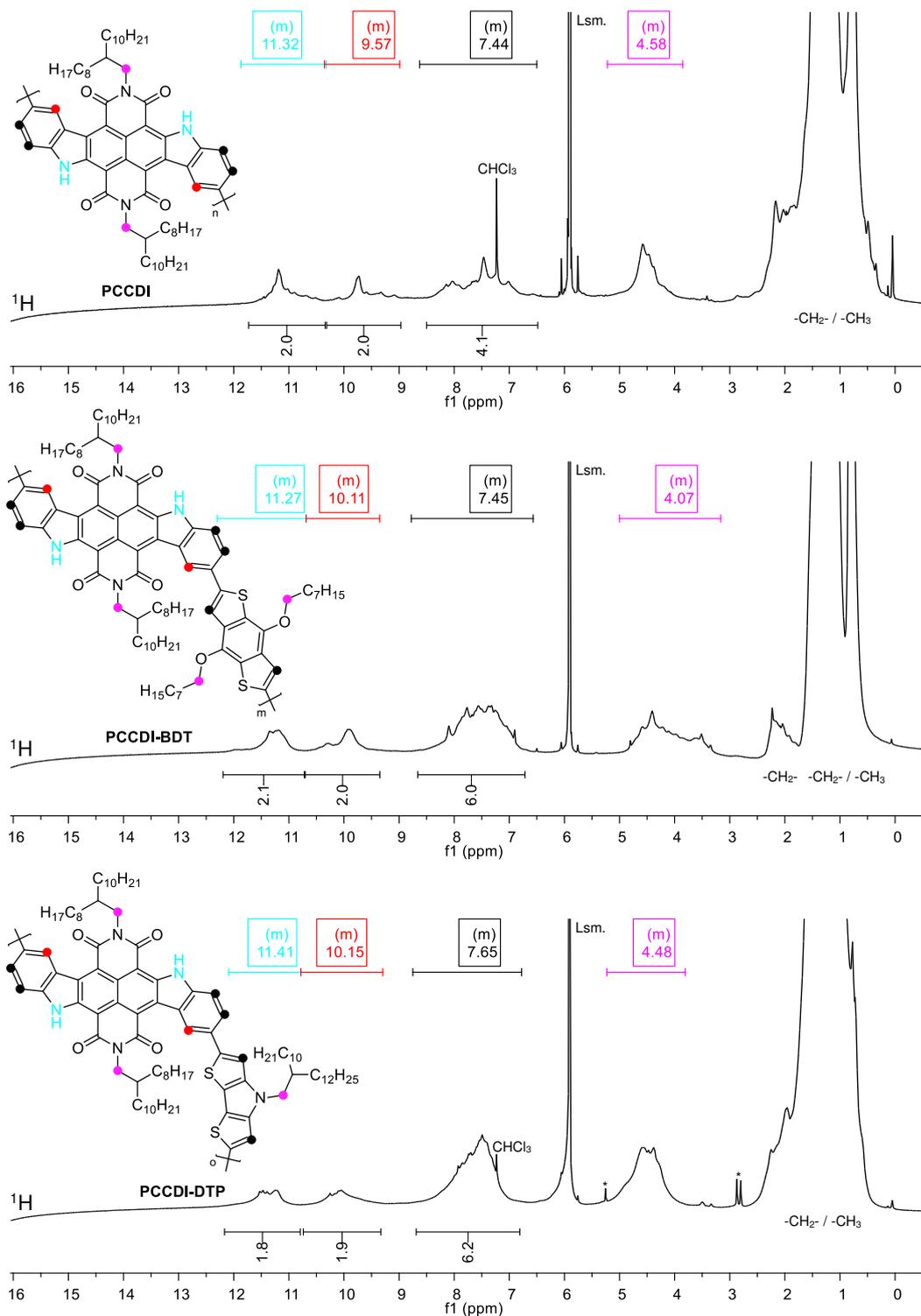


Abbildung 136 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **PCCDI** (oben), **PCCDI-BDT** (Mitte), **PCCDI-DTP** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (* Signale durch Verunreinigungen im Lösungsmittel und/oder am NMR-Röhrchen)

Am weitesten im Tieffeld gelegen ist das Signal für die Protonen der Amin-Funktionalitäten ($\delta \approx 12,10-10,70$ ppm, jeweils 2H), die im Intensitätsverhältnis von 1:1 zu den Protonen ($\delta \approx 10,70-8,80$ ppm, jeweils 2H) in *ortho*-Position zu den C-C-Bindungsstellen zwischen den Benzolringen der Carbazol-Einheiten stehen. Dieses Multiplett steht zudem im Intensitätsverhältnis von 2:4 zu dem Signal für die verbleibenden aromatischen Protonen ($\delta \approx 8,80-6,30$ ppm) in **PCCDI** (Abb. 136: oben) bzw. im Intensitätsverhältnis von 2:6 für **PCCDI-BDT** (Mitte) und **PCCDI-DTP** (unten).^{†‡} Somit kann der erfolgreiche Einbau der BDT- bzw. DTP-basierten Monomere in die Copolymere belegt werden. Im aliphatischen Bereich wird für **PCCDI** bei 5,05-3,85 ppm das Multiplett für die -CH₂-Protonen in *alpha*-Position zu den elektronenziehenden Amid-Funktionalitäten erhalten. Für **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** überlagert dieses Signal mit dem Multiplett für die Protonen in *alpha*-Position zu den elektronegativen Sauerstoffatomen (**PCCDI-BDT**) bzw. Stickstoffatomen (**PCCDI-DTP**). Die Signale für die Protonen der restlichen Methylen- und Methylgruppen werden für alle drei Polymere unterhalb von 2,50 ppm beobachtet.

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der CCDI-basierten Materialien analysiert. Tabelle 13 fasst die ermittelten Werte für die Absorptionsmaxima in Lösung (Chloroform bzw. CB) sowie für die Energien der optischen Bandlücken (E_g^{opt}), der höchsten besetzten (HOMOs) und niedrigsten unbesetzten (LUMOs) Molekülorbitale zusammen (für die polymeren Materialien wird dabei die jeweils höchstmolekulare Fraktion betrachtet).

Tabelle 13 Absorptions- ($\lambda_{max. Abs.}$) und Emissionsmaxima ($\lambda_{max. Em.}$) (das jeweilige absolute Maximum ist kursiv gekennzeichnet, Schultern sind in Klammern gesetzt); optische Bandlücken (E_g^{opt}), Energien der höchsten besetzten Molekülorbitale (E_{HOMO}) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (E_{LUMO}) der CCDI-basierten Materialien (für die (Co-)Polymere sind die Werte der jeweils höchstmolekularen Fraktion angegeben)

	$\lambda_{max. Abs.}$ [nm] Lösung/Film	E_g^{opt} [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
CCDI-Br	318 (384), 482 (456), 628 (584) ^{*/}	-	-	-
PCCDI	348, 512, 672 ^{**/} 350, 516, 678	1,80	-5,45	-3,65
PCCDI-T	366 (334), 488 (697) ^{*/} 379 (332), 491 (723)	1,69	-5,28	-3,59
PCCDI-DT	316, 400, 486, (618, 718) ^{**/} 402, 483 (546), 762	1,61	-5,21	-3,60
PCCDI-BDT	307, 375, 410 (432), 485 (602, 707) ^{*/} 304, 373, 411 (431), 486, 722	1,71	-5,31	-3,60
PCCDI-DTP	310, 403, 498 (467, 577), 731 ^{*/} 313, 402, 497 (466, 595), 769	1,55	-5,16	-3,61

^{*} in Chloroform gemessen; ^{**} in CB gemessen.

^{†‡} Für **PCCDI** und **PCCDI-DTP** wird das Signal für Chloroform (Verunreinigung von C₂D₂Cl₄) mit integriert, da es so schmal ist, dass es nur einen geringen Betrag zur integrierten Fläche beiträgt.

Die optischen Bandlücken wurden unter Zuhilfenahme der Absorptionsspektren der jeweiligen Polymerfilme ermittelt (vgl. Kap. 3.3), die Abschätzung der Lage der HOMOs erfolgte über Photoelektronenspektroskopie (unter Atmosphärenbedingungen). Unter Verwendung von Formel (1) wurde die Lage des jeweils zugehörigen LUMOs berechnet.¹³⁰⁻¹³¹

$$E_g^{\text{opt}}[\text{eV}] = E_{\text{LUMO}}[\text{eV}] - E_{\text{HOMO}}[\text{eV}] \Rightarrow E_{\text{LUMO}}[\text{eV}] = E_g^{\text{opt}}[\text{eV}] + E_{\text{HOMO}}[\text{eV}] \quad (1)$$

Für die CCDI-basierten Polymere ergeben sich wie für die entsprechenden NDI- und NDI-basierten Copolymere^{116, 235, 256, 260, 275} geringe optische Bandlücken zwischen 1,55 eV und 1,80 eV. Die Lage der LUMOs ist für alle Polymere nahezu identisch ($E_{\text{LUMO}} \approx -3,6$ eV), während die Lage des jeweiligen HOMOs in Abhängigkeit von den verwendeten Comonomeren variiert. Diese Beobachtungen wurden auch für NDI-basierte Copolymere gemacht, da die Lage der LUMOs vor allem von der NDI- bzw. hier der CCDI-Einheit bestimmt wird, während die Energie der HOMOs und damit die Größe der optischen Bandlücke stark von der Donor-Stärke des Comonomers abhängt.^{116, 245, 257, 260, 276} Da Dithiophen im Vergleich mit Thiophen der stärkere Elektronendonator ist²⁶⁰, ergibt sich für **PCCDI-DT** eine etwas kleiner Bandlücke ($E_g^{\text{opt}} = 1,61$ eV, **PCCDI-T**: $E_g^{\text{opt}} = 1,69$ eV). Für **PCCDI-DTP** liegt das HOMO ($E_{\text{HOMO}} = -5,16$ eV) aufgrund der größeren Donor-Stärke des DTP-Bausteins, im Vergleich zu BDT²⁷⁶, energetisch niedriger als für **PCCDI-BDT** ($E_{\text{HOMO}} = -5,31$ eV), sodass sich für **PCCDI-DTP** eine um 0,16 eV kleinere Bandlücke ergibt.

Abbildung 137 zeigt die normierten optischen Spektren von **CCDI-Br** in Chloroform (links) sowie die Absorptionsspektren des **PCCDI**-Homopolymers (rechts) in Lösung und im Film. Für **CCDI-Br** werden im Absorptionsspektrum (Abb. 137: links, blaue Linie) mit Maxima bei 320, 480 und 630 nm erhalten, wobei das langwelligste Maximum die geringste Intensität aufweist. Der Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Homopolymers (Abb. 138: rechts, blaue durchgezogene Linie) zeigt, dass für **PCCDI** trotz einer Anzahl von 12-13 Wiederholungseinheiten im Polymer und der damit einhergehenden (erwarteten) Ausdehnung des π -Konjugationssystems¹⁰⁷ nur eine geringe bathochrome Verschiebung um ca. 30 nm beobachtet wird. Die Banden sind im Vergleich mit dem Monomer stark verbreitert und weisen keine vibronische Feinstruktur auf. Im Filmspektrum (blau gestrichelte Linie) ergibt sich eine leichte Rotverschiebung für die energetisch niedriger liegenden Übergänge. Im PL-Spektrum des Monomers (Abb. 137: links, schwarz gestrichelte Linie) wird eine schmale Bande mit einem

Maximum bei 653 nm und einer Schulter um 720 nm beobachtet, wohingegen das Homopolymer keine messbare Fluoreszenz zeigt.

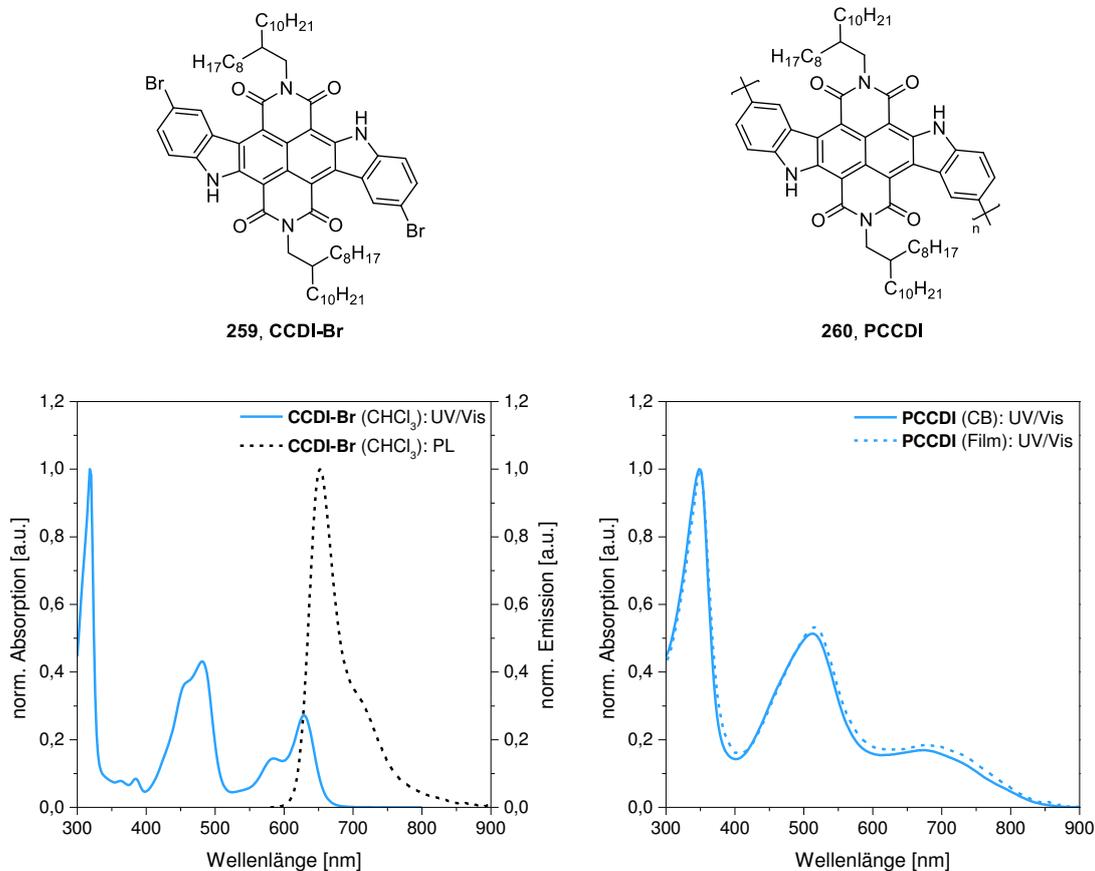


Abbildung 137 Vergleich der normierten Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) des CCDI-basierten Monomers (links, λ_{exc} = 480 nm) in Lösung und der normierten Absorptionsspektren des **PCCDI** Homopolymers (rechts) in Lösung (—) und im Film (---) (CB = Chlorbenzol)

Abbildung 138 zeigt die entsprechenden normierten Absorptionsspektren – sowohl in Lösung (durchgezogene Linien) als auch im Film (gestrichelte Linien) – für die CCDI-basierten Copolymere. Für alle Copolymere ist zu erkennen, dass die Intensität des Übergangs um 500 nm im Vergleich mit dem **PCCDI**-Homopolymer (vgl. Abb. 137: rechts) zunimmt, die Bande aber leicht hypsochrom verschoben ist. Zudem wird der Übergang oberhalb von 600 nm für **PCCDI-T**, **PCCDI-DT** und **PCCDI-DTP** – vor allem in Lösung – nicht als isolierte Bande, sondern nur als breite Schulter beobachtet. **PCCDI-BDT** zeigt einen zusätzlichen Übergang bei 410 nm. Die Filmspektren von **PCCDI-T**, **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** weisen unterhalb von 600 nm eine nahezu identische Form und Lage wie die Lösungsspektren auf, während die energetisch niedriger liegenden Übergänge bzw. Schultern eine höhere Intensität zeigen. Für **PCCDI-DT** wird für die Bande bei 480 nm im Film eine geringere Intensität beobachtet als in Lösung, der Übergang oberhalb von 600 nm ist Film deutlicher ausgeprägt. Für keins der Copolymere konnte eine messbare Fluoreszenz beobachtet werden.

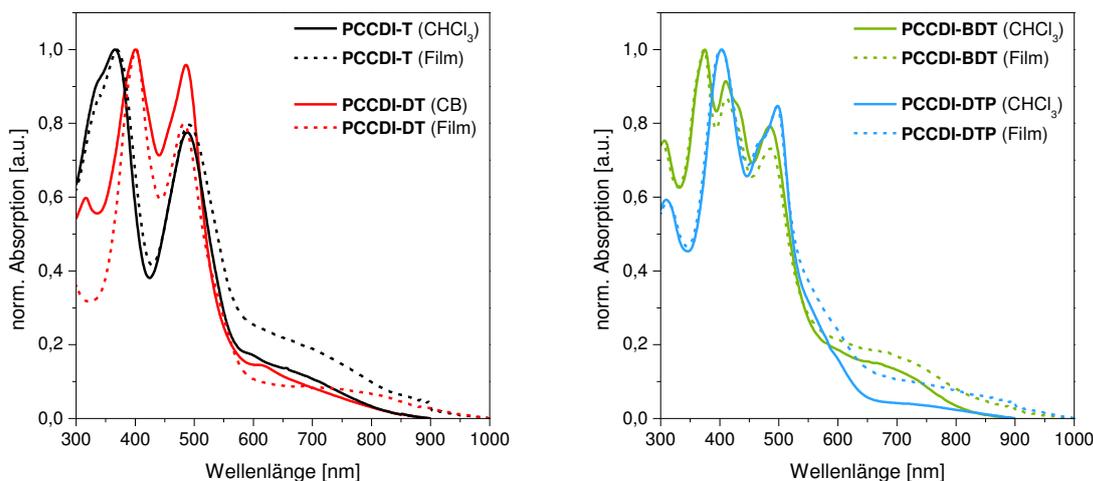
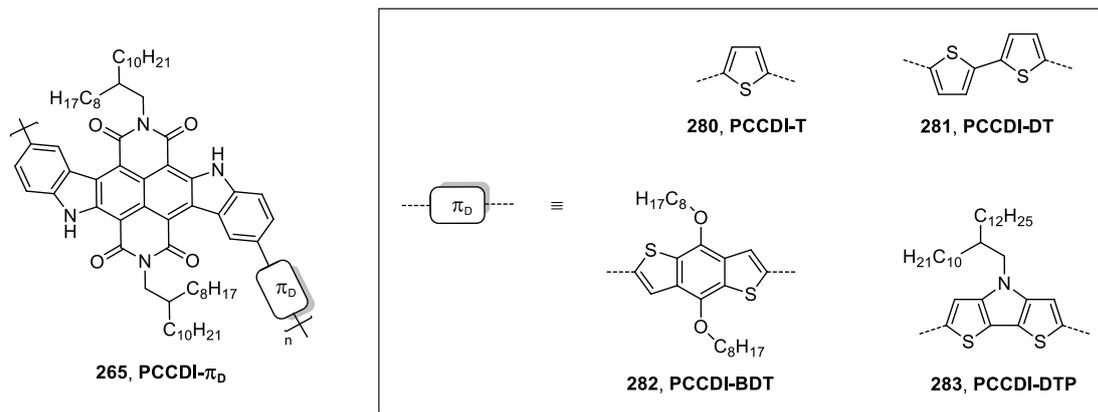


Abbildung 138 Vergleich der normierten Absorptionsspektren der CCDI-basierten Copolymere in Lösung (—) und im Film (---): **PCCDI-T** und **PCCDI-DT** (links) sowie **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** (rechts) (jeweils höchstmolekulare Fraktion, CB = Chlorbenzol)

Der Vergleich der Absorptionsspektren der Copolymere zeigt weiterhin, dass das Spektrum für das Dithiophen-basierte Copolymer **PCCDI-DT** gegenüber **PCCDI-T** leicht rotverschoben ist, da das π -Konjugationssystem für **PCCDI-DT** durch Einführung einer weiteren Thiophen-Einheit erweitert wird bzw. Dithiophen eine größere Donor-Stärke aufweist. Diese Beobachtung konnte ebenfalls für entsprechende Copolymere auf Basis von NDI gemacht werden (**284** und **285**, Abb. 139).

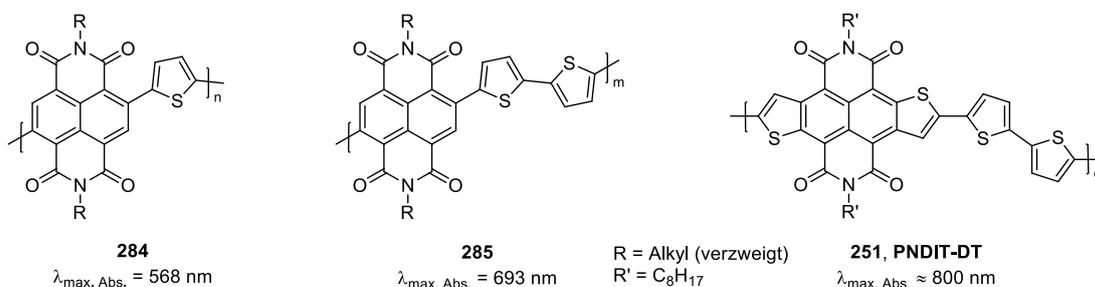


Abbildung 139 Vergleich der absoluten Absorptionsmaxima (in Lösung) für die entsprechend NDI- und NDIT-basierten Copolymere mit Thiophen bzw. Dithiophen als Elektronendonator

Hier resultiert jedoch eine deutlich größere bathochrome Verschiebung von über 120 nm beim Austausch der Thiophen- gegen Dithiophen-Einheiten.^{107, 257, 277} Die NDI-basierten Copolymere mit Thiophen (**284**, $M_n = 23600$ g/mol) und Dithiophen (**285**, $M_n = 252000$ g/mol) als Donor-Baustein weisen im Gegensatz zu **PCCDI-T** bzw. **PCCDI-DT** wesentlich höhere Molekulargewichte und energetisch deutlich niedriger liegende, intensive $\pi\text{-}\pi^*$ -Absorptionsmaxima bei 568 nm (**284**) bzw. 693 nm (**285**) auf.²⁷⁶ Für das NDI-basierte Copolymer **PNDIT-DT** wird in der Literatur ein Absorptionsmaximum von ca. 800 nm angegeben.²³⁵

Die NDI-basierten Copolymere **286** ($M_n = 85000$ g/mol) und **287** ($M_n = 14500$ g/mol) (Abb. 140) zeigen im Vergleich zu **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** ebenfalls langwellige Übergänge oberhalb von 590 nm, die jedoch im Vergleich mit den entsprechend CCDI-basierten Copolymeren deutlich höhere Intensitäten aufweisen.²⁶⁰

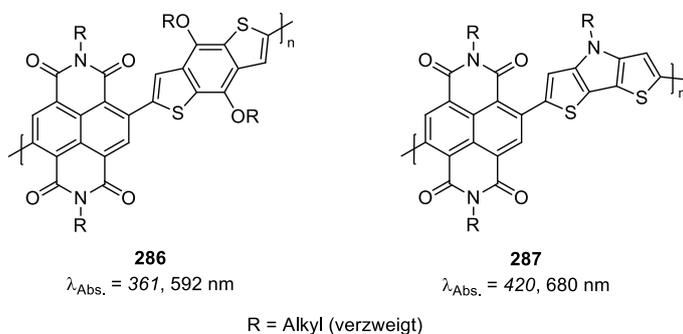


Abbildung 140 Vergleich der Absorptionsmaxima (in Lösung) der NDI-basierten Copolymere auf Basis von BDT und DTP (die absoluten Absorptionsmaxima sind kursiv gesetzt)

Eine mögliche Erklärung für die beschriebenen Ergebnisse in Hinblick auf die optischen Eigenschaften der CCDI-basierten Polymere kann in Zusammenhang mit den Substitutionspositionen in *para*- bzw. *meta*-verknüpften Carbazole diskutiert werden (Zuordnung *meta* und *para* relativ zum Stickstoffatom).²⁷⁸⁻²⁸¹ Beispielsweise zeigen die Arbeiten von Zhang *et al.*²⁷⁸ zur Polykondensation von Pt-haltigen Carbazol-Copolymeren (Abb. 141), dass bei entsprechender *meta*-Verknüpfung (**288**) eine stark bathochrome Verschiebung sowohl in der Absorption als auch in der Emission im Vergleich zu den entsprechend *para*-verknüpften Copolymeren (**289**) beobachtet wird.

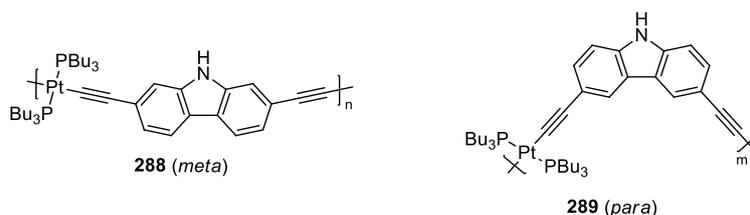


Abbildung 141 Strukturen der *meta*- bzw. *para*-verknüpften Copolymere nach Zhang *et al.*²⁷⁸

Als Erklärung wird angeführt, dass die Konjugation in den *meta*-verknüpften Einheiten über die Benzolringe erfolgt (**291**, Abb. 142: oben links). Für die *para*-verknüpften Verbindungen sind die Benzolringe kreuzkonjugiert²⁸² und die chinoide Struktur kann nur unter Erzeugung von Ladungen dargestellt werden, sodass eine teilweise Konjugation nur durch Einbeziehung des Stickstoffatoms ermöglicht wird (**293**, Abb. 142: oben rechts).²⁷⁸ Da die CCDI-Einheiten in den in dieser Arbeit hergestellten (Co-)Polymeren ebenfalls *para*-verknüpft sind, kann eine verminderte konjugative Wechselwirkung der Untereinheiten wie in Copolymer **289** (vgl. Abb. 141) angenommen werden (**295**, Abb. 142: unten).

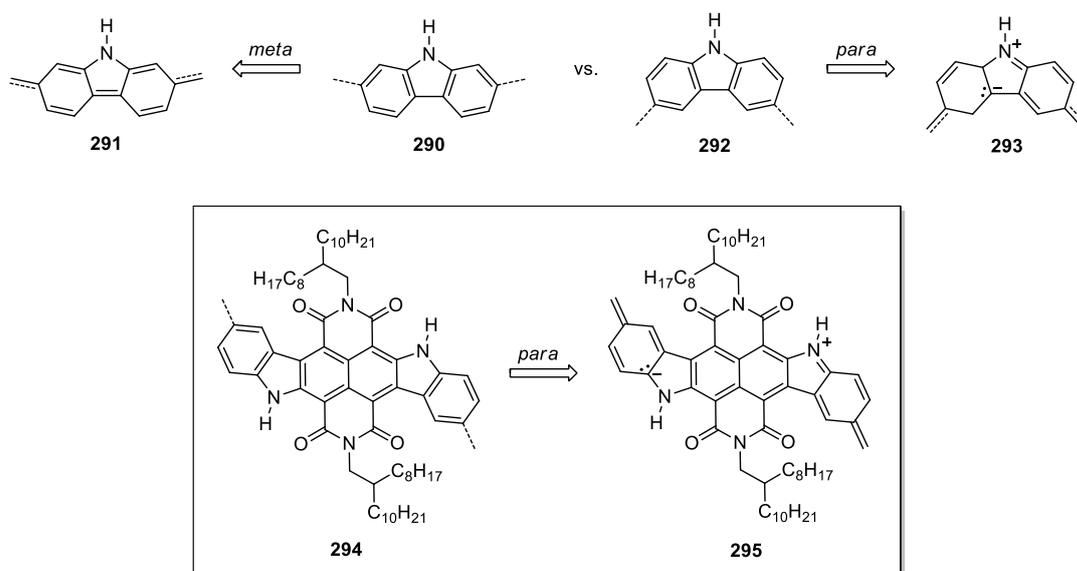


Abbildung 142 Aromatische und chinoide Strukturen von *para*- und *meta*-verknüpften Carbazolen nach Zhang et al.²⁷⁸ (oben) und chinoide Struktur von *para*-verknüpftem CCDI (unten)

Sonntag et al.²⁷⁹ beschreiben ähnliche Betrachtungen für die *para*- und *meta*-verknüpften, Carbazol-basierten Trimere **296** und **297** (Abb. 143: oben). Infolge der *para*-Verknüpfung (**296**) wird das effektiv konjugierte Segment als substituierte 1,4-Diaminobiphenylen-Einheit beschrieben, in der die elektronische Konjugation über eine lange Distanz im Gegensatz zum *meta*-verknüpften Trimer (**297**) stark reduziert ist. Dies wurde experimentell anhand des Lage der Absorptionsmaxima belegt, das für das *para*-verknüpfte Trimer **296** bei 307 nm liegt, während das Maximum für das *meta*-verknüpfte Trimer **297** um 45 nm rotverschoben ist.²⁷⁹ Für die CCDI-basierten Polymere ergibt sich für das **PCCDI**-Homopolymer ebenfalls eine Diaminoarylen-Einheit als effektiv konjugiertes Segment, welches für die Copolymere in Abhängigkeit vom Thiophen-Donor-Baustein entsprechend erweitert wird (**298**, Abb. 143: unten) und die leicht bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Copolymere im Vergleich mit **PCCDI** (vgl. Tab. 12) begründen kann.

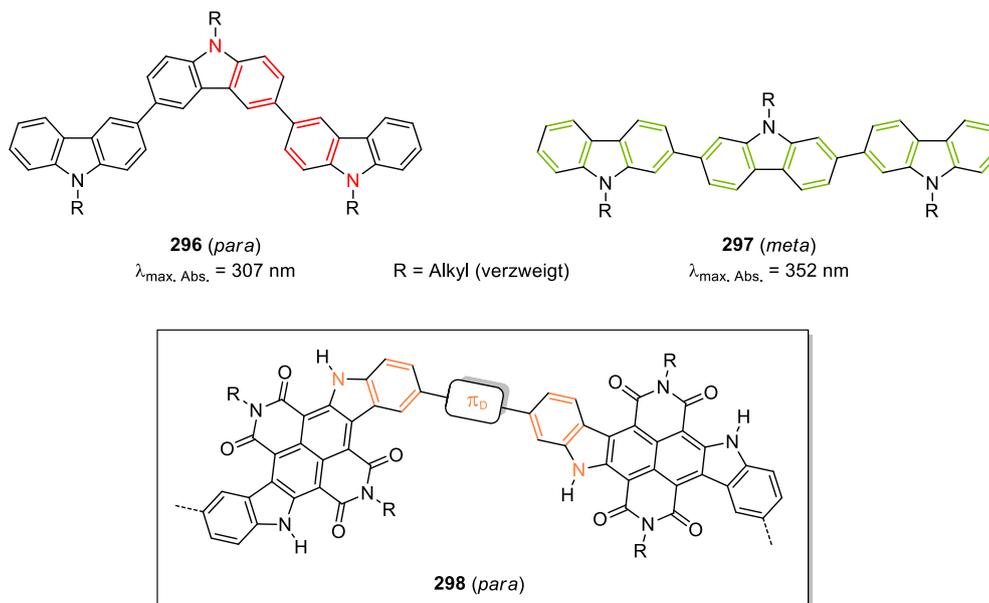


Abbildung 143 Strukturen und Absorptionsmaxima von *para*- und *meta*-verknüpften Carbazol-Trimeren nach Sonntag *et al.*²⁷⁹ und Kennzeichnung des konjugierten Segments in den CCDI-basierten Copolymeren

Als weiteres Beispiel können die Arbeiten von van Pruissen *et al.*²⁸³ für Copolymere auf Basis von Isoindigo angeführt werden (Abb. 144), bei denen das *para*-verknüpften Polymer (**299**, $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 429$) aufgrund der kreuzkonjugierten Isoindigo- und Thiophen-Einheiten im Vergleich mit dem vollständig konjugierten, *meta*-verknüpften Polymer (**300**, $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 650$) ein deutlich hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum zeigt.

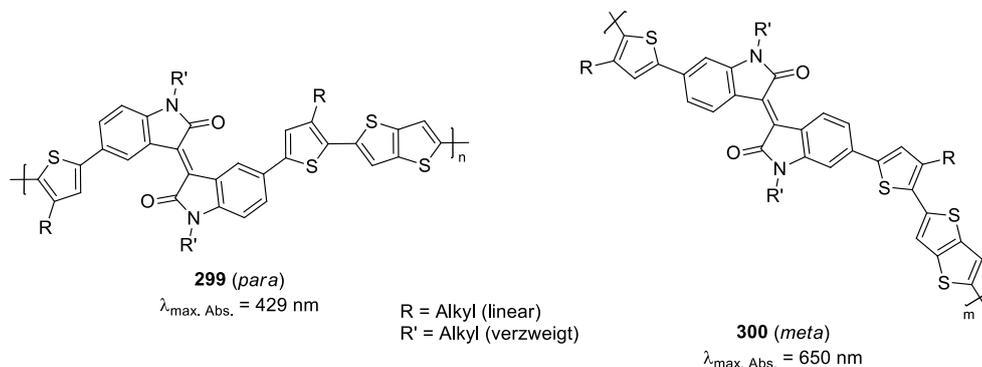


Abbildung 144 Strukturen und Absorptionsmaxima von *para*- und *meta*-verknüpften, Isoindigo-basierten Copolymeren

Es wird somit zusammenfassend vermutet, dass durch die *para*-Verknüpfung in den CCDI-basierten Polymeren die elektronische Wechselwirkung zwischen den elektronenreichen Einheiten (Carbazol, Thiophen-basierte Donoren) und dem elektronenarmen Baustein (NDI) stark verringert ist. Um die angeführte Erklärung weiter zu belegen, sollten die entsprechenden Polymere mit *meta*-Verknüpfungen synthetisiert und in Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften untersucht werden. Da die Bromierung von CCDI bevorzugt in *para*-Position

erfolgt^{98, 253-254}, müsste eine neue Strategie unter Verwendung des kommerziell erhältlichen 2,5-Dibromanilins (**301**) für die direkte Herstellung von *meta*-CCDI-Br, ausgehend von NDI-Br, untersucht werden (Abb. 145).

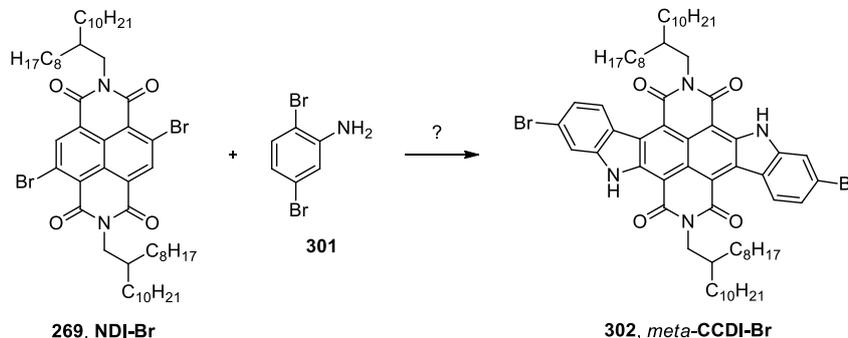


Abbildung 145 Mögliche Synthesestrategie für *meta*-CCDI-Br

2.5 Verwendung eines elektronenarmen Comonomers in der Polykondensation mit CCDI-Br

Eine bekannte Vorgehensweise zur bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums basiert auf dem Konzept des *push-pull*-Systems von Donor-Akzeptor-substituierten Verbindungen.²⁸⁴ Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, wird vermutet, dass die effektive Konjugation in den gezeigten CCDI-basierten Polymeren auf ein Diaminoarylen-Segment beschränkt ist (vgl. Kap. 2.4: Abb. 149). Daraus würde resultieren, dass nur eine begrenzte elektronische Interaktion zwischen den elektronenreichen und elektronenarmen Segmenten erfolgen kann. Daher wurde in einer weiteren Polykondensation von CCDI-Br mit einem distannylierten 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**DTBT-Sn**^{§§}) in Anlehnung an die Arbeiten von Zhao *et al.*²⁸⁵ ein zusätzlicher, elektronenarmer Baustein (Benzothiadiazol, BT) in das Polymer-Rückgrat eingebaut, der über Thiophen-Spacer mit der CCDI-Einheit verknüpft ist (**PCCDI-DTBT**, Abb. 146). **PCCDI-DTBT** wurde analog zur Herstellung der bereits aufgezeigten Copolymere über eine Kupplung nach Stille^{99, 123} in einem Mikrowellenreaktor als dunkel gefärbter Feststoff in einer Gesamtausbeute von 39 % synthetisiert, wobei jeweils 18 % auf die Chloroform- bzw. die Chlorbenzol-Fraktion entfielen. Aufgrund des starken Aggregationsverhaltens von **PCCDI-DTBT** während der GPC Analyse konnten auch unter Hochtemperatur-Bedingungen keine realen Werte für die Molekulargewichte bestimmt werden. Die erfolgreiche Verknüpfung der beiden Einheiten wurde NMR-spektroskopisch (¹H-NMR:

§§ **DTBT-Sn** wurde freundlicherweise von Dr. Daniel Dolfen zur Verfügung gestellt.

vgl. Kap. 3.13.6) nachgewiesen. Im aromatischen Bereich werden drei breite Multipletts im Intensitätsverhältnis von 2:2:10 beobachtet, wobei das Signal im Bereich von 12,03-10,54 ppm den Protonen der Amin-Funktionalitäten (2H) zugeordnet wird. Wie für die anderen (Co-)Polymere gezeigt (NMR: vgl. Kap. 2.4), wird bei 10,46-8,96 ppm das Signal für die Protonen (2H) in *ortho*-Position zu den C-C-Verknüpfungsstellen zwischen den Benzolringen der Carbazol-Einheiten erhalten. Für die verbleibenden aromatischen Protonen (10H) zeigt sich ein breites Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 8,91-6,30 ppm.

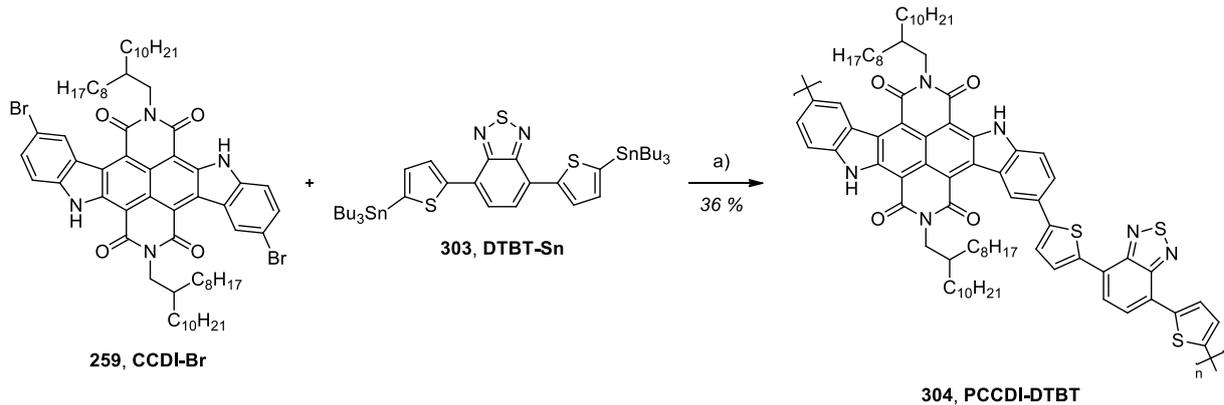


Abbildung 146 Synthese von **PCCDI-DTBT**
a) $Pd(PPh_3)_4$, Toluol/THF, MW: 140 °C, 20 min.

Die Analyse der optischen Eigenschaften zeigt (Abb. 147), dass im Gegensatz zu den bisher diskutierten Copolymeren ($\lambda_{\max. \text{Abs.}} \leq 400 \text{ nm}$) für **PCCDI-DTBT** in Lösung (CB) ein energetisch niedriger liegendes Absorptionsmaximum bei 557 nm mit einer Schulter bei 495 nm beobachtet wird, mit einer Lichtabsorption bis über 700 nm.

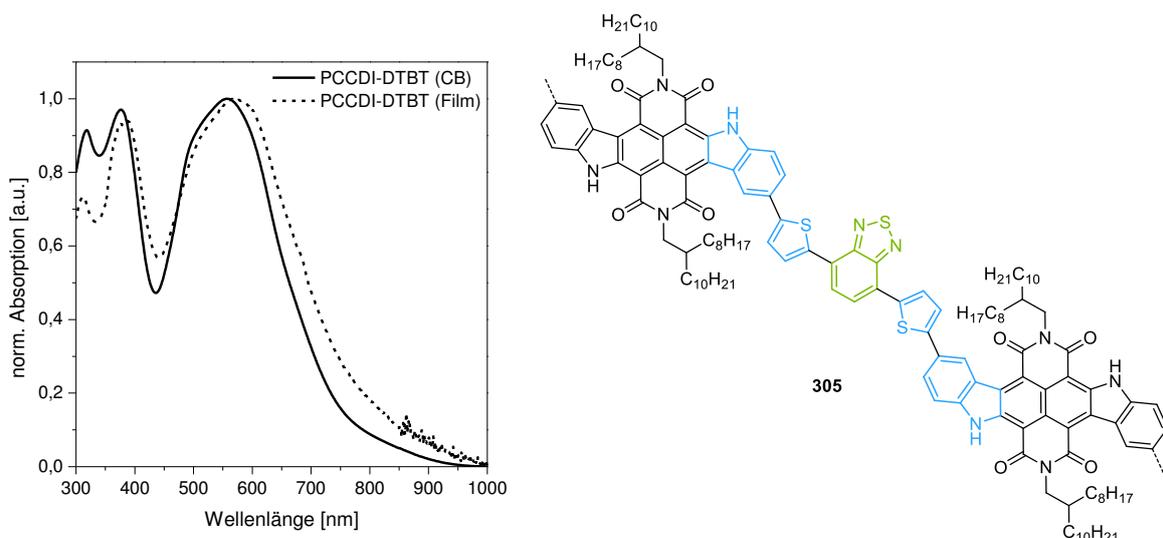


Abbildung 147 Normierte Absorptionsspektren von **PCCDI-DTBT** Lösung (—) und im Film (---)
(höchstmolekulare Fraktion, CB = Chlorbenzol)

Unterhalb von 400 nm werden zwei weitere lokale Maxima beobachtet. Im Film ergibt sich eine geringe bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima. Als mögliche Erklärung für das rotverschobene Absorptionsmaximum im Vergleich mit den in Kapitel 2.4 gezeigten (Co-)Polymeren kann – wie bereits erwähnt – die Einführung der BT-Einheit und des daraus resultierenden *push-pull*-Effekts (**305**, Abb. 147: rechts) zwischen elektronenreichen (blau gekennzeichnet) und elektronenarmen (grün gekennzeichnet) Segmenten (D-A-System) herangezogen werden.²⁸⁴ Jedoch können auch die eingeführten Thiophen-Spacer Einfluss auf die Konformation entlang der Polymerkette (zunehmende Planarisierung) und damit auf die Überlappung der p-Orbitale und die Ausdehnung des π -Konjugationssystem haben.²⁶⁰

2.6 Zusammenfassung und Ausblick

In Weiterführung der Arbeiten von Würthner und Mitarbeitern²⁵⁴⁻²⁴⁶ wurde ein CCDI-basiertes Monomer zur Synthese des Homopolymers **PCCDI** (nach Yamamoto) und unterschiedlicher Copolymere (**PCCDI- π D**) auf Basis von alternierenden CCDI- und (Oligo-)Thiophen-Bausteinen (nach Stille) verwendet (Abb. 148).

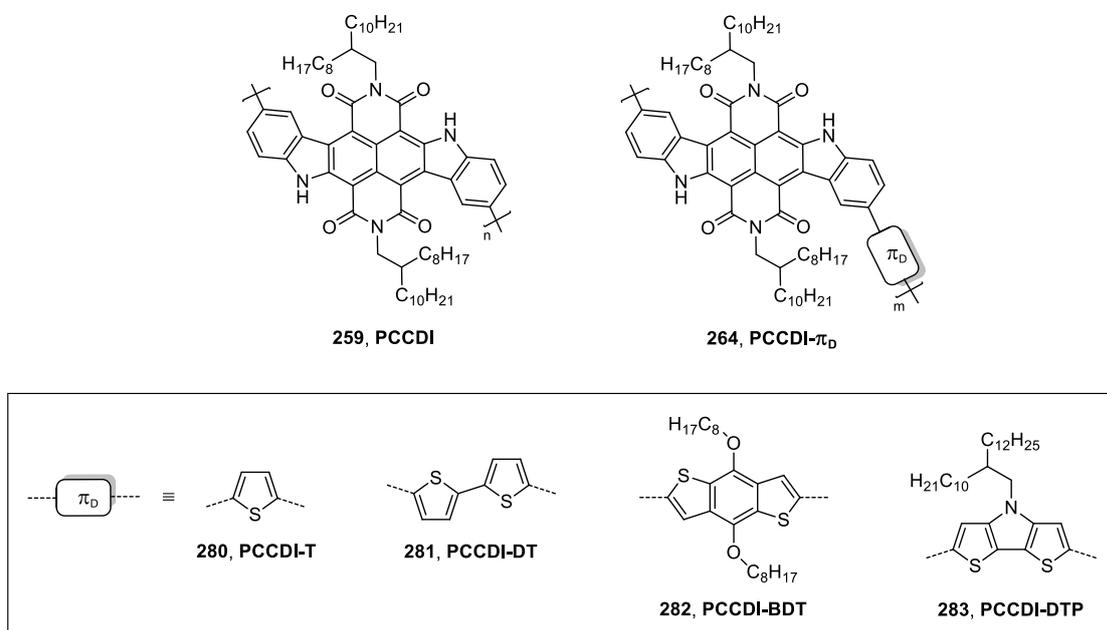


Abbildung 148 Strukturen der synthetisierten CCDI-basierten (Co-)Polymere

Dabei zeigte das Homopolymer **PCCDI** im Vergleich mit den Copolymeren die höchsten Molekulargewichte ($M_n = 13000$ g/mol, ca. 12-13 Wiederholungseinheiten). Bei der Herstellung von **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** wurde dabei im Gegensatz zu **PCCDI-T** und **PCCDI-DT** ein größerer Anteil an höhermolekularen Polymerketten gebildet, was zu breiten

Molekulargewichtsverteilungen führt. Es wird vermutet, dass die geringen Löslichkeiten von **CCDI-Br** sowie der daraus gebildeten (Co-)Polymere bei Verwendung von unsubstituierten Thiophen- bzw. Dithiophen-Comonomeren im Vergleich zu alkylierten BDT- bzw. DTP-Comonomeren die geringen Molekulargewichte begründen. Die Polykondensationen wurden in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt, bei dem die verwendete Menge an Lösungsmittel auf maximal 15 mL limitiert ist. Daher wäre es für zukünftige Arbeiten interessant zu untersuchen, ob sich die Molekulargewichte durch Erhöhung der Lösungsmittelmenge unter konventionellen Bedingungen (Polykondensation im Reaktionskolben) vergrößern lassen. Zudem könnte in Bezug auf **PCCDI-T** und **PCCDI-DT** der Einsatz von alkylierten Thiophen-Comonomeren in Betracht gezogen werden, um die Löslichkeit der gebildeten Polymerketten weiter zu verbessern.²⁵⁶

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der (Co-)Polymere hat gezeigt, dass die energetisch niedriger liegenden Übergänge oberhalb von 600 nm für alle Polymere nur sehr geringe Intensitäten aufweisen. Der Vergleich mit anderen *para*- bzw. *meta*-verknüpften Carbazol-basierten Materialien lässt vermuten, dass die *para*-Verknüpfung der CCDI-Einheit in den Polymeren die effektive Konjugation entlang des Polymer-Rückgrats stark einschränkt und eine weitgehende elektronische Entkopplung der NDI-Kerne resultiert. Für eine detailliertere Aussage könnten zukünftig die entsprechend *meta*-verknüpften (Co-)Polymere synthetisiert und deren optoelektronischen Eigenschaften analysiert werden. Im Vergleich zu den entsprechenden NDI- und NDIT-basierten Materialien könnten die CCDI-basierten Polymere auch im Hinblick auf ihre Eigenschaften als halbleitende Materialien (Ladungsträgermobilitäten: n- und/oder p-Typ) untersucht werden.

Für das Copolymer **PCCDI-DTBT** (Abb. 149) mit dem elektronenarmen DTBT-Baustein wird ein intensiverer, energetisch niedrig liegender Übergang bei 557 nm beobachtet.

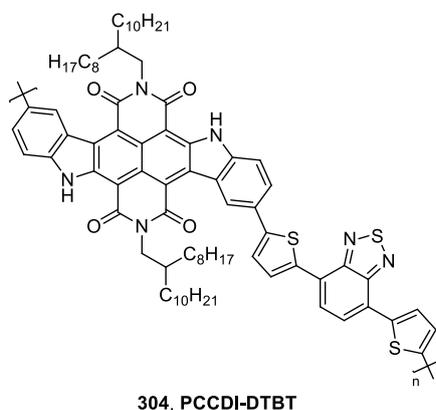


Abbildung 149 Struktur des CCDI-basierten Copolymers mit DTBT als Comonomer-Einheit

Um die genaue Ursache des Effekts (erweitertes *push-pull*-System, Planarisierung der Polymerkette) zu ermitteln, könnte in zukünftigen Arbeiten der Einfluss von unterschiedlichen elektronenreichen und elektronenarmen Comonomer-Einheiten, die mit und ohne Thiophen-Spacer mit den CCDI-Bausteinen verknüpft sind, auf die optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Arbeiten von Fukuta *et al.*²⁶⁰ (Abb. 150: oben) zeigen, dass die Einführung von (alkylierten) Thiophen-Spacern zwischen die NDI- und die BDT- (**306**) bzw. DTP-Einheiten (**307**) eine Intensivierung und Rotverschiebung der energetisch niedrig liegenden Übergänge ermöglicht. Begründet wird diese Beobachtung anhand der Ausdehnung des π -Konjugationssystems und einer Erhöhung der Coplanarität im Polymerrückgrat.

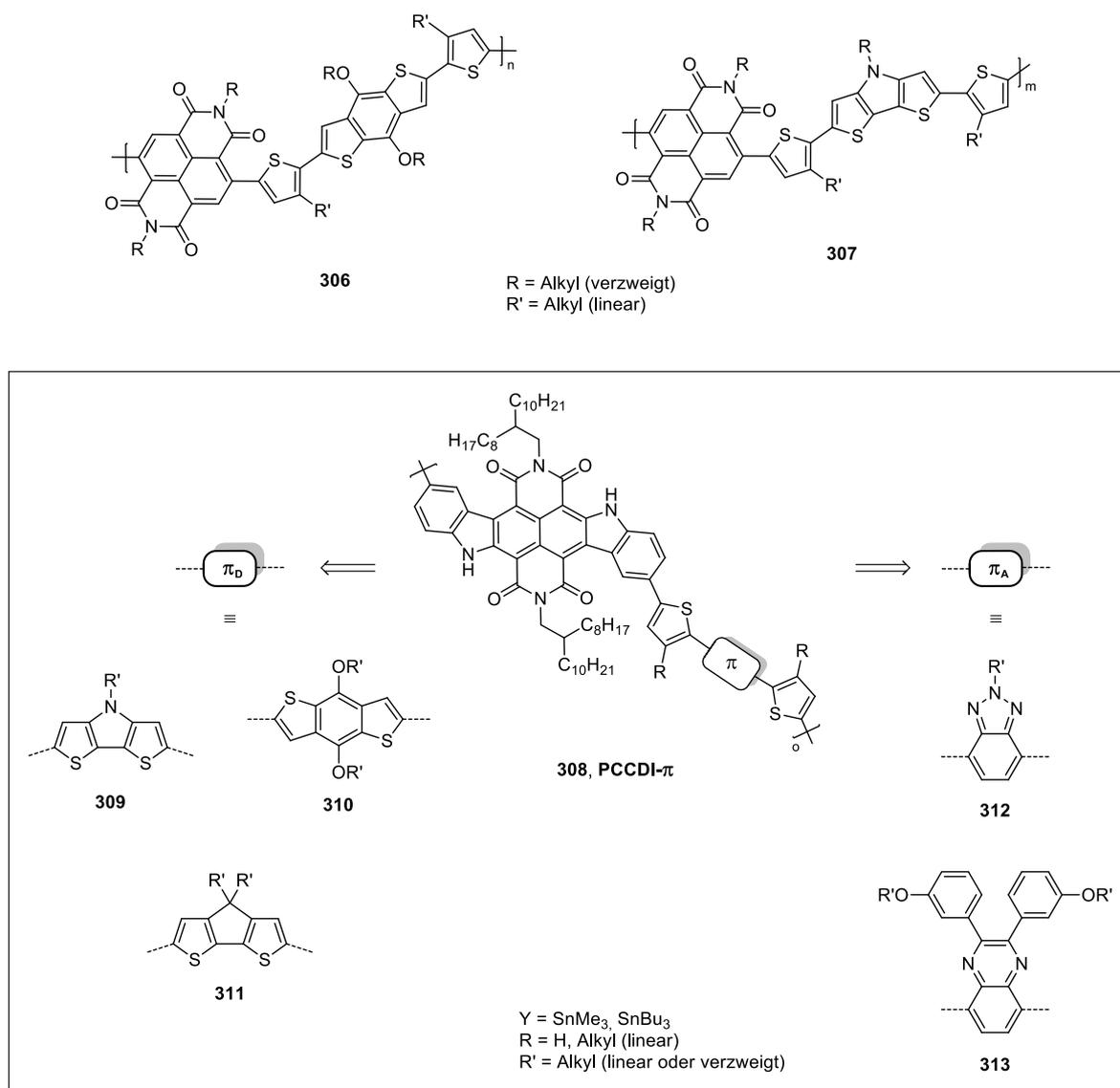


Abbildung 150 Strukturen von NDI-basierten Copolymeren mit Thiophen-Spacern (oben) und Alternativen (unten) für weitere π -Donoren (links) und mögliche π -Akzeptoren (rechts) in CCDI-basierten Copolymeren mit Thiophen-Spacern

Aufgrund dessen könnte überprüft werden, ob die Einführung von (alkylierten) Thiophen-Spacern (Abb. 150: unten links, **309** und **310**) für **PCCDI-BDT** und **PCCDI-DTP** ebenfalls in einer Rotverschiebung der optischen Spektren resultiert. Neben BDT und DTP könnten auch Comonomer-Einheiten auf Basis von Cyclopentadithiophen (**311**) untersucht werden.²⁸⁶⁻²⁸⁷ Als Alternative zum DTBT-Baustein in **PCCDI-DTBT** (vgl.: Abb. 149) könnten auch andere Copolymere mit unterschiedlich starken Akzeptor-Bausteinen²⁸⁸, wie im unteren rechten Teil von Abbildung 150 dargestellt, in Betracht gezogen werden. Neben alkyliertem Benzotriazol²⁸⁹ (**312**), über das zusätzliche, löslichkeitsvermittelnde Alkylketten eingeführt werden können, könnten auch Quinoxalin-Bausteine (**313**) verwendet werden²⁹⁰.

Neben dem in dieser Arbeit verwendeten CCDI-basierten Baustein (**314**) sind auch die entsprechenden Sauerstoff- (**315**) bzw. Schwefel-verbrückten (**316**) Analoga literaturbekannt (Abb. 151).^{246, 291} Da sie sich in ihren optischen Eigenschaften signifikant voneinander unterscheiden, könnte die Synthese und Charakterisierung der entsprechenden (Co-)Polymere auf Basis der Monomere **315** und **316** ebenfalls in Betracht gezogen werden.

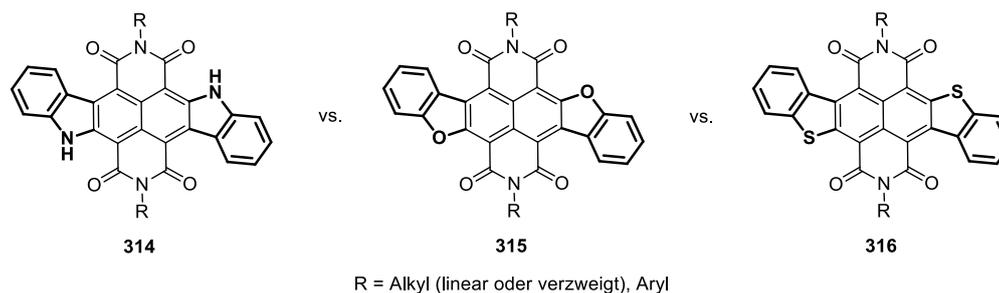


Abbildung 151 Strukturen der Sauerstoff- und Schwefel-verbrückten Analoga von **CCDI**

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Bedingungen

3.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel sowie absolutes THF, Toluol und DMF wurden von den Firmen ABCR GmbH, VWR, Sigma-Aldrich Co., TCI Deutschland GmbH, Grüssig GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG, Fisher Scientific und ChemSolute erworben und – mit Ausnahme von 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren (**Py-BPin**) – ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. **Py-BPin** wurde vor Verwendung in den Polykondensationsreaktionen aus Ethanol (p. a.) umkristallisiert.

3.1.2 Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die Reaktionskontrollen mittels DC wurden Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV254 der Firma Macherey-Nagel verwendet (Schichtdicke 0,2 mm). Die Visualisierung erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe bei 254 nm und 366 nm sowie gängiger Anfärbereagenzien.

3.1.3 Entgasen von Lösungsmitteln

Die für die Suzuki-basierten Polykondensationsreaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden durch Gasaustausch (Luft gegen Argon) über eine Schlenklinie "entgast".

3.1.4 Konzentrationsfällung

Zur Aufreinigung von kristallinen Verbindungen wurde neben der Methode der Umkristallisation auch die Konzentrationsfällung angewandt. Dazu wird das jeweilige Monomer in DCM bzw. Aceton gelöst und mit einem weniger guten Lösungsmittel (meist Ethanol oder *n*-Hexan) verdünnt. Anschließend wird das DCM bzw. Aceton am Rotationsverdampfer langsam entfernt. Das saubere Produkt fällt beim Abkühlen auf RT – oder wenn nötig zusätzlich in der Kälte – aus und kann anschließend im Vakuum abfiltriert werden.

3.1.5 Präparative Säulenchromatographie

Für die manuelle säulenchromatographische Aufreinigung der Monomere wurde Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 63-200 µm) der Firma Merck sowie deaktiviertes Aluminiumoxid

(10 % Wasseranteil) verwendet. Bei komplexeren Trennproblemen fand das Flash-Chromatographie-System der Firma Grace (Modell Reveleris-X2) unter Verwendung von vorgefertigten Säulen (Modell Resolv Silica Cartridge Silica 40 μm) ihre Anwendung. Der Flash-Chromatograph der Firma Grace wurde ebenfalls für Trennprobleme verwendet, bei der die Umkehrphasen-Chromatographie genutzt werden musste. Für die Trennungen wurden RP-C18 40 μm -Säulen der Firma Grace Reveleris verwendet. Feste Proben wurden entweder mit Hilfe des entsprechenden Feststoffaufgabesystems der Firma Biotage bzw. Grace oder im Eluenten gelöst aufgegeben. Flüssige Proben wurden verdünnt (Eluent) und mit Hilfe einer Spritze injiziert. Alle verwendeten Eluenten und Säulengrößen können den jeweiligen Versuchsdurchführungen entnommen werden.

3.1.6 Schutzgas

Alle luftempfindlichen Reaktionen bzw. Verbindungen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt bzw. gelagert.

3.1.7 Trocknung von Lösungsmitteln

Das für die Miyaura-Borylierung verwendete 1,4-Dioxan wurde in Anwesenheit von Aluminiumhydrid für eine Stunde auf 120 °C erwärmt, anschließend unter Argon-Schutzgasatmosphäre destilliert und über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Dichlormethan wurde über aktives Aluminiumdioxid getrocknet und über Molekularsieb (3 Å) gelagert.

3.2 Geräte und Parameter

3.2.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der Molekulargewichte M_n , M_w und M_p erfolgte mit Hilfe einer analytischen GPC Anlage der Firma PSS (Modell Agilent SECurtiy GPC System) unter Verwendung von THF, Toluol oder Chloroform als Eluenten (Relativmethode, Polystyrol als Standard). Zur Detektion wurden ein Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) und ein RI-Detektor (G1362A) für THF als Eluent und ein UV-Detektor (VWD G1329A ALS) und ein RI-Detektor (C1362A) für Chloroform als Eluent verwendet. Zur Trennung wurden zwei 8 x 300 mm GPC Säulen und eine 8 x 50 mm Vorsäule (Modell PSS SDV analytical linear M für THF und MZ Gel SDplus linear für Chloroform, Partikelgröße 5 μm) eingesetzt. Die Hochtemperatur-GPC Analysen wurden am Max-Planck-Institut (MPI) für Polymerforschung in Mainz sowie von der Firma

PSS durchgeführt. Am MPI wurde das GPC-System Water Alliance 2000 mit einem RI-Detektor verwendet. Als Säule wurde eine PLgel MIXED-B und als Vorsäule eine PLgel Guard eingesetzt. Die Firma PSS nutzte SDV 5 µm-Säulen. Als Eluent wurde 1,2,4-Trichlorbenzol bei einer Temperatur von 135 °C verwendet.

3.2.2 IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren wurden an einem FT/IR-4200 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Jasco aufgenommen. Die Intensitäten der Banden werden mit Hilfe folgender Abkürzungen beschrieben: s (stark), m (medium), w (schwach), vw (sehr schwach), br (breit). Für die Zuordnung werden folgende Abkürzungen verwendet: aliph. (aliphatisch), arom. (aromatisch).

3.2.3 Massenspektrometrie

APCI: Bei der Bestimmung der Massen mittels APCI (*atmospheric-pressure chemical ionization*) fand ein Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltronik seine Anwendung. Die APCI-Einheit besteht aus einer APCI-Quelle mit Corona-Entladungsnadel, die an der Bergischen Universität Wuppertal entwickelt wurde.

APLI: Zur Bestimmung der Massen mittels APLI (*atmospheric-pressure laser ionization*) wurde ein Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltronik verwendet. Die APLI-Einheit setzt sich aus einer APLI-Quelle (Eigenbau der Bergischen Universität Wuppertal) und einem KrF*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL aus Wermelskirchen zusammen.

ESI: Analog der Bestimmung mittels APCI bzw. APLI wurde ein micrOTOF der Firma Bruker Daltronik für die Bestimmung der Massen mittels ESI (Elektronenspray-Ionisation) verwendet.

FD-MS: Die Bestimmung der Massen mittels FD (Felddesorption) erfolgte am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Verwendung eines Sektor-Feld-MS (ZAB2-SE-FPD) der Firma VD Instruments.

GC-MS: Die Massenbestimmung mittels GC-MS erfolgte unter Verwendung eines Shimadzu GC 17A QP 5050- oder Agilent 5975-Massendetektors in Verbindung mit einer FS-OV1-CB 0,25-Säule. Helium diente als Trägergas und die Injektion der Probe wurde bei einer Temperatur von 280 °C durchgeführt. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoßionisation (EI) mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV verwendet.

MALDI: Am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz wurden die Massen mittels MALDI (*matrix-assisted laser desorption/ionization*) unter Verwendung eines Bruker Reflex-TOF-Massenspektrometers bestimmt.

3.2.4 Mikrowellenreaktor

Alle Mikrowellen-gestützten Reaktionen wurden in einem Initiator-Classic-Mikrowellenreaktor der Firma Biotage (max. Leistung 400 W) durchgeführt. Die jeweils verwendeten Lösungsmittel sowie Reaktionszeiten und Temperaturen können den entsprechenden Reaktionsvorschriften entnommen werden.

3.2.5 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ - und DEPT-NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 MHz bzw. Avance III 600 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker unter Verwendung deuterierter Lösungsmittel und Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Für die Zuordnung der Signale wurden zudem COSY-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren zu Hilfe genommen. Bei der Auswertung wird die chemische Verschiebung in ppm angegeben und die Kopplungskonstante J in Hz. Als Referenz dient das ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -Signal des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels. Zur Zuordnung der Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: d (Dublett), t (Triplett), quint (Quintett), m (Multipllett), dd (Dublett vom Dublett). Breite Signale werden mit einem zusätzlichen "br" gekennzeichnet (z. B. brs = breites Singulett). Alle Polymere wurden im Gegensatz zu den Standard-Proben in NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 10 mm vermessen (Standard: 5 mm Ø). Die jeweils verwendeten Lösungsmittel und Temperaturen können den Reaktionsvorschriften entnommen werden. Für die Zuordnung der Signale für die Wasserstoffatome wird eine Nummerierung verwendet, die von der Nummerierung nach IUPAC abweicht. Für die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Polymere werden nur die Signale aufgelistet, die eindeutig vom Grundrauschen zu unterscheiden sind.

3.2.6 Photoelektronenspektroskopie unter Atmosphärenbedingungen

Zur Bestimmung der Lage der HOMO-Energieniveaus der synthetisierten Polymere wurde ein Photoelektronenspektrometer der Firma Riken Keiki (Modell AC-2) verwendet. Der Messbereich liegt zwischen 3,4 eV und 6,2 eV.

3.2.7 Photolumineszenzspektroskopie (PL)

Die Photolumineszenzspektren wurden an einem FluroMax-4 Spektrometer der Firma Horiba Scientific aufgenommen. Das Spektrometer ist mit einer Ulbricht-Kugel (QuantaPhi) ausgestattet, die zur Bestimmung der Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) verwendet wurde. Bei der Auswertung werden die Photolumineszenzmaxima mit λ_{\max} gekennzeichnet und die jeweils verwendete Anregungswellenlänge als λ_{exc} . Das absolute Maximum wird in kursiver Schrift angegeben und Schultern am zugehörigen Maximum werden in Klammern gesetzt. Die Bestimmung der PLQY in Lösung erfolgte bei einer optischen Dichte von 0,05 und für die Bestimmung der PLQY im Film (aus 8 mg/mL-Lösungen) wurde die Methode nach de Mello²⁹² verwendet.

3.2.8 Spin Coater

Polymerfilme auf Quarzglas wurden aus 8 mg/mL-Lösungen (Chloroform bzw. Chlorbenzol) mit Hilfe eines Süss MicroTec Spin-Coaters hergestellt.

3.2.9 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA der Polymere wurde mit Hilfe eines TGA/DSC1 STAR-Systems der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Als Analysegas wurde Argon mit einer Flussrate von 50 mL/min und einer Heizrate von 10 K/min verwendet. Zum einheitlichen Vergleich wird die Temperatur $T_{5\%}$ angegeben, bei der für die Substanz ein Masseverlust von 5 % beobachtet wird.

3.2.10 UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren im UV/Vis-Bereich wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco aufgenommen. Bei der Auswertung werden die Absorptionsmaxima mit λ_{\max} gekennzeichnet. Das absolute Maximum wird in kursiver Schrift angegeben und Schultern am zugehörigen Maximum werden in Klammern gesetzt.

3.3 Abschätzung der optischen Bandlücke¹³⁰⁻¹³¹

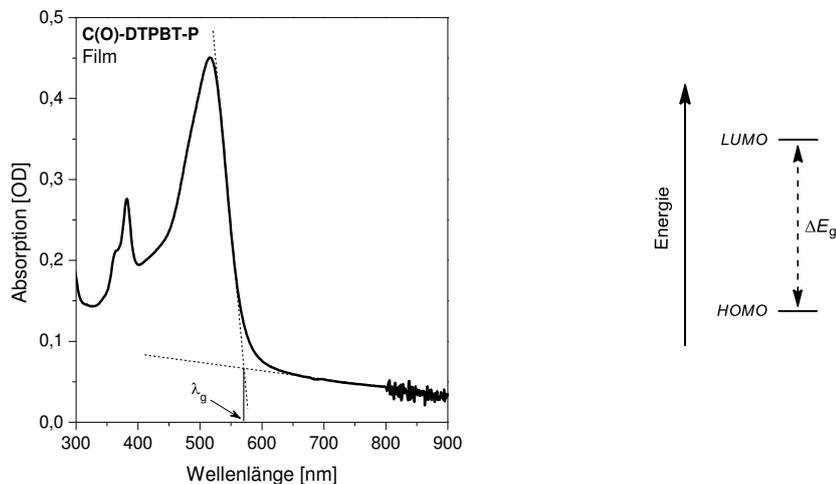


Abbildung 152 Darstellung zur Bestimmung der Wellenlänge der optischen Bandlücke (λ_g [nm]) am Beispiel von C(O)-DTPBT-P (links) und Definition der Bandlücke (rechts)

Die Bandlücke E_g beschreibt die Differenz zwischen dem niedrigsten unbesetzten (LUMO) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) (Abb. 152: rechts) und kann u. a. aus dem Festkörper- Absorptionsspektrum des Materials (E_g^{opt}) bestimmt werden. Die Vorgehensweise zur Abschätzung der optischen Bandlücke E_g^{opt} ist in Abbildung 152 (links) dargestellt. Durch Anlegen einer Tangente an die rechte Flanke des langwelligsten Absorptionsmaximums wird aus dem Schnittpunkt mit der Wellenlängenchse bzw. der Verlängerung der Grundlinie die Wellenlänge λ_g der optischen Bandlücke bestimmt. Die Energie der Photonen ist im Allgemeinen durch Gleichung (6) beschrieben, wobei $h = 4,135667516 \cdot 10^{-15}$ eVs für das Planck'sche Wirkungsquantum und $c = 299792458$ m/s für die Lichtgeschwindigkeit steht.

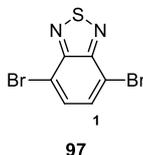
$$E[\text{eV}] = h \cdot \tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1243,125}{\lambda} \text{ eV} \cdot \text{nm} \quad (6)$$

Für die Berechnung der optischen Bandlücke wird zur Berücksichtigung der Bindungsenergie der Exzitonen ein Korrekturfaktor von ca. 0,3 eV verwendet. Somit ergibt sich zur Abschätzung der optischen Bandlücke Gleichung (7).

$$E_g^{\text{opt}}[\text{eV}] \approx \left(\frac{1243,125}{\lambda_g} + 0,3 \right) \text{ eV} \cdot \text{nm} \quad (7)$$

3.4 Synthese der DTPBT-basierten Monomere

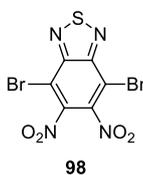
3.4.1 4,7-Dibrombenzo[2,1,3]thiadiazol (**97**)⁹⁶



In einem 500 mL-Dreihalskolben wird 47 %ige wässrige Bromwasserstoffsäure (150 mL) vorgelegt. Benzo[2,1,3]thiadiazol (15,0 g, 110,0 mmol) wird portionsweise hinzugegeben, das Gemisch auf 135 °C erwärmt und elementares Brom (16,9 mL, 330 mmol) in 47 %iger Bromwasserstoffsäure (100 mL) innerhalb von 1 h hinzugetropft. Der Ansatz wird mit 47 %iger Bromwasserstoffsäure (110 mL) verdünnt und für 16 h bei 135 °C zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz im Eiswasser-Bad gekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Überschüssiges Brom wird mit einer Natriumsulfit-Lösung vernichtet. Das Rohprodukt wird mit viel Wasser gewaschen, in neun Fraktionen aufgeteilt und aus je 800 mL Ethanol umkristallisiert, heiß abfiltriert und das Produkt in der Kälte kristallisiert. Der Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird eingengt und erneut umkristallisiert. Das Produkt wird in Form hellgelb gefärbter Nadeln in einer Ausbeute von 88 % (28,6 g, 97,0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,72 (s, 2H, H₁). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 153,0; 132,3; 113,9. GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 294.

3.4.2 4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol (**98**)⁹⁷

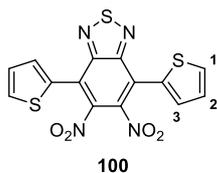


Konzentrierte Schwefelsäure (132 mL, 2477 mmol) wird bei 0 °C in einem 500 mL-Dreihalskolben vorgelegt und vorsichtig mit rauchender Salpetersäure (132 mL, 2955 mmol) versetzt. 4,7-Dibrombenzo[2,1,3]thiadiazol (**97**) (23,80 g, 81,0 mmol) wird innerhalb von 1,5 h portionsweise bei 0 °C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe weitere 30 min bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Die sich

bildenden Gase werden mit Argon aus dem Gasraum verdrängt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben, der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in DCM aufgenommen und mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase und einem Lösemittelgradienten von 35 % Chloroform in *n*-Hexan auf 50 % Chloroform in *n*-Hexan (in 5 % Schritten). Das Produkt wird in Form hellgelb gefärbter Kristalle in einer Ausbeute von 33 % (10,27 g, 26,7 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 151,4; 144,9; 110,3. **MS (FD)**: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 385$.

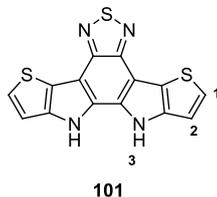
3.4.3 5,6-Dinitro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**100**)⁹⁹⁻¹⁰¹



4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol (**98**) (5,30 g, 13,8 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) (145 mg, 207 μmol) werden in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (100 mL) gelöst. 2-(Tributylstannyl)thiophen (7,5 mL, 30 mmol) wird tropfenweise hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf Wasser gegeben, der Feststoff abfiltriert und in DCM wieder aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird durch Konzentrationsfällung mit DCM und *n*-Hexan aufgereinigt. Anschließend wird das Produkt abfiltriert und mit wenig eiskaltem *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wird als orange gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 76 % (4,10 g, 10,5 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 323 K): δ [ppm] = 7,69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, 2H, H_1); 7,48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3,3$ Hz, 2H, H_3); 7,20-7,17 (m, 2H, H_2). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 323 K): δ [ppm] = 152,5; 142,0; 131,8; 131,4; 129,8; 128,3; 121,8. **MS (FD)**: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 391$.

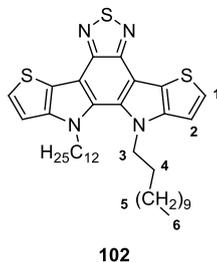
3.4.4 10,11-Dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**101**)¹⁰³⁻¹⁰⁴



In einem ausgeheizten 500 mL-Einhalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre 5,6-Dinitro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazol (**100**) (1,80 g, 4,6 mmol) und Triphenylphosphin (12,09 g, 46,1 mmol) vorgelegt und mit *o*-Dichlorbenzol (231 mL) versetzt. Mit Hilfe einer Spritze wird unter Rühren für 15 min Argon durch das Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 16 h auf 180 °C erwärmt (Metallblock). Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Hochvakuum entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase und einem Gemisch aus 30 % Aceton in *n*-Hexan. Das Produkt wird als orangebraun gefärbtes Pulver in einer Ausbeute von > 99 % (1,50 g, 4,6 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 11,85 (s, 2H, H₃); 7,59 (d, ³J_{HH} = 5,1 Hz, 2H, H₁); 7,41 (d, ³J_{HH} = 5,1 Hz, 2H, H₂). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ [ppm] = 146,9; 141,0; 129,5; 126,5; 118,9; 112,8; 106,6. MS (FD): *m/z* [M+H]⁺ = 327.

3.4.5 10,11-Didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**102**)⁸⁷

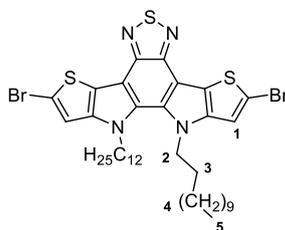


In einem 100 mL-Zweihalskolben werden 10,11-Dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**101**) (0,47 g, 1,4 mmol), Kaliumiodid (9,3 mg, 56 μmol) und 1-Bromdodecan (2,1 ml, 9 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in DMSO (46 mL) vorgelegt. Anschließend wird das Gemisch auf 80 °C erwärmt, Kaliumhydroxid (0,94 g, 16,8 mmol) im

Argon-Gegenstrom hinzugegeben und für 16 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf RT gekühlt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung mit Kieselgel als feste Phase erfolgt unter Verwendung eines Ethylacetat/*n*-Hexan Eluentengemischs im Verhältnis 1:10. Das Produkt wird in Form goldgelb gefärbter, glänzender Plättchen in einer Ausbeute von 50 % (0,46 g, 0,7 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, 2H, H₁); 7,18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, 2H, H₂); 4,50 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 4H, H₃); 1,83 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, 4H, H₄); 1,29-1,08 (m, 36H, H₅); 0,87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 6H, H₆). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 147,6; 145,5; 132,2; 126,8; 121,3; 111,7; 110,9; 50,4; 31,9; 30,0; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,3; 29,0; 26,5; 22,7; 14,1. **MS (APLI)**: m/z [M]⁺ = 662,3458 (calc. m/z [M]⁺ = 662,3511 [C₃₈H₅₄N₄S₃]).

3.4.6 2,8-Dibrom-10,11-didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol-[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (DTPBT-Br)⁸⁸



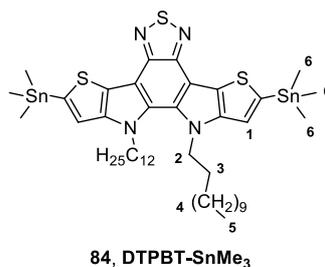
91, DTPBT-Br

Unter Schutzgasatmosphäre wird 10,11-Didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol-[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**102**) (1,20 g, 1,8 mmol) in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben in trockenem THF (107 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Lichtausschluss wird *N*-Bromsuccinimid (0,80 g, 4,5 mmol) in einer Portion im Argon-Gegenstrom hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei 0 °C gerührt, auf Eis gegeben und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (80 g Säule, 500 mg Beladung). Als Eluent wird ein Gradient von *n*-Hexan auf

2 % Ethylacetat in *n*-Hexan gewählt. Nach erfolgter Trennung kristallisiert das gelb gefärbte Produkt aus und wird nach Filtration in einer Ausbeute von 50 % (0,73 g, 0,9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,18 (s, 2H, H₁); 4,38 (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, H₂); 1,79 (quint, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, H₃); 1,32-1,05 (m, 36H, H₄); 0,87 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 6H, H₅). **¹³C{H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 147,1; 143,1; 130,8; 121,3; 115,0; 113,6; 110,7; 50,4; 31,9; 30,0; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,3; 29,0; 26,5; 22,7; 14,1. **MS (APLD)**: m/z [M]⁺ = 820,1679 (calc. m/z [M]⁺ = 820,1703 [C₃₈H₅₂Br₂N₄S₃]). **UV/Vis**: λ_{max}. [nm] = 347 (315, 335, 365), 442 (CHCl₃). **PL** (λ_{exc}. [nm] = 340): λ_{max}. [nm] = 583 (CHCl₃).

3.4.7 10,11-Didodecyl-2,8-bis(trimethylstannyl)-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (DTPBT-SnMe₃)⁹¹



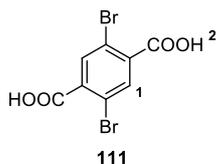
Zur Herstellung von Lithiumdiisopropylamid (LDA) wird Diisopropylamin (1,3 ml, 9 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in einem ausgeheizten 50 mL-Zweihalskolben in trockenem THF (17 ml) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Eine 2,8 M Lösung von *n*-Butyllithium (3,3 ml, 9 mmol) in *n*-Hexan wird hinzugegeben und das Gemisch 1 h bei 0 °C gerührt. Separat wird 10,11-Didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**102**) (1,0 g, 1,5 mmol) in einem ausgeheizten 100 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (17 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die LDA-Lösung wird tropfenweise zu **102** hinzugegeben und 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wird eine 1 M Lösung aus Trimethylzinnchlorid (10,0 ml, 10 mmol) in *n*-Hexan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser beendet und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten, wässrigen NaHCO₃-Lösung und mit einer gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt

wird durch Konzentrationsfällung mit DCM und Ethanol (p. a.) aufgereinigt und in Form orange gefärbter Nadeln in einer Ausbeute von 93 % (1,39 g, 1,4 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,19 (s, 2H, H₁, ^{117/119}Sn-Satelliten: ³J_{117/119SnH} = 26 Hz); 4,50 (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, H₂); 1,84 (quint, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, H₃); 1,32-1,08 (m, 36H, H₄); 0,87 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 6H, H₅); 0,47 (s, 18H, H₆, ^{117/119}Sn-Satelliten: ²J_{117SnH} = 55 Hz/ ²J_{119SnH} = 58 Hz, ¹³C-Satelliten: ¹J_{CH} = 130 Hz). **¹³C{H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 148,2; 147,7; 140,73; 132,4; 127,0; 118,4; 110,7; 50,3; 31,9; 30,0; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,0; 26,6; 22,7; 14,1; -8,1. **MS (APCI)**: m/z [M+H]⁺ = 989,2883 (calc. m/z [M+H]⁺ = 989,2884 [C₄₄H₇₀N₄S₃Sn₂+H]). **UV/Vis**: λ_{max.} [nm] = 328, 344, 373, 448 (CHCl₃). **PL** (λ_{exc.} [nm] = 340): λ_{max.} [nm] = 594 (CHCl₃).

3.5 Synthese der Phenylen-basierten Diketon-Monomere

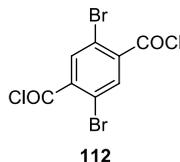
3.5.1 2,5-Dibromterephthalsäure (111)⁹²



1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (100,0 g, 379,0 mmol) wird in einem 500 mL-Dreihalskolben in rauchender Salpetersäure (250 mL, 5357 mmol) für 120 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht (oxidiert). Das Reaktionsgemisch wird auf RT gekühlt und vorsichtig mit einer wässrigen KOH-Lösung neutralisiert. Anschließend wird Kaliumpermanganat (150,0 g, 949,0 mmol) portionsweise hinzugegeben und für 24 h bei 120 °C gerührt. Es wird erneut auf RT gekühlt und weiteres Kaliumpermanganat (25,0 g, 158,0 mmol) hinzugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für weitere 3 h bei 120 °C gerührt wurde, wird auf RT gekühlt und mit einer Lösung aus Schwefelsäure und Wasser (Verhältnis 1:1) vorsichtig auf pH = 1 angesäuert. Anschließend wird so viel festes Natriumsulfit hinzugegeben, bis die Lösung klar ist. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 85 % (104,80 g, 324,0 mmol) erhalten.

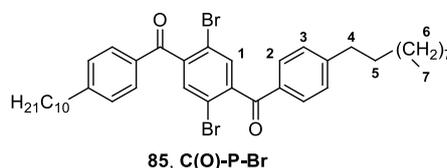
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 13,93 (brs, 2H, H₂); 7,99 (s, 2H, H₁). **¹³C{H}-NMR** (151 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 165,5; 137,0; 134,9; 118,8. **TOF-MS (MALDI)**: m/z [M]⁺ = 324.

3.5.2 2,5-Dibromterephthaloyldichlorid (**112**)¹²



In einem ausgeheizten 50 mL-Zweihalskolben wird 2,5-Dibromterephthalsäure (**111**) (7,0 g, 21,6 mmol) in Benzol (15 mL) suspendiert und vorsichtig mit Thionylchlorid (10,0 mL, 137 mmol) versetzt. Ein Tropfen trockenes DMF wird als Katalysator hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden die Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck destilliert. Der Rückstand wird in *n*-Heptan aufgekocht und abfiltriert. Das Produkt kristallisiert in der Kälte aus und wird nach Filtration in Form gelb gefärbter Nadeln in einer Ausbeute von 82 % (6,42 g, 17,8 mmol) erhalten. Aufgrund der hohen Reaktivität wird das Säurechlorid nicht charakterisiert und direkt in der Friedel-Crafts-Acylierung umgesetzt.

3.5.3 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (C(O)-P-Br)¹²



In einem ausgeheizten 250 mL-Dreihalskolben wird 2,5-Dibromterephthaloyldichlorid (**112**) (15,17 g, 42,0 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (100 mL) gelöst. Im Argon-Gegenstrom wird Aluminium(III)chlorid (13,45 g, 101 mmol) hinzugegeben. Decylbenzol (42,9 mL, 168 mmol) wird, mit trockenem DCM (60 mL) verdünnt, langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt. Zur Aufarbeitung werden Wasser (11 mL) und eine 2 N Salzsäurelösung (22 mL) vorsichtig hinzugegeben. Es wird mit Wasser und DCM verdünnt, bevor die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert und der erhaltene Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wird in Form farbloser, glänzender Plättchen in einer Ausbeute von 79 % (24,07 g, 33,2 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7,67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 4H, H_2); 7,52 (s, 2H, H_1); 7,25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 4H, H_3); 2,62 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 4H, H_4); 1,57 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 4H, H_5); 1,30-1,13 (m, 28H, H_6); 0,80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, H_7). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 193,6; 151,0; 143,5; 133,3; 133,0; 130,7; 129,3; 118,8; 36,5; 32,2; 31,3; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 23,0; 14,5. **MS (APLI)**: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 725,2428$ (calc. m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 725,2391$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{O}_2+\text{H}$)).

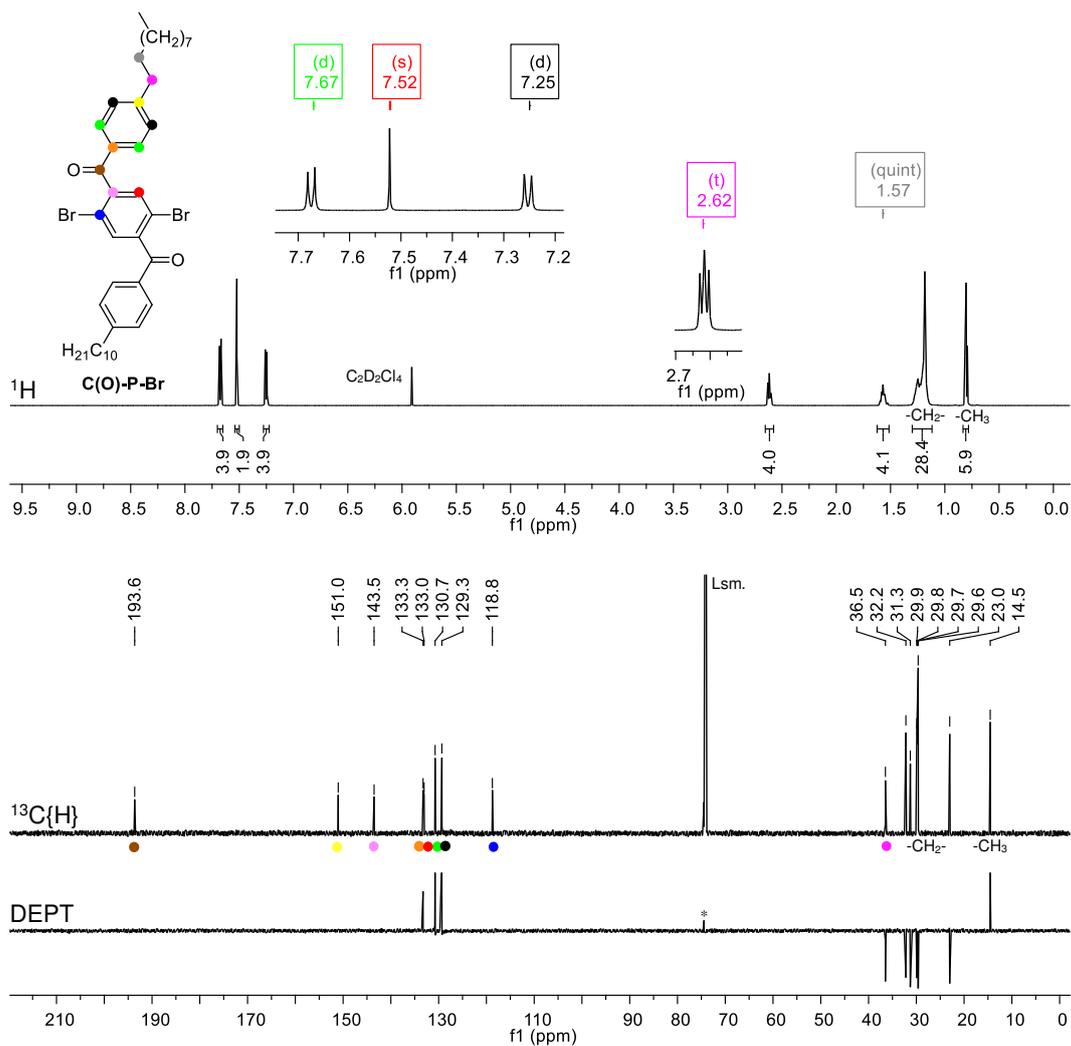
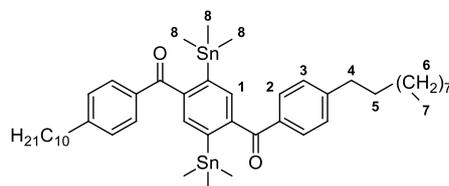


Abbildung 153 NMR-Spektren von $\text{C}(\text{O})\text{-P-Br}$ in deuteriertem Tetrachlorethan ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (* Signal von C_2DHCl_4)

3.5.4 2,5-Bis(trimethylstannyl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol

(C(O)-P-SnMe₃)¹¹⁶

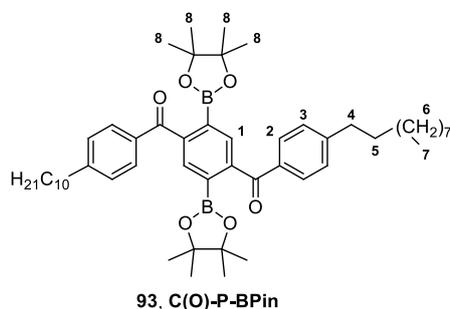


92, C(O)-P-SnMe₃

In einem 250 mL-Zweihalskolben werden 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (C(O)-P-Br) (1,0 g, 1,4 mmol), Hexamethyldistannan (1,81 g, 5,5 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (159 mg, 138 μ mol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Toluol (86 mL) gelöst und für 16 h bei 95 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wird auf RT gekühlt und das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und das Rohprodukt säulenchromatographisch unter Verwendung von deaktiviertem Aluminiumoxid und einem Eluenten von 2 % Ethylacetat in *n*-Hexan mit einem Anteil von 3-5 % an Triethylamin aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 36 % (0,45 g, 0,5 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,90 (s, 2H, H₁, ^{117/119}Sn-Satelliten: ³J_{117/119SnH} = 46 Hz, ⁴J_{117/119SnH} = 14 Hz); 7,69 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, 4H, H₂); 7,25 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, 4H, H₃); 2,65 (t, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 4H, H₄); 1,59 (quint, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, H₅); 1,32-1,12 (m, 28H, H₆); 0,81 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 6H, H₇); 0,12 (s, 18H, H₈, ^{117/119}Sn-Satelliten: ²J_{117SnH} = 53 Hz/ ²J_{119SnH} = 55 Hz, ¹³C-Satelliten: ¹J_{CH} = 129 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 198,9; 148,9; 145,7; 144,9; 139,3; 135,2; 130,7; 128,7; 36,3; 32,2; 31,4; 29,6; 29,9; 29,8; 29,6; 29,6; 23,0; 14,5; -7,2 (^{117/119}Sn-Satelliten: ¹J_{117SnC} = 352 Hz/ ¹J_{119SnC} = 369 Hz). **MS (APCI)**: m/z [M+H]⁺ = 893,3157 (calc. m/z [M+H]⁺ = 893,3504 (C₄₆H₇₀O₂Sn₂+H)).

3.5.5 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (C(O)-P-BPin)¹¹⁸⁻¹¹⁹

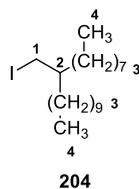


2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**C(O)-P-Br**) (2,0 g, 2,8 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (2,10 g, 8,3 mmol), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II) (101 mg, 138 μ mol) und Kaliumacetat (1,22 g, 12,4 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem 1,4-Dioxan (20 mL) für 16 h bei 90 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird zunächst säulenchromatographisch mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (120 g Säule, 2 g Beladung) aufgereinigt. Als Eluent wird ein Gradient von *n*-Hexan auf 5 % Ethylacetat in *n*-Hexan gewählt. Nach anschließender Konzentrationsfällung unter Verwendung von DCM und *n*-Hexan wird das Produkt in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 61 % (1,40 g, 1,7 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,77 (s, 2H, H₁); 7,60 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, 4H, H₂); 7,18 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, 4H, H₃); 2,58 (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, H₄); 1,52 (quint, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, H₅); 1,28-1,14 (m, 28H, H₆); 0,95 (s, 24H, H₈); 0,80 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 6H, H₇).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 198,3; 149,3; 145,9; 135,9; 133,3; 130,5; 128,8; 120,6; 84,7; 36,3; 32,2; 31,5; 29,9; 29,9; 29,8; 29,6; 29,5; 24,6; 23,0; 14,5. **MS (APCI):** m/z [M+H]⁺ = 819,5889 (calc. m/z [M+H]⁺ = 819,5917 (C₅₂H₇₆B₂O₆+H)).

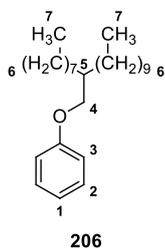
3.5.6 2-Octyldodecyl-1-iodid (**204**)²¹²⁻²¹³



2-Octyldodecan-1-ol (100,0 mL, 281,0 mmol), 1*H*-Imidazol (22,93 g, 337,0 mmol) und Triphenylphosphin (88,0 g, 337 mmol) werden in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (400 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Iod (85,0 g, 337,0 mmol) wird portionsweise zur Reaktionslösung geben. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min bei 0 °C gerührt, bevor das Gemisch auf RT erwärmt und für 16 h weiter gerührt wird. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter, wässriger Na₂SO₃-Lösung versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Eluent und Kieselgel als feste Phase. Das Produkt wird als farbloses Öl in einer Ausbeute von 96 % (110,0 g, 269,0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3,27 (d, ³J_{HH} = 4,6 Hz, 2H, H₁); 1,36-1,18 (m, 32H, H₃); 1,61-1,07 (m, 1H, H₂); 0,89 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, H₄). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 38,7; 34,4; 31,9; 31,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 29,3; 26,5; 22,7; 22,7; 16,8; 14,1. GC-MS (EI): m/z [M-HI]⁺ = 281.

3.5.7 [(2-Octyldodecyl)oxy]benzol (**206**)²¹⁰⁻²¹¹

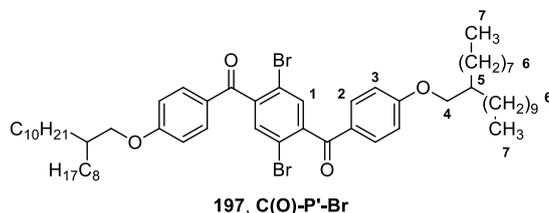


Eine Mischung aus Phenol (4,0 g, 42,5 mmol) und Kaliumcarbonat (7,60 g, 55,3 mmol) in trockenem DMF (100 mL) wird unter Schutzgasatmosphäre in einem 250 mL-Zweihalskolben für 2 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wird 2-Octyldodecyl-1-iodid (**204**) (26,0 g, 63,8 mmol) in trockenem DMF (50 mL) hinzugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 120 h bei 90 °C

gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (220 g Säule, 2 mL Beladung) und *n*-Hexan als Eluent aufgereinigt. Das Produkt wird als leicht hellgelb gefärbtes Öl in einer Ausbeute von 41 % (6,50 g, 17,4 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,26-7,22 (m, 2H, H₂); 6,91-6,85 (m, 3H, H₁/ H₃); 3,79 (d, ³J_{HH} = 5,8 Hz, 2H, H₄); 1,79-1,70 (m, 1H, H₅); 1,45-1,10 (m, 32H, H₆); 0,86 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, H₇). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 159,7; 129,7; 120,7; 114,9; 71,1; 38,2; 32,3; 32,2; 31,7; 30,4; 30,0; 30,0; 30,0; 29,9; 29,7; 29,7; 27,2; 23,1; 23,0; 14,5. **MS (APCI)**: m/z [M]⁺ = 374,3643 (calc. m/z [M]⁺ = 374,3543 (C₂₆H₄₆O)).

3.5.8 2,5-Dibrom-1,4-di[(4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl)benzol (C(O)-P'-Br)¹²



2,5-Dibromterephthaloyldichlorid (**112**) (1,16 g, 3,2 mmol) wird unter Schutzgasatmosphäre in einem ausgeheizten 100 mL-Zweihalskolben in trockenem DCM (40 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Aluminium(III)chlorid (1,11 g, 8,3 mmol) wird im Argon-Gegenstrom hinzugegeben und das Gemisch 15 min bei 0 °C gerührt. Separat wird [(2-Octyldodecyl)oxy]-benzol (**206**) (3,60 g, 9,6 mmol) in einem 50 mL-Einhalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (13 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Das Gemisch aus Säurechlorid und Aluminium(III)chlorid wird mit Hilfe einer Kanüle der Lösung von **206** in DCM transferiert. Anschließend wird auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Nach Zugabe von Wasser (10 mL) werden die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (80 g Säule, 1 g Beladung) unter

werden aus kaltem Methanol gefällt. Das Polyketon wird in Form eines rot gefärbten Pulvers in Ausbeuten von 6 % (DCM-Fraktion: 36 mg, 29 μ mol) und 86 % (Chloroform-Fraktion: 536 mg, 437 μ mol) erhalten. **GPC (TCB):** DCM-Fraktion: M_n [g/mol] = 8900; M_w [g/mol] = 22800; M_p [g/mol] = 10800; PDI = 2,56; Chloroform-Fraktion: M_n [g/mol] = 34800; M_w [g/mol] = 99300; M_p [g/mol] = 71600; PDI = 2,85.

Stille Kupplung ("inverses" Substitutionsmuster an den Monomeren)^{99, 123}: 2,5-Bis(trimethylstannyl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**C(O)-P-SnMe₃**) (165 mg, 185 μ mol), 2,8-Dibrom-10,11-didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**DTPBT-Br**) (152 mg, 185 μ mol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (32 mg, 28 μ mol) werden unter Schutzgasatmosphäre in einem ausgeheizten 50 mL-Zweihalskolben in trockenem Toluol (25 mL) gelöst und unter Lichtausschluss für 72 h bei 130 °C zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird auf RT gekühlt und mit Chloroform verdünnt. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Polymer wird in wenig Chloroform aufgenommen, aus kaltem Methanol gefällt und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Als Lösungsmittel werden nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat, DCM und Chloroform verwendet. Die Chloroform-Fraktion wird aus kaltem Methanol gefällt. Das niedermolekulare Oligomer wird in Form eines rot gefärbten Pulvers in einer Ausbeute von 35 % (80 mg, 65 μ mol) erhalten.

Suzuki Kupplung ("inverses" Substitutionsmuster an den Monomeren)^{12, 17, 126}: 2,5-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**C(O)-P-BPin**) (622 mg, 760 μ mol), 2,8-Dibrom-10,11-didodecyl-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*]-[2,1,3]benzothiadiazol (**DTPBT-Br**) (624 mg, 760 μ mol) und Natriumcarbonat (806 mg, 7,6 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 100 mL-Zweihalskolben in entgastem Toluol (20 mL), entgastem Wasser (15 mL) und entgastem *n*-Butanol (12 mL) gelöst und auf 80 °C erwärmt. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (23 mg, 20 μ mol) wird, gelöst in entgastem Toluol (10 mL), unter Lichtausschluss hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 96 h bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird auf RT gekühlt und mit Chloroform verdünnt. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Polymer wird in wenig Chloroform aufgenommen, aus kaltem Methanol gefällt und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Als Lösungsmittel werden nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat, DCM und Chloroform verwendet. Die DCM- und die Chloroform-Fraktion werden aus kaltem Methanol gefällt. Das Polyketon wird in Form eines

rot gefärbten Pulvers in Ausbeuten von 33 % (DCM-Fraktion: 304 mg, 248 μmol) und 59 % (Chloroform-Fraktion: 549 mg, 448 μmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,91-7,60 (m, H_2/H_3); 7,24-7,00 (m, H_1/H_4); 4,54-3,90 (brm, H_8); 2,64-2,36 (m, H_5); 1,65-0,87 (m, H_6); 0,86-0,61 (m, H_7).

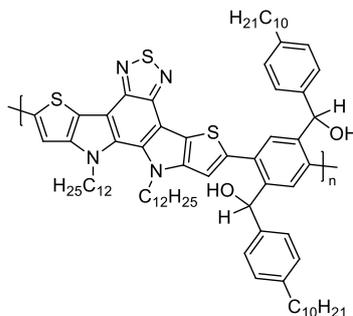
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 197,4; 150,2; 147,6; 145,8; 141,4; 140,4; 134,4; 132,6; 131,8; 130,4; 129,7; 129,1; 122,3; 113,3; 111,2; 84,7^{***}; 50,6; 36,3; 32,1; 32,1; 31,0; 30,2; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 26,9; 24,7^{***}; 22,9; 22,9; 14,4; 14,4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921, 2850 (s, aliph. -C-H Schwingung, - CH_2 -/- CH_3); 1661 (s, -C=O Schwingung).

UV/Vis: DCM-Fraktion: λ_{max} [nm] = 505, 379 (362) (CHCl_3); CHCl_3 -Fraktion: λ_{max} [nm] = 510, 379 (362) (CHCl_3); 515, 382 (363) (Film). **PL** (λ_{exc} [nm] = 500): DCM-Fraktion: λ_{max} [nm] = 623 (CHCl_3); CHCl_3 -Fraktion: λ_{max} [nm] = 627 (CHCl_3); 614 (Film).

PLQY = 7 % (CHCl_3 / Film). **Bandlücke/ Energien**: CHCl_3 -Fraktion: E_{HOMO} [eV] = -5,21; E_{LUMO} [eV] = -2,74; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 2,47. **GPC**: DCM-Fraktion (CHCl_3): M_{n} [g/mol] = 8100; M_{w} [g/mol] = 12100; M_{p} [g/mol] = 7600; PDI = 1,49; CHCl_3 -Fraktion (TCB): M_{n} [g/mol] = 18300; M_{w} [g/mol] = 29000; M_{p} [g/mol] = 13900; PDI = 1,58. **TGA (Ar)**: CHCl_3 -Fraktion: $T_{5\%}$ [$^{\circ}\text{C}$] = 373.

3.6.2 H(OH)-DTPBT-P¹²



87, H(OH)-DTPBT-P

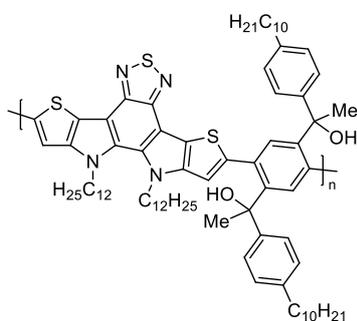
C(O)-DTPBT-P (60 mg, 49 μmol) wird in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (70 mL) gelöst. Lithiumaluminiumhydrid (11 mg, 292 μmol) wird im Argon-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss für 16 h bei RT gerührt. Nacheinander werden Ethanol (p. a., 10 mL) und Wasser (10 mL) hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser

*** Signal von BPin-Endgruppen.

gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird für 30 min getrocknet (60 °C, 20 mbar) und der Umsatz IR-, UV/Vis- und PL-spektroskopisch überprüft. Der gelborange gefärbte Polyalkohol wird in einer Ausbeute von 84 % (50 mg, 41 μ mol) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3437 (brw, -O-H Schwingung); 2920, 2851 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/-CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 376 (412), 483 (CHCl₃). **PL** (λ_{exc} [nm] = 370): λ_{max} [nm] = 614 (CHCl₃).

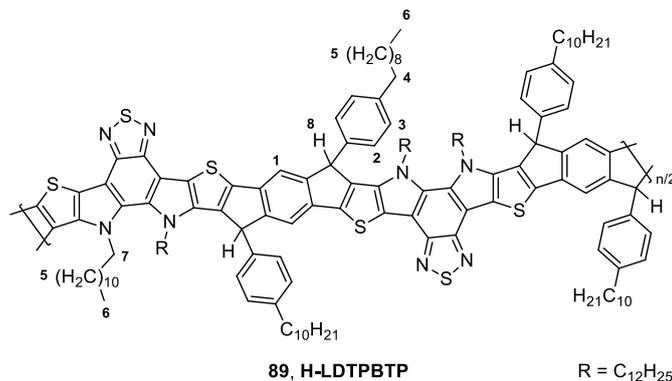
3.6.3 Me(OH)-DTPBT-P¹⁸



88, Me(OH)-DTPBT-P

C(O)-DTPBT-P (50 mg, 41 μ mol) wird in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (60 mL) gelöst. Eine 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (200 μ L, 320 μ mol) wird im Argon-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss für 16 h bei RT gerührt. Nacheinander werden Ethanol (p. a., 10 mL) und Wasser (10 mL) hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird für 30 min getrocknet (60 °C, 20 mbar) und der Umsatz IR-, UV/Vis- und PL-spektroskopisch überprüft. Der orange gefärbte Polyalkohol wird in einer Ausbeute von 68 % (35 mg, 28 μ mol) erhalten.

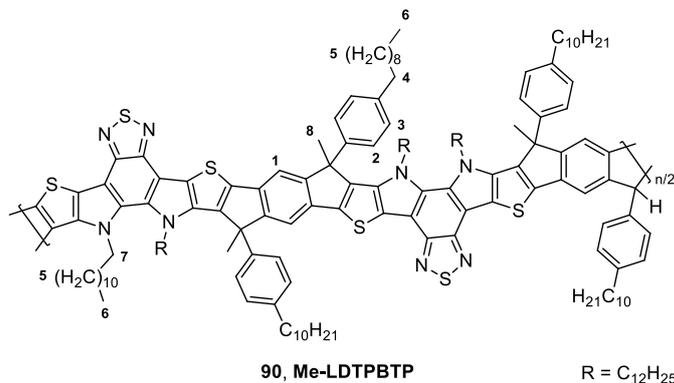
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3483 (brw, -O-H Schwingung); 2919, 2851 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/-CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 372 (356), 461 (CHCl₃). **PL** (λ_{exc} [nm] = 370): λ_{max} [nm] = 604 (CHCl₃).

3.6.4 H-LDTPBTP¹²

H(OH)-DTPBT-P (50 mg, 41 μmol) wird in einem 100 mL-Einhalsskolben unter Schutzgasatmosphäre in Chloroform (HPLC-Reinheit, 20 mL) gelöst. Eine 48 Gew%ige Lösung von Bortrifluorid in Diethylether (110 μL , 417 μmol) wird hinzugegeben. Die grün gefärbte Reaktionslösung wird für 2 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Nacheinander werden Ethanol (p. a., 10 mL) und Wasser (10 mL) hinzugegeben, worauf hin sich die Färbung der Lösung von grün nach violett ändert. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mehrfach mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Leiterpolymer wird in Chloroform aufgenommen, aus kaltem Methanol gefällt und in Form eines dunkel rotviolett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 95 % (47 mg, 39 μmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,85-6,64 (m, H₁/ H₂/ H₃); 5,36-4,54 (brm, H₈); 4,49-3,37 (brm, H₇); 2,97-2,00 (m, H₄); 1,96-0,03 (m, H₅/ H₆). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 129,5; 128,2; 112,1; 50,9; 36,0; 32,2; 31,7; 30,0; 29,8; 29,7; 26,4^{†††}; 23,0; 14,5. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919, 2849 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/ -CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} . [nm] = 565 (522), 454, 377 (360) (CHCl₃); 570 (530), 453, 378 (360) (Film). **PL** (λ_{exc} . [nm] = 540): λ_{max} . [nm] = 658 (CHCl₃); 635 (Film). **PLQY** = 4 % (CHCl₃); <1 % (Film). **Bandlücke/ Energien**: E_{HOMO} [eV] = -5,03; E_{LUMO} [eV] = -2,72; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 2,31. **TGA (Ar)**: $T_{5\%}$ [°C] = 351.

^{†††} Signal von BPin-Endgruppen.

3.6.5 Me-LDTPBTP¹⁸

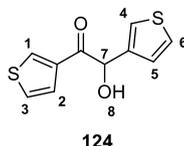
Me(OH)-DTPBT-P (35 mg, 28 μmol) wird analog zu Vorschrift 3.6.4 mit einer 48 Gew%igen Lösung von Bortrifluorid in Diethylether (70 μL , 265 μmol) in Chloroform (HPLC-Reinheit, 20 mL) umgesetzt und aufgearbeitet. Das Leiterpolymer wird in Form eines dunkel rotviolett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 96 % (34 mg, 27 μmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,85-6,81 (m, H₁/ H₂/ H₃); 4,52-3,57 (brm, H₇); 2,78-2,37 (m, H₄); 2,36-1,84 (m, H₈); 1,76-0,23 (m, H₅/ H₆). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 156,4; 148,0; 142,1; 139,8; 129,0; 126,4; 113,6; 53,1; 51,3; 35,7; 32,0; 32,0; 31,2; 29,8; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 29,2; 26,4^{†††}; 24,3; 23,4; 22,7; 14,0. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919, 2849 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂/ -CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} . [nm] = 564 (522), 455, 378 (360) (CHCl₃); 568 (530), 453, 379 (360) (Film). **PL** (λ_{exc} . [nm] = 540): λ_{max} . [nm] = 663 (CHCl₃); 602 (643) (Film). **PLQY** = 5 % (CHCl₃); <1 % (Film). **Bandlücke/Energien**: E_{HOMO} [eV] = -5,03; E_{LUMO} [eV] = -2,72; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 2,31. **GPC** (TCB): M_{n} [g/mol] = 13200; M_{w} [g/mol] = 131000; M_{p} [g/mol] = 19800; PDI = 9,93. **TGA** (Ar): $T_{5\%}$ [°C] = 341.

††† Signal von BPin-Endgruppen.

3.7 Synthese des fDTBT-basierten Monomers und des entsprechenden Polyketon-Precursors

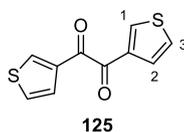
3.7.1 2-Hydroxy-1,2-di(thien-3-yl)ethanon (**124**)¹⁵⁴⁻¹⁵⁶



In einem ausgeheizten 500 mL-Dreihalskolben werden Thiophen-3-carbaldehyd (80,0 g, 713,0 mmol) und 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid (4,81 g, 17,8 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in Ethanol (p. a., 250 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von Triethylamin (32,6 mL, 235,0 mmol) wird die Reaktionslösung für 2,5 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wird auf RT gekühlt und das Reaktionsgemisch auf 1,5 L Eiswasser gegeben. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird in Form hellgelber gefärbter Kristalle in einer Ausbeute von 76 % (61,04 g, 272,0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,05 (dd, ⁴J_{HH} = 2,9 Hz (über S), ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H₁); 7,54 (dd, ³J_{HH} = 5,5 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H₂); 7,34-7,32 (m, 1H, H₄); 7,30-7,28 (m, 2H, H₃/H₆); 7,00 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H₅); 5,84 (s, 1H, H₇); 4,32 (s, 1H, H₈).
¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 192,4; 139,9; 138,0; 134,2; 127,3; 127,0; 126,6; 126,3; 124,2; 72,5. **GC-MS (EI)**: m/z [M]⁺ = 224.

3.7.2 1,2-Di(thien-3-yl)ethan-1,2-dion (**125**)¹⁵⁶

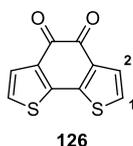


In einem 1 L-Dreihalskolben wird Kupfersulfat-Pentahydrat (98,0 g, 392,0 mmol) in Wasser (80 mL) gelöst und mit Pyridin (160 mL) versetzt. Es wird auf 60 °C erwärmt, bevor 2-Hydroxy-1,2-di(thien-3-yl)ethanon (**124**) (40,0 g, 178,0 mmol) hinzugegeben wird. Die Reaktionslösung wird auf 80 °C erwärmt und 1 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT werden 400 ml 4 N Salzsäurelösung hinzugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Durch Verdünnen des Öls mit Isopropanol kristallisiert das Produkt aus und wird nach Filtration in Form gelb gefärbter Nadeln in einer Ausbeute von 94 % (37,06 g, 167 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,35 (dd, ⁴J_{HH} = 2,9 Hz (über S), ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 2H, H₁); 7,69 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,2 Hz, 2H, H₂); 7,39 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 2,9 Hz (über S), 2H, H₃). **¹³C{H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 185,7; 137,6; 137,3; 127,5; 126,9. **GC-MS (EI)**: m/z [M]⁺ = 222.

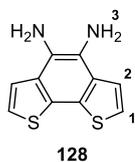
3.7.3 Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-dion (**126**)¹⁵⁰



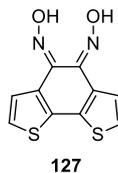
In einem ausgeheizten 500 mL-Dreihalskolben wird trockenes Eisen(III)chlorid (32,80 g, 202,0 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (375 mL) suspendiert und für 10 min gerührt. 1,2-Di(thien-3-yl)ethan-1,2-dion (**125**) (15,0 g, 67,5 mmol) wird im Argon-Gegenstrom hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei RT gerührt und anschließend mit eiskaltem Wasser (169 mL) versetzt. Es wird 5 min gerührt, bevor das DCM vorsichtig am Rotationsverdampfer entfernt wird. Der Rückstand (in Wasser) wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und anschließend in Wasser gerührt (338 mL), bis sich ein feines Pulver gebildet hat. Die Suspension wird filtriert und erneut mit viel Wasser gewaschen. Der Feststoff wird für 30 min an der Luft getrocknet und mit Diethylether (337 ml) gewaschen. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Das Produkt wird als feiner, dunkel gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 97 % (14,41 g, 65,4 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,51 (d, ³J_{HH} = 5,2 Hz, 2H, H₂); 7,21 (d, ³J_{HH} = 5,2 Hz, 2H, H₁). **¹³C{H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 333 K): δ [ppm] = 174,7; 144,1; 135,6; 127,9; 126,2. **TOF-MS (MALDI)**: m/z [M]⁺ = 220.

3.7.4 Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-diamin (**128**)¹⁵¹



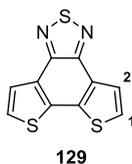
über



In einem 500 mL-Dreihalskolben werden Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-dion (**126**) (2,0 g, 9,1 mmol), Hydroxylamin-Hydrochlorid (5,05 g, 72,7 mmol) und Pyridin (21 mL) unter Schutzgasatmosphäre in Ethanol (p. a., 214 mL) für 16 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Nachdem das Reaktionsgemisch auf RT gekühlt ist, wird Wasser (143 mL) hinzugegeben und das erhaltene Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-dioxim (**127**) abfiltriert, getrocknet und ohne Aufreinigung zum freien Amin **128** umgesetzt. Dazu wird das Intermediat unter Schutzgasatmosphäre in einem 500 mL-Dreihalskolben in Ethanol (p. a., 287 mL) gelöst. Pd/C (10 %) (2,20 g, 20,7 mmol) wird im Argon-Gegenstrom hinzugegeben und eine Lösung aus Hydrazinhydrat (38,4 mL, 790 mmol) in Ethanol (p. a., 76 mL) innerhalb von 30 min hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei 120 °C gerührt. Zur Entfernung von Pd/C wird die heiße Reaktionslösung über Celite® 545 filtriert und anschließend mit heißem Ethanol nachgespült. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form orange gefärbter Nadeln in einer Ausbeute von 65 % (1,30 g, 5,9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, 300 K): δ [ppm] = 7,43 (d, ³J_{HH} = 5,4 Hz, 2H, H₁); 7,30 (d, ³J_{HH} = 5,4 Hz, 2H, H₂); 4,25 (s, 4H, H₃). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-d₈, 300 K): δ [ppm] = 131,1; 126,2; 124,7; 122,8; 121,8. TOF-MS (MALDI): m/z [M]⁺ = 220.

3.7.5 Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[2,1,3]thiadiazol (**129**)¹⁵⁹

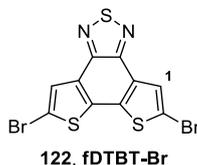


Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophen-4,5-diamin (**128**) (1,0 g, 4,5 mmol) wird in einem 100 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Pyridin (50 mL) gelöst. Nach gleichzeitiger Zugabe von *N*-Thionylanilin (1,1 mL, 10 mmol) und Chlortrimethylsilan (3,9 mL, 31 mmol) wird die Reaktionslösung für 2 h bei RT gerührt und anschließend auf

eiskalte 2 N Salzsäurelösung gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird in Form gelb gefärbter Nadeln in einer Ausbeute von 93 % (1,04 g, 4,2 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,3$ Hz, 2H, H_1); 7,53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,3$ Hz, 2H, H_2). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 150,6; 135,6; 129,0; 125,3; 124,2. **GC-MS (EI)**: m/z [M] $^+$ = 248.

3.7.6 5,8-Dibromdithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[2,1,3]thiadiazol (fDTBT-Br)¹⁵⁰



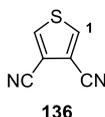
In einem 250 mL-Zweihalskolben wird Dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[2,1,3]thiadiazol (**129**) (1,0 g, 4,0 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in Chloroform (HPLC-Reinheit, 166 mL) gelöst. Elementares Brom (0,4 mL, 8 mmol) wird hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 85 °C erwärmt und für 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit kaltem Chloroform gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt über Umkristallisation aus *o*-Dichlorbenzol. Das Produkt wird als schwer löslicher, hellgelb gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 80 % (1,30 g, 3,2 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 383 K): δ [ppm] = 8,00 (s, 2H, H_1). **TOF-MS (MALDI)**: m/z [M] $^+$ = 406. **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 300, 310, 340 (326), 384 (CHCl_3). **PL** (λ_{exc} [nm] = 380): λ_{max} [nm] = 472 (CHCl_3).

Fraktion: E_{HOMO} [eV] = -5,77; E_{LUMO} [eV] = -3,03; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 2,74; CHCl_3 -Fraktion E_{HOMO} [eV] = -5,78; E_{LUMO} [eV] = -2,75; E_{g} [eV] = 3,03. **GPC:** DCM-Fraktion (CHCl_3): M_{n} [g/mol] = 14000; M_{w} [g/mol] = 23700; M_{p} [g/mol] = 18300; PDI = 1,69; CHCl_3 -Fraktion (CHCl_3): M_{n} [g/mol] = 27800; M_{w} [g/mol] = 43000; M_{p} [g/mol] = 41200; PDI = 1,55. **TGA:** $T_{5\%}$ [°C] = 442.

3.8 Synthese eines Thiophen-basierten Diketon-Monomers und des entsprechenden Polyketon-Precursors

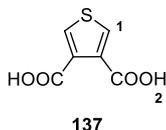
3.8.1 3,4-Dicyanothiophen (136)¹⁶²⁻¹⁶³



Eine Suspension aus 3,4-Dibromthiophen (25,0 g, 103,0 mmol) und Kupfercyanid (41,6 g, 465,0 mmol) wird unter Schutzgasatmosphäre in einem 250 mL-Zweihalskolben für 24 h in trockenem DMF (65 mL) bei 180 °C zur Reaktion gebracht (Metallblock). Nach Abkühlen auf RT wird die dunkle Suspension in eine Lösung aus Eisen(III)chlorid (131,0 g, 807,0 mmol) in 2 M Salzsäurelösung (150 mL) gegeben und für 1 h bei 70 °C gerührt. Die Suspension wird in mehrere Portionen aufgeteilt und mit sehr viel DCM extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit einer 6 M Salzsäurelösung, Wasser, einer gesättigten, wässrigen NaHCO_3 -Lösung und erneut mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Isopropanol. Das Produkt wird in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 37 % (5,15 g, 38,4 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,07 (s, 2H, H_1). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 137,0; 113,0; 111,7. **MS (FD):** m/z [M]⁺ = 134.

3.8.2 Thiophen-3,4-dicarbonsäure (**137**)^{32, 163}



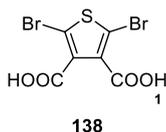
In einem 250 mL-Zweihalskolben werden 3,4-Dicyanothiophen (**136**) (2,98 g, 22,2 mmol) und Kaliumhydroxid (12,46 g, 222,0 mmol) in Ethylenglykol (60 mL) für 24 h bei 210 °C gerührt (Metallblock). Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf Wasser gegeben und mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach Extraktion mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Wasser. Das Produkt wird in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 72 % (2,76 g, 16,0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 11,26 (brs, 2H, H₂); 8,15 (s, 2H, H₁).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 164,4; 133,6; 133,5.

MS (FD): m/z [M]⁺ = 172.

3.8.3 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäure (**138**)^{32, 163}



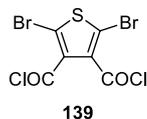
Thiophen-3,4-dicarbonsäure (**137**) (2,60 g, 15,1 mmol) wird in einem 100 mL-Zweihalskolben in Essigsäure (26 mL) suspendiert und langsam mit Brom (4,7 mL, 91,0 mmol) versetzt. Nachdem für 16 h bei RT gerührt wurde, wird so viel gesättigte, wässrige Na₂SO₃-Lösung hinzugegeben, bis die Rotfärbung der Lösung verschwunden ist. Der Feststoff wird abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Das Produkt wird in Form farbloser, schimmernder Plättchen in einer Ausbeute von 68 % (3,38 g, 10,2 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 13,62 (brs, 2H, H₁). ¹³C{¹H}-NMR

(151 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 162,5; 135,2; 114,3. TOF-MS (MALDI):

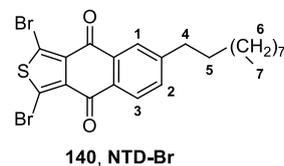
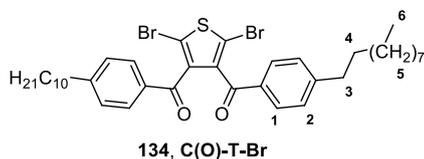
m/z [M]⁺ = 330.

3.8.4 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonylchlorid (**139**)¹⁶²



In einem ausgeheizten 100 mL-Zweihalskolben wird 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonylchlorid (**138**) (3,0 g, 9,1 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in Benzol (30 mL) gelöst und mit einem Tropfen trockenem DMF und Thionylchlorid (16,5 mL, 226,0 mmol) versetzt. Das Gemisch wird für 2 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden das überschüssige Thionylchlorid und das Lösungsmittel vorsichtig destilliert. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als leicht gelb gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 99 % (3,30 g, 9,0 mmol) erhalten. Aufgrund der hohen Reaktivität wird das Säurechlorid nicht charakterisiert und direkt in der Friedel-Crafts-Acylierung umgesetzt.

3.8.5 2,5-Dibrom-3,4-di(4-decylbenzoyl)thiophen (C(O)-T-Br) und 1,3-Dibrom-6-decyl-naphtho[2,3-c]thiophen-4,9-dion (NTD-Br)^{32, 162, 165}



Jeweils separat wird Decylbenzol (5,25 g, 24,1 mmol) in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben, Aluminium(III)chlorid (5,22 g, 39,1 mmol) in einem ausgeheizten 100 mL-Einhalskolben und 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonylchlorid (**139**) (1,74 g, 4,7 mmol) in einem ausgeheizten 50 mL-Einhalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (jeweils 35 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird das Säurechlorid langsam zu der Suspension aus Aluminium(III)chlorid in DCM hinzugegeben und 15 min bei 0 °C gerührt. Das Gemisch wird mit Hilfe einer Kanüle schnell zur Decylbenzol-Lösung transferiert. Nach Erwärmen auf RT wird noch 1 h gerührt, bevor das Gemisch auf Eiswasser gegeben wird. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Aufreinigung wird das Produktgemisch zunächst säulenchromatographisch mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (120 g Säule, 500 mg Beladung) mit einem Gradienten von *n*-Hexan auf 10 % Ethylacetat in *n*-

Hexan von weiteren Nebenprodukten abgetrennt. Im Anschluss erfolgt die weitere Auftrennung der beiden Produkte unter Verwendung der Umkehrphasen-Säulenchromatographie mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (40 g RP-C18 Säule, 300 mg Beladung) und einem Gradienten von 40 % Wasser in THF auf 30 % Wasser in THF als Eluent. Die erhaltenen Produkte werden mittels Konzentrationsfällung unter Verwendung von DCM und Ethanol weiter aufgereinigt. Das gewünschte Produkt **C(O)-T-Br** wird in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 28 % (0,92 g, 1,3 mmol) erhalten, das Nebenprodukt **NTD-Br** in einer Ausbeute von 19 % (0,45 g, 0,9 mmol).

C(O)-T-Br: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 4H, H_1); 7,17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 4H, H_2); 2,63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 4H, H_3); 1,60 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 4H, H_4); 1,35-1,21 (m, 28H, H_5); 0,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, H_6). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 189,2; 149,8; 142,0; 134,0; 130,0; 128,6; 113,7; 36,1; 31,9; 31,0; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 29,2; 22,7; 14,1. **MS (APLI)**: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 731,2131$ (calc. m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 731,1954$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}+\text{H}$)).

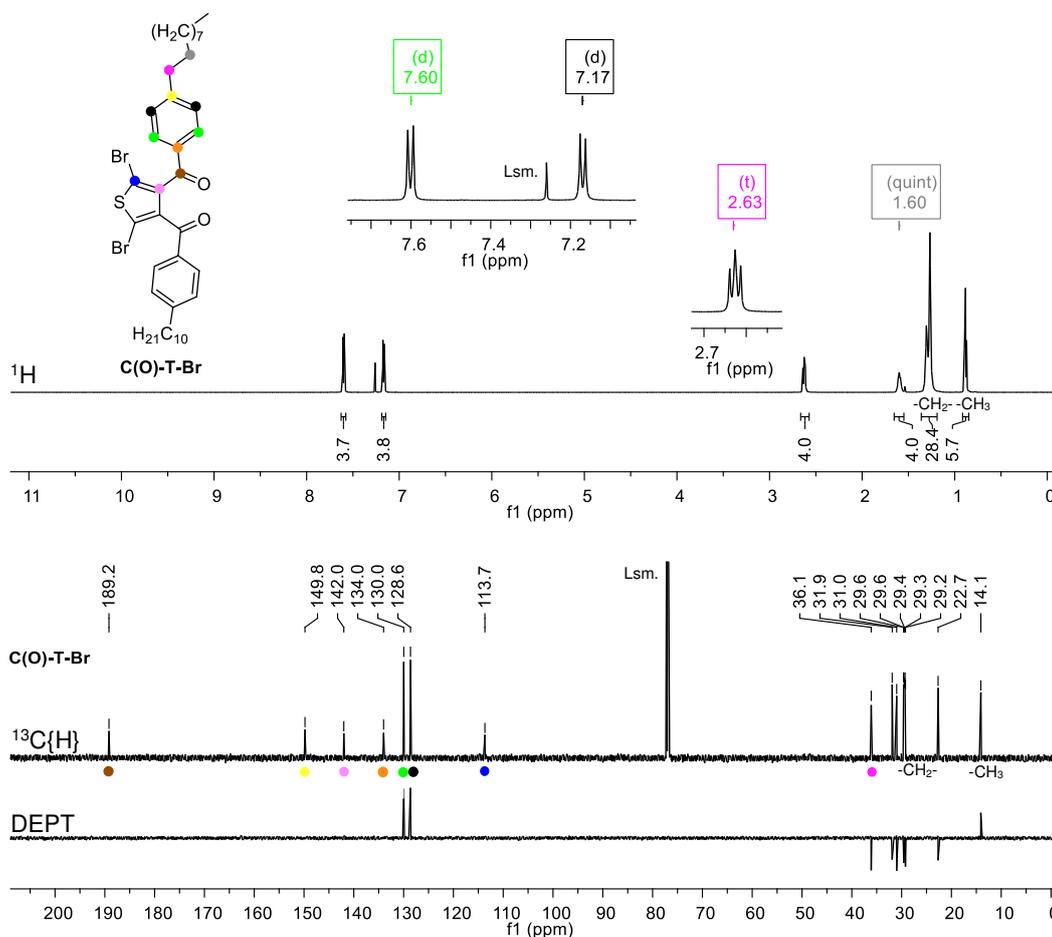


Abbildung 154 NMR-Spektren von **C(O)-T-Br** in deuteriertem Chloroform (CDCl_3)

NTD-Br: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 1H, H_2); 8,07 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, 1H, H_1); 7,58 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, 1H, H_3); 2,76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 2H, H_4); 1,67 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 2H, H_5); 1,38-1,19 (m, 14H, H_6); 0,87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 3H, H_7). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 177,9; 177,5; 150,6; 134,6; 134,4; 133,0; 133,0; 132,4; 127,8; 127,2; 120,8; 120,6; 36,1; 31,9; 30,8; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 22,7; 14,1. **MS (APLI):** m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 512,9919$ (calc. m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 512,9917$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}+\text{H}$)).

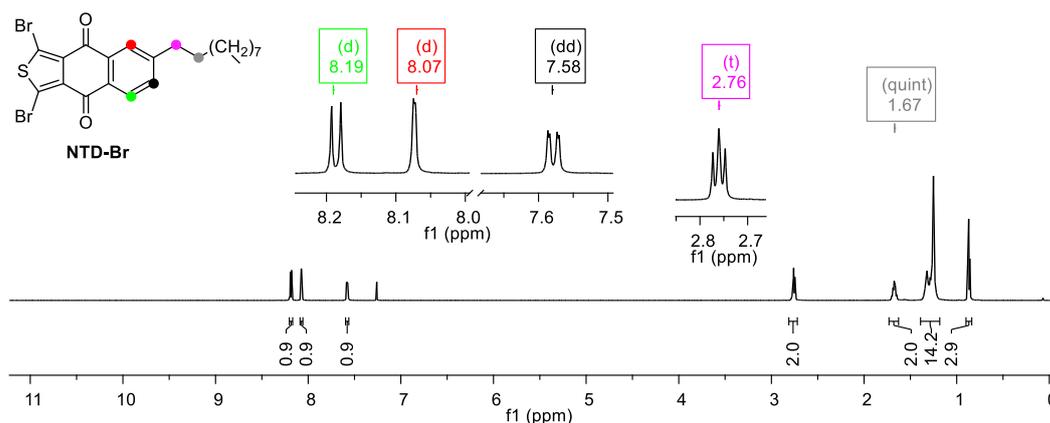
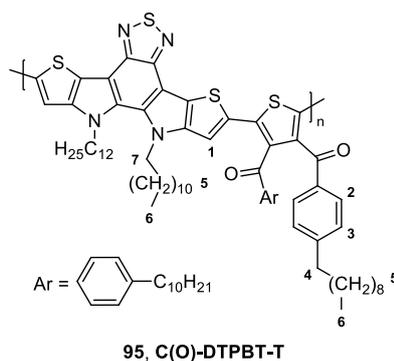


Abbildung 155 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **NTD-Br**

3.8.6 C(O)-DTPBT-T^{99, 123}



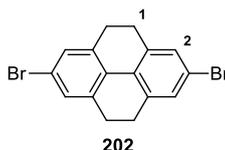
In einem ausgeheizten 50 mL-Zweihalskolben werden 2,5-Dibrom-3,4-di(4-decylbenzoyl)-thiophen (**C(O)-T-Br**) (517 mg, 708 μmol), 10,11-Didodecyl-2,8-bis(trimethylstannyl)-10,11-dihydrodithieno[2',3':4,5]pyrrol[3,2-*e*:2',3'-*g*][2,1,3]benzothiadiazol (**DTPBT-SnMe₃**) (700 mg, 708 μmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (132 mg, 106 μmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Toluol (25 mL) gelöst und unter Lichtausschluss für 72 h bei 130 °C zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird auf RT gekühlt und mit Chloroform verdünnt. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung

gewaschen. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Polymer wird in wenig Chloroform aufgenommen, aus kaltem Methanol gefällt und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Als Lösungsmittel werden nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat und DCM verwendet. Die DCM-Fraktion wird aus kaltem Methanol gefällt. Das Polymer wird in Form eines lila gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 92 % (800 mg, 649 μmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,70-7,56 (m, H_2); 7,22 (s, H_1); 7,09-7,94 (m, H_3); 4,44-4,10 (brm, H_7); 2,55-2,38 (m, H_4); 1,69-1,52 (m, H_5); 1,51-1,37 (m, H_5); 1,32-0,96 (m, 64H, H_5); 0,88-0,74 (m, 12H, H_6). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 192,2; 149,5; 145,6; 138,7; 137,6; 135,4; 134,8; 132,3; 130,1; 128,6; 123,0; 113,1; 111,6; 50,7; 32,1; 32,0; 29,7; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 22,8; 22,8; 14,2; 14,2. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2919, 2850 (s, aliph. -C-H Schwingung, - CH_2 -/ - CH_3); 1652 (s, -C=O Schwingung). **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 545, 381 (362) (CHCl_3); 575, 387 (Film). **PL** (λ_{exc} [nm] = 540): λ_{max} [nm] = 655 (CHCl_3); 670 (738) (Film). **Bandlücke/Energien**: E_{HOMO} [eV] = -4,96; E_{LUMO} [eV] = -2,78; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 2,18. **GPC** (CHCl_3): M_{n} [g/mol] = 39000. **TGA**: $T_{5\%}$ [$^{\circ}\text{C}$] = 395.

3.9 Synthese des THPy-basierten Monomers

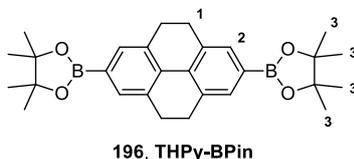
3.9.1 4,7-Dibrom-4,5,9,10-tetrahydropyren (202)²⁰⁷



In einem 500 mL-Dreihalskolben werden 4,5,9,10-Tetrahydropyren (**THPy**) (2,0 g, 9,7 mmol) und Eisen(III)chlorid (0,03 g, 0,2 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in Wasser (175 mL) suspendiert. Eine Lösung aus Brom (1,0 mL, 19,5 mmol) in Wasser (87 mL) wird innerhalb von 4 h bei RT tropfenweise zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird für 16 h weiter gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Toluol. Das Produkt wird in Form leicht gelb gefärbter Nadeln in einer Ausbeute von 19 % (0,67 g, 1,8 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,23 (s, 4H, H_2); 2,84 (s, 8H, H_1). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 137,1; 128,9; 128,9; 27,9. **MS (APLI)**: m/z [M]⁺ = 363,9105 (calc. m/z [M]⁺ = 363,9286 ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2$)).

3.9.2 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydroropyren (THPy-BPin)^{119, 209}

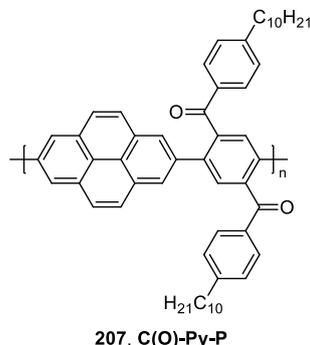


2,7-Dibrom-4,5,9,10-tetrahydroropyren (**202**) (0,58 g, 1,6 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (0,89 g, 3,5 mmol), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichloropalladium(II) (0,23 g, 0,3 mmol) und Kaliumacetat (0,94 g, 9,6 mmol) werden in einem ausgeheizten 50 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem 1,4-Dioxan suspendiert (15 mL) und für 16 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Diethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaHCO₃- und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (120 g Säule, 2 g Beladung) unter Verwendung eines Gradienten von *n*-Hexan auf 3 % Ethylacetat in *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 44 % (0,30 g, 0,7 mmol erhalten).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,46 (s, 4H, H₁); 2,82 (s, 8H, H₂); 1,27 (s, 24H, H₃, ¹³C-Satelliten: ¹J_{CH} = 127 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 35,2; 133,4; 132,7; 128,6; 84,0; 28,3; 25,3. MS (APLI): m/z [M]⁺ = 458,2608 (calc. m/z [M]⁺ = 458,2809 (C₂₈H₃₆B₂O₄)).

3.10 Synthese der Pyren- und THPy-basierten Polymere

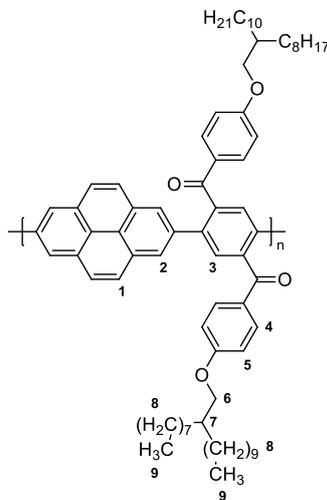
3.10.1 C(O)-Py-P^{12, 17, 126}



In einem 100 mL-Zweihalskolben werden 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren (293 mg, 645 μmol), 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**C(O)-P-Br**) (467 mg, 645 μmol) und Natriumcarbonat (645 mg, 6,09 mmol) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden entgastes Toluol (20 mL), entgastes Wasser (15 mL) und entgastes *n*-Butanol (12 mL) hinzugegeben und das Gemisch auf 80 °C erwärmt. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (19 mg, 17 μmol) wird in entgastem Toluol (10 mL) gelöst und hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluss für 48 h bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen auf RT wird mit Chloroform verdünnt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit 2 M Salzsäurelösung und Wasser gewaschen. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Polymer wird in Chloroform aufgenommen, aus kaltem, HCl-saurem Methanol gefällt und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Als Lösungsmittel werden nacheinander Methanol, Ethanol, Aceton und Chloroform verwendet. Die Chloroform-Fraktion wird aus kaltem, HCl-saurem Methanol gefällt. Das Polyketon wird in Form eines dunkel gefärbten, feinen Feststoffes in einer Ausbeute von 12 % (59 mg, 77 μmol) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3034 (w, arom. -C-H Schwingung); 2921, 2850 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/-CH₃); 1661 (s, -C=O Schwingung). **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 347 (331, 401) (CHCl₃); 352 (334, 402) (Film). **PL** (λ_{exc} [nm] = 340): λ_{max} [nm] = 507 (CHCl₃); (λ_{exc} [nm] = 350): 421, 565 (Film). **PLQY** = <0,5 % (CHCl₃/ Film). **Bandlücke/Energien**: E_{HOMO} [eV] = -5,75; E_{LUMO} [eV] = -2,45; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 3,30. **GPC** (CHCl₃): M_{n} [g/mol] = 3700; M_{w} [g/mol] = 4300; M_{p} [g/mol] = 4600; PDI = 1,16. **TGA (Ar)**: $T_{5\%}$ [°C] = -^{§§§}.

^{§§§} Die Probe ist bei der TGA aufgequollen.

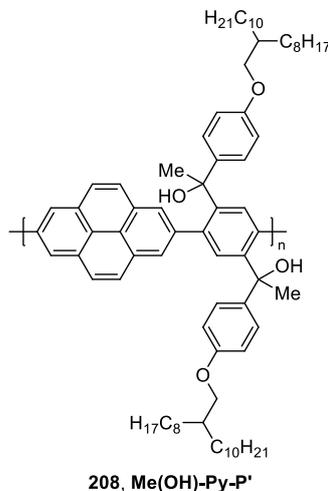
3.10.2 C(O)-Py-P'^{12, 17, 126}

198, C(O)-Py-P'

In einem 100 mL-Zweihalskolben werden 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyren (293 mg, 646 μmol), 2,5-Dibrom-1,4-di[(4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl)benzol (C(O)-P'-Br) (670 mg, 646 μmol), Natriumcarbonat (646 mg, 6,10 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (19 mg, 17 μmol) analog zu Vorschrift 3.10.1 für 48 h zur Reaktion gebracht, das Polymer entsprechend aufgearbeitet und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Das Polyketon wird in Form eines hellbeige gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 83 % (Chloroform-Fraktion: 580 mg, 538 μmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,27-8,13 (m, 4H, H₂); 7,98-7,67 (m, 10H, H₁/ H₃/ H₄); 6,78-6,65 (m, 4H, H₅); 3,79-3,62 (m, 4H, H₆); 1,70-1,55 (m, 2H, H₇); 1,32-1,03 (m, H₈); 0,88-0,72 (m, 12H, H₉). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 196,3; 164,0; 141,7; 139,8; 137,4; 132,5; 131,5; 131,1; 130,3; 128,1; 126,0; 123,9; 114,7; 84,4****; 72,0; 38,2; 32,1; 32,0; 31,7; 30,1; 29,8; 29,8; 29,7; 29,6; 29,4; 29,4; 27,0; 25,3****; 22,8; 22,8; 14,2. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3041 (w, arom. -C-H Schwingung); 2921, 2851 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/ -CH₃); 1657 (s, -C=O Schwingung). UV/Vis: λ_{max} . [nm] = 302, 353 (334, 402) (CHCl₃); 302, 336, 354 (Film). PL (λ_{exc} . [nm] = 350): λ_{max} . [nm] = 419, 443 (476), 510 (sehr breite Emissionsbande) (CHCl₃); 418, 566 (sehr breite Emissionsbande) (Film). PLQY = <0,5 % (CHCl₃/ Film). Bandlücke/Energien: E_{HOMO} [eV] = -5,84; E_{LUMO} [eV] = -2,15; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 3,69. GPC (THF): M_{n} [g/mol] = 8400. TGA (Ar): T_{5%} [°C] = 363.

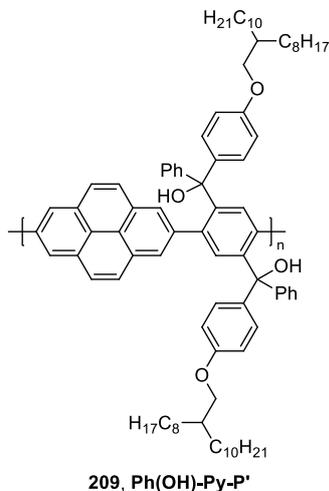
**** Signal von BPin-Endgruppen.

3.10.3 Me(OH)-Py-P'¹⁸

C(O)-Py-P' (0,20 g, 0,19 mmol) wird in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben in einem 1:1 Gemisch aus trockenem THF und trockenem Toluol (120 mL) gelöst und mit einer 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (2,3 mL, 3,7 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Zur Aufarbeitung werden Ethanol (p. a., 20 mL) und Wasser (20 mL) vorsichtig hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit Wasser gewaschen. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Der gelb gefärbte Polyalkohol wird für 30 min getrocknet (60 °C, 20 mbar) und in einer Ausbeute von 95 % (0,20 g, 0,18 mmol) erhalten.

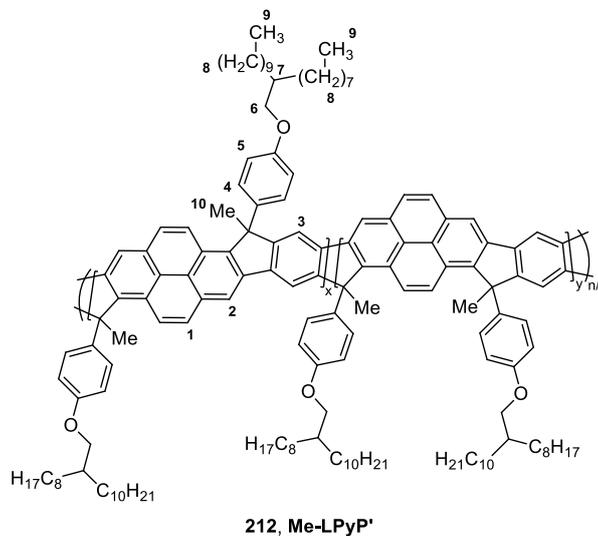
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3431 (br/ vw, -O-H Schwingung); 3031 (vw, arom. -C-H Schwingung); 2921, 2851 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/ -CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 333 (318), 350 (383) (CHCl₃). **PL** (λ_{exc} [nm] = 350): λ_{max} [nm] = 388, 408 (431, 465) (CHCl₃).

3.10.4 Ph(OH)-Py-P'^{19, 76}



C(O)-Py-P' (0,20 g, 0,19 mmol) wird in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben in einem 1:1 Gemisch aus trockenem THF und trockenem Toluol (120 mL) gelöst und mit einer 1,8 M Lösung von Phenyllithium in Di-*n*-butylether (2,1 mL, 3,7 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Zur Aufarbeitung werden Ethanol (p. a., 20 mL) und Wasser (20 mL) vorsichtig hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit Wasser gewaschen. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Der gelb gefärbte Polyalkohol wird für 30 min getrocknet (60 °C, 20 mbar). Aufgrund von restlichen Spuren an Di-*n*-butylether kann die Ausbeute nicht bestimmt werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3381 (br/ vw, -O-H Schwingung); 3059, 3027 (w, arom. -C-H Schwingung); 2922, 2852 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/ -CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} . [nm] = 333 (318), 350 (386) (CHCl₃). **PL** (λ_{exc} . [nm] = 350): λ_{max} . [nm] = 411 (386), 421, 436 (470) (CHCl₃).

3.10.5 Me-LPyP'¹⁸

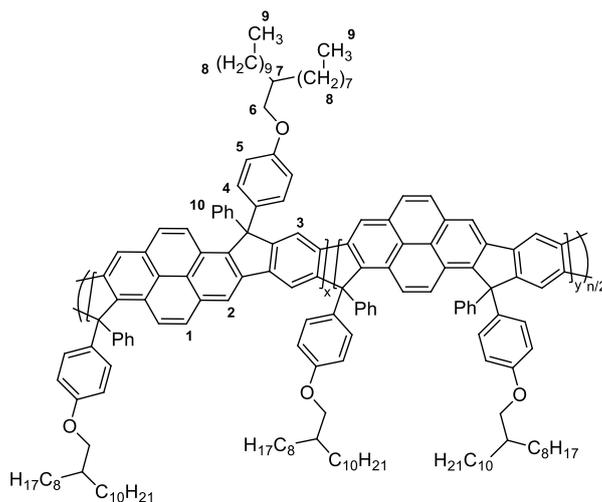
Me(OH)-Py-P' (0,20 g, 0,18 mmol) wird in einem 100 mL-Einhalsskolben unter Schutzgasatmosphäre in Chloroform (HPLC-Reinheit, 20 mL) gelöst. Unter Lichtausschluss wird eine 48 Gew%ige Lösung von Bortrifluorid in Diethylether (0,3 mL, 1,1 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung werden Ethanol (p. a., 20 mL) und Wasser (20 mL) vorsichtig hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird intensiv mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, das Polymer in Chloroform aufgenommen und aus kaltem, leicht HCl-saurem Methanol gefällt. Nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion unter Verwendung von Methanol (maximal 16 h), Ethanol (maximal 2 h) und Chloroform wird die Chloroform-Fraktion aus kaltem, leicht HCl-saurem Methanol gefällt. Das Leiterpolymer wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 83 % (0,17 g, 0,15 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,64-8,36 (m, 2H, H₂); 8,16-7,76 (m, 6H, H₁/ H₃); 7,36-7,11 (m, 4H, H₄); 6,92-6,65 (m, 4H, H₅); 3,91-3,62 (m, 4H, H₆); 2,37-2,01 (m, 6H, H₁₀); 1,76-1,60 (m, 2H, H₇); 1,40-1,07 (m, H₈); 0,88-0,67 (m, 12H, H₉).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 158,5; 155,9; 147,7; 139,8; 138,7; 137,2; 131,9; 131,3; 128,1; 127,0; 126,2; 124,3; 124,1; 116,8; 115,8; 115,4; 72,0; 55,3; 38,5; 32,0; 31,9; 30,2; 29,8; 29,7; 29,4; 27,2; 26,3; 22,8; 14,2. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3031 (vw, arom. -C-H Schwingung); 2921, 2850 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/-CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 363 (315, 345), 402 (380, 393), 418, 444 (433) (CHCl₃); 364 (315, 345), 393 (380), 402, 419, 445 (434) (Film). **PL** (λ_{exc} [nm] = 400): λ_{max} [nm] = 445 (432, 457), 472, 504

(CHCl₃); $\lambda_{\text{max.em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 385 \text{ nm}$): 446 (458), 474, 580 (sehr breite, unstrukturierte Emissionsbande) (Film). **PLQY** = 55 % (CHCl₃); 5 % (Film). **Bandlücke/Energien:** E_{HOMO} [eV] = -5,65; E_{LUMO} [eV] = -2,62; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 3,03. **GPC** (THF): M_{n} [g/mol] = 9900; M_{w} [g/mol] = 15000; M_{p} [g/mol] = 8100; PDI = 1,52. **TGA (Ar):** $T_{5\%}$ [°C] = 415.

3.10.6 Ph-LPyP'⁷⁶

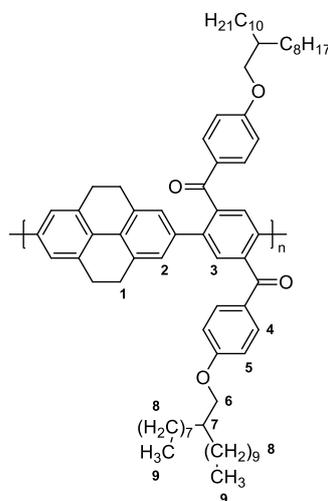


213, Ph-LPyP'

Da die Ausbeute von **Ph(OH)-Py-P'** aufgrund der Spuren an verbliebenem Di-*n*-butylether nicht bestimmt werden konnte, wird bei der Berechnung der benötigten Stoffmenge an Bortrifluorid-Diethyletherat von einem quantitativen Umsatz mit Phenyllithium ausgegangen (Bortrifluorid-Diethyletherat wird zudem in einem großen Überschuss eingesetzt). **Ph(OH)-Py-P'** wird in einem 100 mL-Einhalskolben unter Schutzgasatmosphäre in Chloroform (HPLC-Reinheit, 20 mL) gelöst. Unter Lichtausschluss wird eine 48 Gew%ige Lösung von Bortrifluorid in Diethylether (0,3 mL, 1,0 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung werden Ethanol (p. a., 20 mL) und Wasser (20 mL) vorsichtig hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird intensiv mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, das Polymer in Chloroform aufgenommen und aus kaltem, leicht HCl-saurem Methanol gefällt. Nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion unter Verwendung von Methanol (maximal 16 h), Ethanol (maximal 2 h) und Chloroform wird die Chloroform-Fraktion aus kaltem, leicht HCl-saurem Methanol gefällt. Das Leiterpolymer wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 84 % (0,19 g, 0,16 mmol, in Bezug auf die Menge an verwendetem Polyketon) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,61-8,29 (m, 2H, H₂); 8,18-7,70 (m, 6H, H₁/ H₃) und 7,55-7,02 (m, 14H) (H₄/ H₁₀); 6,84-6,62 (m, 4H, H₅); 3,84-3,60 (m, 4H, H₆); 1,78-1,61 (m, 2H, H₇); 1,49-1,10 (m, 64H, H₈); 0,92-0,73 (m, 12H, H₉). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 158,6; 155,8; 146,2; 144,3; 140,9; 138,9; 135,2; 132,3; 131,5; 130,6; 129,5; 128,4; 127,9; 126,8; 126,0; 125,3; 124,9; 117,4; 114,9; 72,0; 66,0; 38,5; 32,0; 31,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,4; 27,1; 22,7; 14,0. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059, 3031 (w, arom. -C-H Schwingung); 2921, 2850 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/ -CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} . [nm] = 371 (319, 354, 380), 393, 405, 420, 447 (436) (CHCl₃); 373 (320, 353, 382), 394, 406, 422, 448 (437) (Film). **PL** (λ_{exc} . [nm] = 400): λ_{max} . [nm] = 447 (434, 460), 475, 504 (CHCl₃); $\lambda_{\text{max.em}}$. [nm] (λ_{exc} . = 385 nm): 449, 478 513+568 (sehr breite, unstrukturierte Emissionsbande) (Film). **PLQY** = 41 % (CHCl₃); 3 % (Film). **Bandlücke/Energien**: E_{HOMO} [eV] = -5,65; E_{LUMO} [eV] = -2,63; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 3,02. **GPC** (THF): M_{n} [g/mol] = 8600; M_{w} [g/mol] = 11800; M_{p} [g/mol] = 8200; PDI = 1,37. **TGA (Ar)**: $T_{5\%}$ [°C] = 401.

3.10.7 C(O)-THPy-P'^{12, 17, 126}

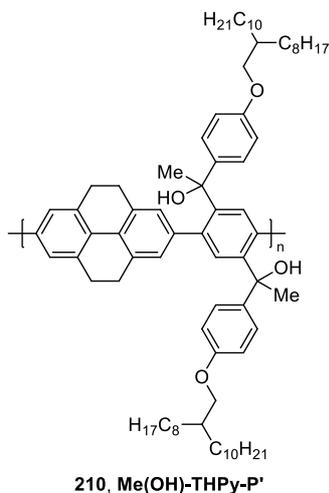


199, C(O)-THPy-P'

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyren (**THPy-BPin**) (256 mg, 559 μmol), 2,5-Dibrom-1,4-di[(4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl)benzol (**C(O)-P'-Br**) (580 mg, 559 μmol), Natriumcarbonat (560 mg, 5,3 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (17 mg, 15 μmol) werden analog zu Vorschrift 3.10.1 für 48 h zur Reaktion gebracht, das Polymer entsprechend aufgearbeitet und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Das Polyketon wird in Form eines hellbeige gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 71 % (Chloroform-Fraktion: 430 mg, 398 μmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,74-7,61 (m, 4H, H₄); 7,57-7,49 (m, 2H, H₃); 7,04-6,90 (m, 4H, H₂); 6,83-6,67 (m, 4H, H₅); 3,84-3,71 (m, 4H, H₆); 2,79-2,63 (m, 8H, H₁); 1,75-1,63 (m, 2H, H₇); 1,47-1,07 (m, H₈); 0,91-0,76 (m, 12H, H₉). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 196,6; 163,8; 140,9; 139,5; 138,3; 136,0; 135,5; 134,5; 132,4; 130,5; 129,9; 127,0; 114,6; 83,9^{††††}; 72,1; 38,2; 32,1; 32,0; 31,7; 30,1; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 28,3; 27,1; 25,2^{††††}; 22,8; 14,2. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3049 (vw, arom. -C-H Schwingung); 2921, 2851 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/-CH₃); 1657 (m, -C=O Schwingung). **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 301 (331, 367) (CHCl₃); 298, 344 (Film). **PL** (λ_{exc} [nm] = 350): λ_{max} [nm] = 494 (CHCl₃); 459 (Film). **PLQY** = 3 % (CHCl₃/ Film). **Bandlücke/Energien**: E_{HOMO} [eV] = -5,80; E_{LUMO} [eV] = -2,44; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 3,36. **GPC** (THF): M_{n} [g/mol] = 7100; M_{w} [g/mol] = 10100; M_{p} [g/mol] = 6700; PDI = 1,42. **TGA** (Ar): $T_{5\%}$ [°C] = 394.

3.10.8 Me(OH)-THPy-P'¹⁸

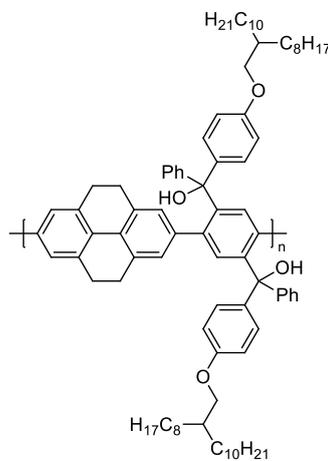


C(O)-THPy-P' (0,15 mg, 0,14 mol) wird mit Methyllithium (1,6 M in Diethylether, 1,7 mL, 2,8 mmol) in einem 1:1 Gemisch aus trockenem THF und trockenem Toluol (80 mL) analog zu Vorschrift 3.10.3 umgesetzt und aufgearbeitet. Der gelb gefärbte Polyalkohol wird in einer Ausbeute von > 99 % (0,15 g, 0,14 mol) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3431 (br/ vw, -O-H Schwingung); 3027 (w, arom. -C-H Schwingung); 2921, 2852 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/-CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} [nm] = 314 (302) (CHCl₃). **PL** (λ_{exc} [nm] = 310): λ_{max} [nm] = 375 (404) (CHCl₃).

^{††††} Signal von BPin-Endgruppen.

3.10.9 Ph(OH)-THPy-P'^{19, 76}

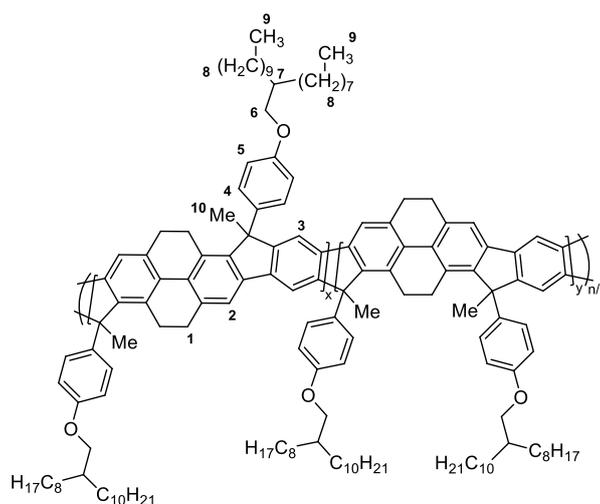


211, Ph(OH)-THPy-P'

C(O)-THPy-P' (0,15 mg, 0,14 mol) wird mit Phenyllithium (1,8 M in Di-*n*-butylether, 1,5 mL, 2,8 mmol) in einem 1:1 Gemisch aus trockenem THF und trockenem Toluol (80 mL) analog zu Vorschrift 3.10.4 umgesetzt und aufgearbeitet.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3406 (br/ vw, -O-H Schwingung); 3027 (w, arom. -C-H Schwingung); 2956, 2925, 2854 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/ -CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} . [nm] = 317 (358, 404) (CHCl₃). **PL** (λ_{exc} . [nm] = 310): λ_{max} . [nm] = 387 (411) (CHCl₃).

3.10.10 Me-LTHPyP'¹⁸



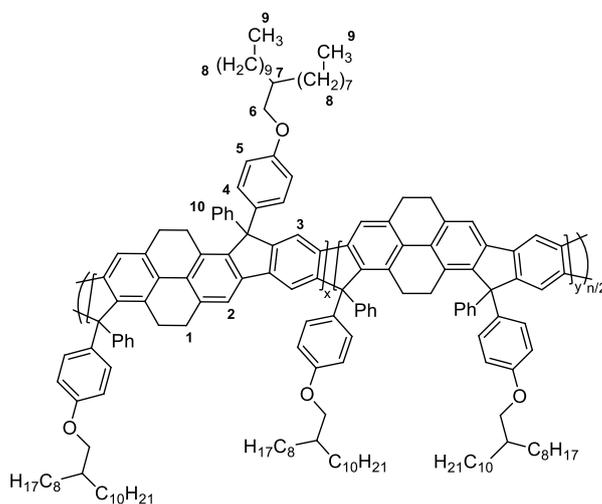
214, Me-LTHPyP'

Me(OH)-THPy-P' (0,15 g, 0,14 mmol) wird mit einer 48 Gew%igen Lösung von Bortrifluorid in Diethylether (0,2 mL, 0,8 mmol) in Chloroform (HPLC-Reinheit, 20 mL) analog zu

Vorschrift 3.10.5 umgesetzt, das Polymer entsprechend aufgearbeitet und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Das Leiterpolymer wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 93 % (Chloroform-Fraktion: 0,14 g, 0,13 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,56-7,26 (m, 4H, H₂/ H₃); 7,23-7,02 (m, 4H, H₄); 6,84-6,60 (m, 4H, H₅); 3,92-3,66 (m, 4H, H₆); 3,11-2,12 (brm, 8H, H₁); 2,10-1,80 (m, 6H, H₁₀); 1,79-1,62 (m, 2H, H₇); 1,45-1,13 (m, H₈); 0,93-0,73 (m, 12H, H₉).
¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 158,3; 155,2; 148,9; 139,9; 136,8; 135,5; 132,2; 131,6; 127,6; 126,0; 117,4; 115,2; 72,2; 54,4; 38,6; 32,0; 30,1; 29,7; 29,4; 27,1; 24,6; 22,7; 14,1. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3045 (vw, arom. -C-H Schwingung); 2920, 2850 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/ -CH₃). **UV/Vis**: λ_{max} . [nm] = 422 (344, 396), 451 (CHCl₃); 422 (346, 398), 452 (Film). **PL** (λ_{exc} . [nm] = 415): λ_{max} . [nm] = 455, 482, 516, 563 (CHCl₃); 457, 487, 525, 570 (leicht verbreiterte Emissionsbande) (Film). **PLQY** = 69 % (CHCl₃); 4 % (Film). **Bandlücke/Energien**: E_{HOMO} [eV] = -5,34; E_{LUMO} [eV] = -2,35; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] = 2,99. **GPC** (THF): M_{n} [g/mol] = 8300; M_{w} [g/mol] = 13300; M_{p} [g/mol] = 9700; PDI = 1,60. **TGA (Ar)**: $T_{5\%}$ [°C] = 431.

3.10.11 Ph-LTHPyP'⁷⁶



215, Ph-LTHPyP'

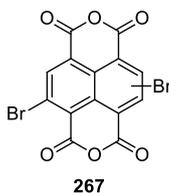
Ph(OH)-THPy-P' wird mit einer 48 Gew%igen Lösung von Bortrifluorid in Diethylether (0,2 mL, 0,8 mmol) in Chloroform (HPLC-Reinheit, 20 mL) analog zu Vorschrift 3.10.6 umgesetzt, das Polymer entsprechend aufgearbeitet und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Das Leiterpolymer wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 79 %

Rückstand abfiltriert und mit Ethanol (p. a.) gewaschen. Das Filtrat wird eingengt, in *n*-Hexan aufgenommen und mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 63 % (23,0 g, 77,0 mmol, in Bezug auf die Menge an eingesetztem Iodalkan) erhalten.

317: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz, 2H, H₅); 7,70 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz, 2H, H₆); 3,57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 2H, H₁); 1,92-1,84 (m, 1H, H₂); 1,40-1,18 (m, 32 H, H₃); 0,91-0,83 (m, 6H, H₄). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 168,7; 133,8; 132,2; 123,1; 42,3; 37,0; 31,9; 31,9; 31,5; 29,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 29,3; 29,3; 22,7; 22,6; 14,1. **GC-MS:** m/z [M]⁺ = 427.

268: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 3,23 (brs, 2H, H₅); 2,54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, 2H, H₁); 1,36-1,28 (m, 1H, H₂); 1,26-1,10 (m, 32H, H₃); 0,84-0,76 (m, 6H, H₄). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 44,9; 39,9; 32,2; 31,6; 30,4; 30,0; 30,0; 30,0; 29,7; 29,7; 26,9; 23,0; 14,5. **MS (ESI):** m/z [M+H]⁺ = 298,3446 (calc. m/z [M+H]⁺ = 298,3468 ($\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{N}+\text{H}$)).

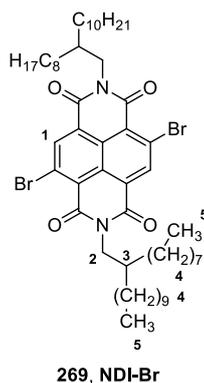
3.11.2 2,6- bzw. 2,7-Dibrom-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (267)²⁶²



Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (25,25 g, 94,0 mmol) wird in einem 1 L-Dreihalskolben mit Oleum (65 % SO_3 , 252 mL) und einer katalytischen Menge an Iod (62 mg) versetzt. Unter Lichtausschluss wird elementares Brom (5,1 mL, 99 mmol) langsam hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch für 16 h bei 30 °C gerührt. Der Feststoff wird vorsichtig auf Eis gegeben, mit Wasser verdünnt, abfiltriert und mit viel Wasser, Methanol und DCM gewaschen. Nach NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Analyse handelt es sich bei dem Produkt um ein Gemisch aus 2,6- und 2,7-Dibrom-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid, das aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht weiter aufgetrennt, sondern direkt weiter zum Amid umgesetzt und auf dieser Stufe aufgereinigt wird. Das Produktgemisch wird in Form eines leicht gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 90 % (36,0 g, 85,0 mmol) erhalten.

Produktgemisch: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 8,78 (s) und 8,70 (s).
MS (FD): m/z $[\text{M}]^+ = 425$.

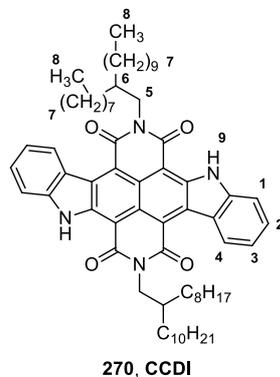
3.11.3 *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-2,6-dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid (NDI-Br)^{238, 252}



Das Gemisch aus 2,6- und 2,7-Dibrom-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid (**267**) (10,0 g, 23,5 mmol) wird zusammen mit 2-Octyldodecyl-1-amin (**268**) (17,52 g, 58,9 mmol) in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in *o*-Xylol (77 mL) und Propionsäure (26 mL) gelöst und für 2 h bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (80 g Säule, 500 mg Beladung). Als Eluent wird ein Gradient von 38 % DCM in *n*-Hexan auf 43 % DCM in *n*-Hexan gewählt. Das Produkt wird in Form eines leicht gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 34 % (8,0 g, 8,1 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 8,88 (s, 2H, H_1); 4,04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 4H, H_2); 1,94-1,87 (m, 2H, H_3); 1,36-1,07 (m, 64H, H_4); 0,82-0,73 (m, 12H, H_5). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 161,4; 161,1; 139,3; 128,6; 127,9; 125,5; 124,3; 45,7; 36,7; 32,2; 32,2; 30,3; 30,0; 29,9; 29,6; 29,6; 29,6; 23,0; 23,0; 14,5. **MS (APCI)**: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 985,4821$ (calc. m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 985,4858$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{84}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}$)).

3.11.4 *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-carbazolo[2,3-*b*]carbazol-[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (CCDI)²⁴⁵

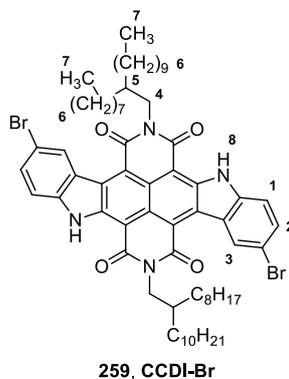


In einem ausgeheizten 1 L-Einhalskolben werden *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-2,6-dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurediimid (**NDI-Br**) (10,0 g, 10,2 mmol), 2-Bromanilin (4,89 g, 28,4 mmol), Palladiumacetat (0,68 g, 3,0 mmol) und trockenes Kaliumcarbonat (2,80 g, 20,3 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DMF (500 mL) bei 175 °C für 2 h zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Hilfe des Flash-Chromatographie-Systems der Firma Grace (120 g Säule, 500 mg Beladung). Als Eluent wird ein Gradient von 30 % Chloroform in *n*-Hexan auf 42 % Chloroform in *n*-Hexan gewählt. Das Produkt wird in Form eines dunkelgrün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 33 % (3,40 g, 3,4 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 11,05 (s, 2H, H₉); 9,57 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, 2H, H₄); 7,56-7,49 (m, ³J_{HH} = 7,4 Hz, 2H, H₂); 7,32-7,24 (m, 4H, H₁/H₃); 4,08 (d, 4H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, H₅); 2,05-1,97 (m, 2H, H₆); 1,43-1,03 (m, 64H, H₇); 0,78-0,68 (m, 12H, H₈).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 165,4; 163,9; 143,9; 141,5; 131,0; 130,2; 129,5; 121,4; 120,6; 120,3; 118,8; 111,1; 103,9; 44,7; 36,7; 32,2; 32,0; 30,5; 30,0; 29,9; 29,9; 29,6; 29,6; 26,8; 23,0; 23,0; 14,5; 14,5. **MS (FD)**: m/z [M+H]⁺ = 1006.

3.11.5 *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-2,9-dibromcarbazolo[2,3-*b*]-carbazol[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (CCDI-Br)²⁵³⁻²⁵⁴

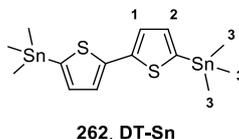


In einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben wird *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-carbazolo[2,3-*b*]carbazol[6,7:13,14]tetracarboxydiimid (**CCDI**) (4,90 g, 4,9 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (195 mL) gelöst, unter Lichtausschluss mit *N*-Bromsuccinimid (1,91 g, 10,7 mmol) versetzt und für 16 h bei RT zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird mit Chloroform verdünnt und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt über Konzentrationsfällung unter Verwendung von DCM (HPLC-Reinheit) und Ethanol (p. a.) als Lösungsmittel. Das Produkt wird in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 98 % (5,53 g, 4,8 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 11,05 (s, 2H, H₈); 9,61 (s, 2H, H₃); 7,57 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, 2H, H₂); 7,22 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, 2H, H₁); 4,20 (d, 4H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, H₄); 2,08-2,01 (m, 2H, H₅); 1,47-1,12 (m, 64H, H₆); 0,86-0,77 (m, 12H, H₇). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 164,8; 163,2; 142,2; 141,1; 133,5; 132,4; 128,2; 121,7; 119,9; 118,5; 114,1; 112,0; 103,7; 44,6; 31,9; 30,2; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 22,6; 22,6; 14,1; 14,1. **MS (APCI)**: m/z [M+H]⁺ = 1163,5313 (calc. m/z [M+H]⁺ = 1163,5392 (C₆₆H₉₀Br₂N₄O₄+H)). **UV/Vis**: λ_{max.} [nm] = 318 (384), 482 (456), 628 (584) (CHCl₃). **PL** (λ_{exc.} [nm] = 480): λ_{max.} [nm] = 653 (720) (CHCl₃).

3.12 Synthese der Thiophen-basierten Comonomere

3.12.1 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-dithiophen (DT-Sn)²⁶⁶



2,2'-Dithiophen (2,50 g, 15,0 mmol) und *N,N,N,N*-Tetramethylethan-1,2-diamin (4,54 g, 39,1 mmol) werden in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (30 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine 2,8 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (14,0 mL, 39,1 mmol) wird langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 20 min bei -78 °C gerührt, bevor es auf RT erwärmt und 40 min gerührt wird. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wird eine 1 M Lösung von Trimethylzinnchlorid in *n*-Hexan (33,1 mL, 33,1 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung durch Umkristallisation aus Ethanol (p. a.) wird das Produkt in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 95 % erhalten (7,0 g, 14,2 mmol).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,27 (d, ³J_{HH} = 3,3 Hz, 2H, H₁, ^{117/119}Sn-Satelliten: ⁴J_{117/119SnH} = 8 Hz); 7,08 (d, ³J_{HH} = 3,3 Hz, 2H, H₂, ^{117/119}Sn-Satelliten: ³J_{117SnH} = 23 Hz/ ³J_{119SnH} = 30 Hz); 0,38 (s, 18H, H₃, ²J_{117SnH} = 55 Hz/ ²J_{119SnH} = 58 Hz, ¹³C-Satelliten: ¹J_{CH} = 130 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 143,0; 137,1; 135,8; 124,9; -8,2 (^{117/119}Sn-Satelliten: ¹J_{117SnC} = 357 Hz/ ¹J_{119SnC} = 373 Hz). **MS (FD)**: m/z [M]⁺ = 492.

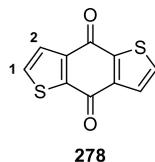
3.12.2 *N,N'*-Diethylthiophen-3-carbonsäureamid (**277**)²⁶⁹



In einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben wird Thiophen-3-carbonsäure (15,0 g, 117,0 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (60 mL) suspendiert, ein Tropfen trockenes DMF hinzugegeben und auf 0 °C gekühlt. Oxalylchlorid (20,1 mL, 234 mmol) wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei RT gerührt, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Zur Aufarbeitung werden das überschüssige Oxalylchlorid und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Säurechlorid (**318**) wird als hellgelb gefärbter Rückstand erhalten und direkt weiter umgesetzt. Separat werden das Säurechlorid in einem 100 mL-Einhalskolben und Diethylamin (24,5 mL, 234 mmol) in einem 250 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (jeweils 60 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung aus Säurechlorid und DCM wird langsam zur Diethylamin-Lösung hinzugegeben, anschließend wird 30 min bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase und Chloroform als Eluent als farbloses Öl in einer Ausbeute von 41 % (8,85 g, 48,3 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,47 (dd, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz/ 2,9 Hz, 1H, H₁); 7,31 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁴J_{HH} = 2,9 Hz, 1H, H₂); 7,18 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H₃); 3,50-3,40 (m, 4H, H₄); 1,20 (t, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 6H, H₅). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 166,6; 137,4; 126,8; 125,6; 125,0; 38,3; 12,5. **GC-MS**: m/z [M]⁺ = 183.

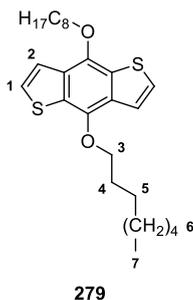
3.12.3 Benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (**278**)²⁶¹



N,N-Diethylthiophen-3-carbonsäureamid (**277**) (7,0 g, 38,2 mmol) wird in einem ausgeheizten 500 mL-Dreihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (140 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und eine 2,8 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (15,0 mL, 42 mmol) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Zur Aufarbeitung werden 400 mL eiskaltes Wasser hinzugegeben, der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit Wasser, Methanol und Hexan gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol (p. a.). Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 60 % (2,53 g, 11,5 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,68 (d, ³J_{HH} = 5,0 Hz, 2H, H₁); 7,64 (d, ³J_{HH} = 5,0 Hz, 2H, H₂). ¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 174,5; 144,9; 142,8; 133,6; 126,6. GC-MS: m/z [M]⁺ = 220.

3.12.4 4,8-Dioctylbenzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (**279**)^{151, 270}



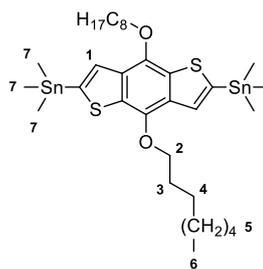
In einem 250 mL-Zweihalskolben werden Benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (**278**) (2,20 g, 10,0 mmol) und Zink (1,44 g, 22,0 mmol) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und mit einer Lösung aus Natriumhydroxid (5,99 g, 150,0 mmol) in Wasser (44 mL) versetzt. Das Gemisch wird für 1 h bei 130 °C zur Reaktion gebracht. Es wird eine klare, rot gefärbte Lösung erhalten. Nach Abkühlen auf RT werden 1-Bromooctan (5,5 mL, 31,6 mmol) und eine katalytische Menge an Tetrabutylammoniumbromid (1,10 g, 3,4 mmol) im Argon-Gegenstrom hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei 130 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch auf Wasser gegeben und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Als Rohprodukt wird ein dunkel gefärbtes Öl erhalten, das in heißem Ethanol (p. a.) aufgenommen wird. Das Produkt kristallisiert in der Kälte aus und wird in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 85 % (3,79 g, 8,5 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, 2H, H_1); 7,36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz, 2H, H_2); 4,28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 4H, H_3); 1,93-1,84 (m, 4H, H_4); 1,61-1,53 (m, 4H, H_5); 1,44-1,24 (m, 16H, H_6); 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, H_7). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 144,5; 131,6; 130,1; 125,9; 120,3; 73,9; 31,8; 30,5; 29,4; 29,3; 26,1; 22,7; 14,1. **GC-MS**: m/z $[\text{M}]^+ = 446$.

3.12.5 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen

(BDT-Sn)^{151, 270}



263, BDT-Sn

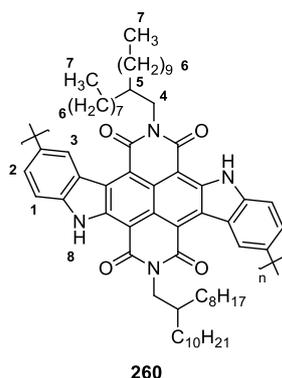
4,8-Dioctylbenzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (**279**) (2,5 g, 5,6 mmol) wird in einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (50 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine 2,8 M Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (5,0 mL, 14,0 mmol) wird langsam hinzugegeben. Es wird 30 min bei -78 °C und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird erneut auf -78 °C gekühlt und eine 1 M Lösung von Trimethylzinnchlorid in *n*-Hexan (16,8 mL, 16,8 mmol) hinzugegeben. Es wird für 16 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol (p. a.). Das Produkt wird in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 79 % (3,37 g, 4,4 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,52 (s, 2H, H_1 , $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten: $^3J_{117/119\text{SnH}} = 29$ Hz); 4,30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 4H, H_2); 1,93-1,84 (m, 4H, H_3); 1,64-1,54 (m, 4H, H_4); 1,45-1,26 (m, 16H, H_5); 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, H_6); 0,45 (s, 18H, H_7 , $^2J_{117\text{SnH}} = 55$ Hz/

$^2J_{119\text{SnH}} = 58 \text{ Hz}$, ^{13}C -Satelliten: $^1J_{\text{CH}} = 130 \text{ Hz}$). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 143,1; 140,5; 134,0; 133,0; 128,0; 73,6; 31,9; 30,5; 29,4; 29,3; 26,1; 22,7; 14,1; -8,3 ($^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten: $^1J_{117\text{SnC}} = 356 \text{ Hz}$ / $^1J_{119\text{SnC}} = 371 \text{ Hz}$). MS (ESI): m/z $[\text{M}]^+ = 772,1604$ (calc. m/z $[\text{M}]^+ = 772,1607$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$)).

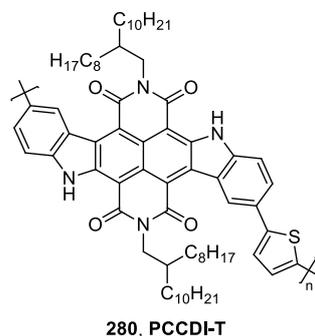
3.13 Synthese der CCDI-basierten (Co-)Polymere

3.13.1 PCCDI²⁵⁵



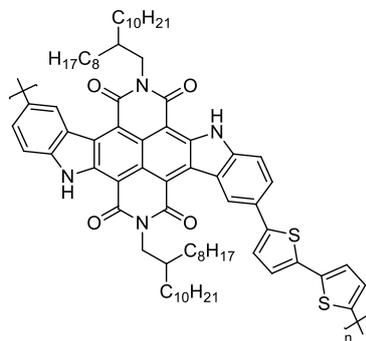
In einem 20 mL-Mikrowellengefäß wird *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-2,9-dibromcarbazolo[2,3-*b*]carbazol[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (CCDI-Br) (300 mg, 258 μmol) vorgelegt und unter Schutzgasatmosphäre mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (196 mg, 722 μmol) und 2,2'-Bipyridin versetzt (105 mg, 671 μmol). Unter Lichtausschluss werden trockenes THF (5 mL) und Toluol (10 mL) sowie (1*Z*,5*Z*)-Cycloocta-1,5-dien (82 μL , 671 μmol) hinzugegeben. Das Gemisch wird für 20 min bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Das Polymer wird aus kaltem Methanol gefällt und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Als Lösungsmittel werden nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat, DCM, Chloroform und Chlorbenzol verwendet. Die Chlorbenzol-Fraktion wird aus kaltem Methanol gefällt. Das Homopolymer wird in Form eines dunkel gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 58 % (150 mg, 149 μmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 11,77-10,38 (m, H_8); 10,34-8,85 (m, H_3); 8,51-6,48 (m, H_1/H_2); 5,05-3,85 (m, H_4); 2,85-0,13 (m, $\text{H}_5/\text{H}_6/\text{H}_7$). UV/Vis: λ_{max} [nm] = 348, 512, 672 (CB); 350, 516, 678 (Film). Bandlücke/Energien: E_{HOMO} [eV] = -5,45; E_{LUMO} [eV] = -3,65; E_g [eV] = 1,80. GPC (TCB): M_n [g/mol] = 13000; M_w [g/mol] = 44400; M_p = 20200; PDI = 3,42. TGA (Ar): $T_{5\%}$ [°C] = 442.

3.13.2 PCCDI-T^{99, 123}

In einem 20 mL-Mikrowellengefäß werden *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-2,9-dibrom-carbazolo[2,3-*b*]carbazol[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (**CCDI-Br**) (500 mg, 430 µmol), 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (**T-Sn**) (285 mg, 430 µmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (75 mg, 64 µmol) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Nach Zugabe von trockenem THF (5 mL) und trockenem Toluol (10 mL) wird das Gemisch im Mikrowellenreaktor bei 140 °C für 20 min zur Reaktion gebracht. Das Polymer wird aus kaltem Methanol gefällt und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Als Lösungsmittel werden nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat und DCM verwendet. Die DCM-Fraktion wird aus kaltem Methanol gefällt. Das Copolymer wird in Form eines dunkel gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 64 % (300 mg, 276 µmol) erhalten.

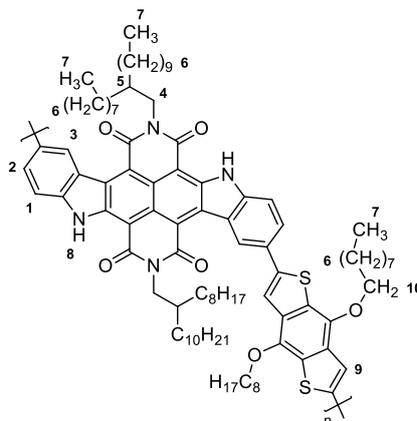
UV/Vis: λ_{max} [nm] = 366 (334), 488 (697, breite Bande mit sehr geringer Intensität) (CHCl₃); 379 (332), 491 (723, breite Bande mit geringer Intensität) (Film). **Bandlücke/Energien:** E_{HOMO} [eV] = -5,28; E_{LUMO} [eV] = -3,59; E_g [eV] = 1,69. **GPC (TCB):** M_n [g/mol] = 2400; M_w [g/mol] = 4600; M_p = 2600; PDI = 1,92. **TGA (Ar):** $T_{5\%}$ [°C] = 378.

3.13.3 PCCDI-DT^{99, 123}

281, PCCDI-DT

Analog zu Vorschrift 3.13.2 werden *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-2,9-dibromcarbazolo[2,3-*b*]carbazol[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (**CCDI-Br**) (500 mg, 430 μmol), 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-dithiophen (**DT-Sn**) (211 mg, 430 μmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (75 mg, 64 μmol) umgesetzt. Die Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion erfolgt unter Verwendung der Lösungsmittel Methanol, Aceton, Ethylacetat, DCM, Chloroform und Chlorbenzol. Anschließend werden die Chloroform- und die Chlorbenzol-Fraktion aus kaltem Methanol gefällt. Das Copolymer wird in Form eines dunkel gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 30 % (Chloroform-Fraktion: 148 mg, 127 μmol) bzw. 13 % (Chlorbenzol-Fraktion: 63 mg, 54 μmol) erhalten.

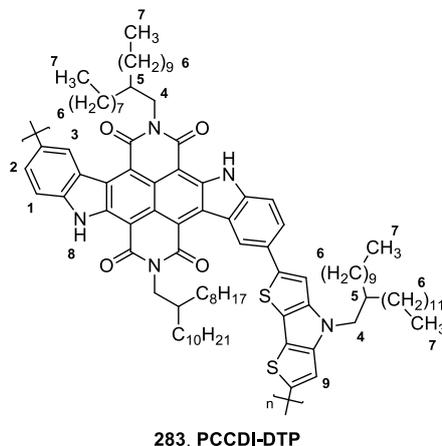
UV/Vis: CHCl_3 -Fraktion: λ_{max} [nm] = 317, 397, 485 (704, breite Bande mit sehr geringer Intensität) (CHCl_3); 312, 398, 481 (751, breite Bande mit geringer Intensität) (Film); CB-Fraktion: λ_{max} [nm] = 316, 400, 486 (618, 718, breit und sehr geringe Intensität) (CB); 402, 483 (546), 762 (Film). **Bandlücke/Energien:** CB-Fraktion: E_{HOMO} [eV] = -5,21; E_{LUMO} [eV] = -3,60; E_g [eV] = 1,61. **GPC (TCB):** CHCl_3 -Fraktion: M_n [g/mol] = 2100; M_w [g/mol] = 3300; M_p = 2500; PDI = 1,57; CB-Fraktion: M_n [g/mol] = 4000; M_w [g/mol] = 5600; M_p = 5900; PDI = 1,40. **TGA (Ar):** CB-Fraktion: $T_{5\%}$ [°C] = 399.

3.13.4 PCCDI-BDT^{99, 123}

282, PCCDI-BDT

Analog zu Vorschrift 3.13.2 werden *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-2,9-dibromcarbazol-[2,3-*b*]carbazol[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (**CCDI-Br**) (500 mg, 430 μmol), 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (**BDT-Sn**) (332 mg, 430 μmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (75 mg, 64 μmol) umgesetzt. Die Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion erfolgt unter Verwendung der Lösungsmittel Methanol, Aceton, Ethylacetat, DCM und Chloroform. Anschließend werden die DCM- und die Chloroform-Fraktion aus kaltem Methanol gefällt. Das Copolymer wird in Form eines tief dunkelgrün gefärbten Feststoffes in Ausbeuten von 35 % (DCM-Fraktion: 217 mg, 149 μmol) und 44 % (Chloroform-Fraktion: 272 mg, 188 μmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 11,72-10,72 (m, H₈); 10,70-9,39 (m, H₃); 8,53-6,63 (m, H₁/ H₂/ H₉); 5,04-3,09 (m, H₄/ H₁₀); 2,39-0,13 (m, H₅/ H₆/ H₇). **UV/Vis**: DCM-Fraktion: λ_{max} [nm] = 308, 370, 409 (432), 484 (600, 706, breite Bande mit sehr geringer Intensität) (CHCl₃); 303, 370, 411, 486 (698, breite Bande mit geringer Intensität) (Film); CHCl₃-Fraktion: λ_{max} [nm] = 307, 375, 410 (432), 485 (602, 707, breite Bande mit geringer Intensität) (CHCl₃); 304, 373, 411 (431), 486, 722 (breite Bande mit geringer Intensität) (Film). **Bandlücke/Energien**: CHCl₃-Fraktion: E_{HOMO} [eV] = -5,31; E_{LUMO} [eV] = -3,60; E_g [eV] = 1,71. **GPC** (TCB): DCM-Fraktion: M_n [g/mol] = 3300; M_w [g/mol] = 9300; M_p = 4600; PDI = 2,82; CHCl₃-Fraktion: M_n [g/mol] = 5900; M_w [g/mol] = 27300; M_p = 13200; PDI = 4,63. **TGA (Ar)**: CHCl₃-Fraktion: $T_{5\%}$ [°C] = 339.

3.13.5 PCCDI-DTP^{99, 123}

Analog zu Vorschrift 3.13.2 werden *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-5*H*,12*H*-2,9-dibrom-carbazolo[2,3-*b*]carbazol[6,7:13,14]tetracarbonsäurediimid (**CCDI-Br**) (508 mg, 437 μ mol), 4-(2-Dodecyltetradecyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**DTP-Sn**) (477 mg, 437 μ mol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (76 mg, 66 μ mol) umgesetzt. Die Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion erfolgt unter Verwendung der Lösungsmittel Methanol, Aceton, Ethylacetat und DCM. Anschließend wird die DCM-Fraktion aus kaltem Methanol gefällt. Das Copolymer wird in Form eines tief dunkelgrün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 37 % (244 mg, 161 μ mol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 12,12-10,81 (m, H₈); 10,68-9,38 (m, H₃); 8,58-6,93 (m, H₁/ H₂/ H₉); 5,29-3,72 (m, H₄); 2,64-0,17 (m, H₅/H₆/H₇). **UV/Vis**: DCM-Fraktion: λ_{max} . [nm] = 310, 403, 498 (467, 577), 731 (breite Bande mit sehr geringer Intensität) (CHCl₃); 313, 402, 497 (466, 595), 769 (breite Bande mit sehr geringer Intensität) (Film). **Bandlücke/Energien**: CHCl₃-Fraktion: E_{HOMO} [eV] = -5,16; E_{LUMO} [eV] = -3,61; E_g [eV] = 1,55. **GPC** (TCB): M_n [g/mol] = 5200; M_w [g/mol] = 12900; M_p = 10000; PDI = 2,48. **TGA (Ar)**: $T_{5\%}$ [°C] = 406.

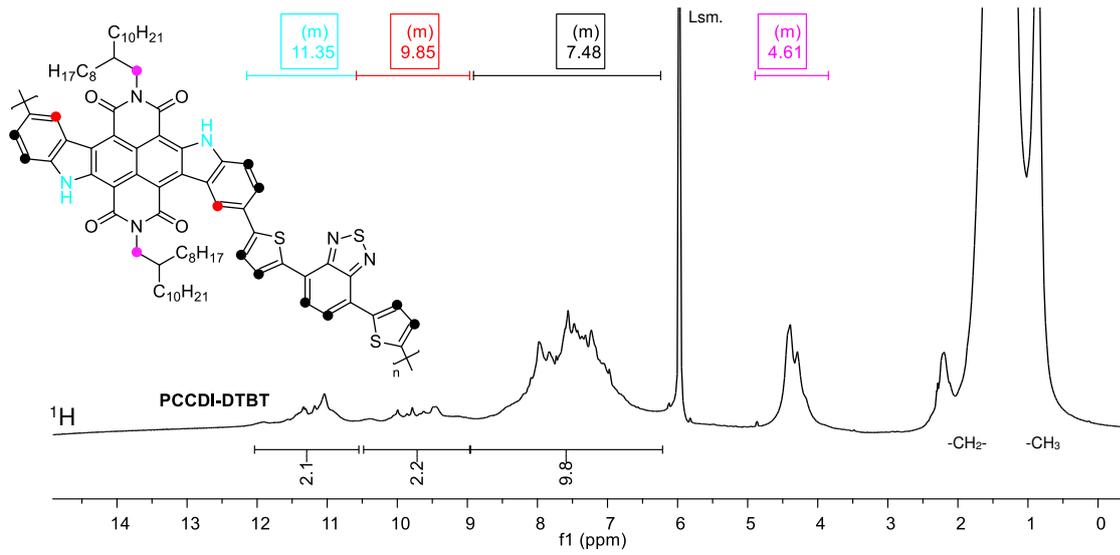


Abbildung 156 ¹H-NMR-Spektrum von PCCDI-DTBT in deuteriertem Tetrachlorethan

4 Anhang

4.1 Abkürzungsverzeichnis

4.1.1 Allgemein

A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
ACQ	<i>aggregation caused quenching</i>
APCI	<i>atmospheric-pressure chemical ionization</i>
APLI	<i>atmospheric-pressure laser ionization</i>
aq	<i>aqueous</i>
Äq.	Äquivalent/e
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
b	breit
bzw.	beziehungsweise
calc.	<i>calculated</i>
COSY	correlation spectroscopy (^1H , ^1H -Kopplung über zwei oder drei Bindungen: $^2J_{\text{HH}}$ und $^3J_{\text{HH}}$)
cps	<i>counts per second</i>
CW	<i>continuous wave</i>
D	Donor
d	Dublett
d. h.	dass heißt
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett vom Dublett
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFB	<i>distributed feedback</i>
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
exc.	<i>excitation</i>
Excimer	<i>excited dimer</i>
FD	Felddesorption
GC	Gaschromatographie

GPC	Gelpermeationschromatographie
HMBC	<i>heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy</i> (Korrelation durch $^2J_{\text{HX}}$ und $^3J_{\text{HX}}$ mit Protonendetektion (X = C, N, etc.))
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatographie</i>
HSQC	<i>heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy</i> (Korrelation durch $^1J_{\text{HX}}$ mit Protonendetektion (X = C, N, etc.))
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
Lsm.	Lösungsmittel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Multipllett, medium
<i>m</i>	<i>meta</i>
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MALDI	<i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
max.	maximal/Maximum
MO	<i>molecular orbital</i>
MS	Massenspektroskopie
MW	Mikrowelle
NIR	Nahinfrarot
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
norm.	normiert
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OD	<i>optical density</i>
OFET	<i>organic field effect transistor</i>
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
opt	<i>optical</i>
OPV	<i>organic photovoltaic devices</i>
OSC	<i>organic solar cell</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
p. a.	<i>pro analysi</i>
PL	Photolumineszenz

quint	Quintett
RCM	<i>ring-closing olefin metathesis</i>
RID	<i>refractive index detector</i>
RP	<i>reversed phase</i>
RT	Raumtemperatur
s	stark
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TCSPC	<i>time correlated single photon counting</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	<i>time of flight</i>
u. a.	unter anderem
UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich
vs.	<i>versus</i>
vw	<i>very weak</i>
w	<i>weak</i>
z. B.	zum Beispiel

4.1.2 Einheiten

%	Prozent
°C	Grad Celsius
μmol	Micromol
Å	Ångström
a. u.	<i>arbitrary unit</i>
cm	Zentimeter
cm ⁻¹	Wellenzahl
eV	Elektronenvolt
fs	Femtosekunden
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin

L	Liter
m	Meter
M	molar
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
mol%	Molprozent
N	normal
nm	Nanometer
ns	Nanosekunden
ppm	parts per million
ps	Pikosekunden

4.1.3 Formelzeichen

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
μ_e	Ladungsträgermobilität der Elektronen
μ_h	Ladungsträgermobilität der Löcher
E_g^{opt}	optisch bestimmte Bandlückenenergie
E_{HOMO}	Energieniveau des HOMOs
E_{LUMO}	Energieniveau des LUMOs
$E_{\text{T}}(30)$	Reichards Polaritätsindex
I	Intensität
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_p	Molekulargewicht am Peak-Maximum
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
n_D	Brechungsindex
PDI	Polydispersitätsindex
R_f	<i>relate to front</i>
T	Temperatur
t	Zeit
$T_{5\%}$	Temperatur bei 5 % Masseverlust in der TGA

$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Stokes}}$	Stokes-Verschiebung in cm^{-1}
Δf	Orientierungspolarisation
$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$	Stokes-Verschiebung in nm
ε	molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient bzw. Dielektrizitätskonstante
λ	Wellenlänge
$\lambda_{\text{exc.}}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{\text{max. Abs./Em.}}$	(absolutes) Absorption-/Emissionsmaximum
τ	Lebensdauer

4.1.4 Verbindungen und Verbindungsklassen

<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -Dichlorbenzol
Ac	Acetyl/Acetat
ACN	Acetonitril
AcOH	Essigsäure
Alk	Alkyl
Ar	Aryl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	<i>n</i> -Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
DBE	Di- <i>n</i> -butylether
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.9]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DEE	Diethylether
DME	Dimethylether bzw. Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeLi	Methylithium

NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni(COD) ₂	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
Pd(dba) ₂	Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0)
Pd/C	Palladium auf Kohle
PdCl ₂ (dppf)	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II)
Ph	Phenyl
Pin	Pinakol
PTSA	<i>p</i> -toluenesulfonic acid
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
Tf	Triflat
TFA	<i>trifluoroacetic acid</i>
TFSA	<i>trifluoromethanesulfonic acid</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan/Trimethylsilyl

4.2 Literaturverzeichnis

1. Metanomski, W. V.; Bareiss, R. E.; Kahovec, J.; Loening, K. L.; Shi, L.; Shibaev, V. P. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1561-1580.
2. Lee, J.; Kalin, A. J.; Yuan, T.; Al-Hashimi, M.; Fang, L. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503-2521.
3. Stille, J. K.; Freeburger, M. E. *J. Polym. Sci. A1* **1968**, *6*, 161-169.
4. Scherf, U. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853-1864.
5. Brandsma, L. *Best Synthetic Methodes: Acetylenes, Allenes and Cumulenes* (ISBN: 0-12-125751-7), 1. Ed.; Elsevier Ltd.: Oxford, **2004**.
6. Kim, O.-K. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1985**, *23*, 137-139.
7. Van Deusen, R. L. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1966**, *4*, 211-214.
8. Arnold, F. E.; Van Deussen, R. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, *15*, 2035-2047.
9. Scherf, U. Conjugated Ladder-Type Structures. In *Handbook of Conducting Polymers* (ISBN: 0-8247-0050-3), 2. Ed.; Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1998**.
10. Schlüter, A.-D.; Löffler, M.; Enkelmann, V. *Nature* **1994**, *368*, 831-834.
11. Schlicke, B.; Schirmer, H.; Schlüter, A.-D. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 544-546.

12. Scherf, U.; Müllen, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489-497.
13. Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegener, G. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 535-539.
14. Fahnenstich, U.; Koch, K.-H.; Müllen, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 563-569.
15. Grimsdale, A. C.; Müllen, K. Phenylene-based Ladder Polymers. In *Design and Synthesis of Conjugated Polymers* (ISBN: 978-3-527-32474-3); Leclerc, M., Morin, J.-F., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2010**.
16. Scherf, U.; Müllen, K. *Synthesis* **1992**, *01/02*, 23-38.
17. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
18. Scherf, U.; Bohnen, A.; Müllen, K. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1127-1133.
19. Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *212*, 1-48.
20. Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *199*, 1-82.
21. Noren, G. K.; Stille, J. K. *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.* **1971**, *5*, 385-430.
22. Kovacic, P.; Jones, M. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357-379.
23. Goldfinger, G. *J. Polym. Sci.* **1949**, *4*, 93-96.
24. Kern, W.; Seibel, M.; Wirth, H. O. *Macromol. Chem. Phys.* **1959**, *29*, 164-189.
25. Huber, J.; Müllen, K.; Salbeck, J.; Schenk, H.; Scherf, U.; Stehlin, T.; Stern, R. *Acta Polym.* **1994**, *45*, 244-247.
26. Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegener, G.; Feast, W. J. *Polymer* **1989**, *30*, 1060-1062.
27. Tour, J. M.; Lamba, J. J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4935-4936.
28. Chmil, K.; Scherf, U. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 217-222.
29. Chmil, K.; Scherf, U. *Acta Polym.* **1997**, *48*, 208-211.
30. Kirsten, S.; Cohen, G.; Davidov, D.; Scherf, U.; Klapper, M.; Chmil, K.; Müllen, K. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 415-418.
31. Lamba, J. J. S.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723-11736.
32. Zhang, Q. T.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9624-9631.
33. Forster, M.; Annan, K. O.; Scherf, U. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3159-3162.
34. Forster, M.; Pan, J.; Kenneth, K. O.; Haarer, D.; Scherf, U. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 913-916.
35. Forster, M.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 810-813.

36. Freund, T.; Scherf, U.; Müllen, K. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2547-2549.
37. Freund, T.; Müllen, K.; Scherf, U. *Macromolecules* **1995**, *28*, 547-551.
38. Patil, S. A.; Scherf, U.; Kadashchuk, A. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 609-614.
39. Dierschke, F.; Grimdsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1147-1154.
40. Zou, Y.; Ji, X.; Cai, J.; Yuan, T.; Stanton, D. J.; Lin, Y.-H.; Naraghi, M.; Fang, L. *Chem* **2017**, *2*, 139-152.
41. Shen, X.; Wu, Y.; Bai, L.; Zhao, H.; Ba, X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1285-1288.
42. Lee, J.; Rajeeva, B. B.; Yuan, T.; Guo, Z.-H.; Lin, Y.-H.; Al-Hashimi, M.; Zheng, Y.; Fang, L. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 881-889.
43. Scherf, U. *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 767-772.
44. Stampfl, J.; Grauper, W.; Leising, G.; Scherf, U. *J. Lumin.* **1995**, *63*, 117-123.
45. Romaner, L.; Heimel, G.; Wiesenhofer, H.; Scandiucci de Freitas, P.; Scherf, U.; Brédas, J.-L.; Zojer, E.; List, E. J. W. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4667-4674.
46. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (ISBN: 978-0-387-46312-4), 3. Ed.; Springer: New York, **2006**.
47. Graupner, W.; Mauri, M.; Stampfl, J.; Leising, G.; Scherf, U.; Müllen, K. *Solid State Commun.* **1994**, *91*, 7-12.
48. Grüner, J.; Wittmann, H. F.; Hamer, P. J.; Friend, R. H.; Huber, J.; Scherf, U.; Müllen, K.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **1994**, *67*, 181-185.
49. Köhler, A.; Grüner, J.; Friend, R. H.; Müllen, K.; Scherf, U. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 456-461.
50. Lemmer, U.; Heun, S.; Mahrt, R. F.; Scherf, U.; Hopmeier, M.; Siegner, U.; Göbel, E. O.; Müllen, K.; Bässler, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 373-378.
51. Tasch, S.; Niko, A.; Leising, G.; Scherf, U. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1090-1092.
52. Kallinger, C.; Hilmer, M.; Haugeneder, A.; Perner, M.; Spirkl, W.; Lemmer, U.; Feldmann, J.; Scherf, U.; Müllen, K.; Gombert, A.; Wittwer, V. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 920-923.
53. Graupner, W.; Leising, G.; Lanzani, G.; Nisoli, M.; De Silvestri, S.; Scherf, U. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 95-100.

-
54. Zenz, C.; Graupner, W.; Tasch, S.; Leising, G.; Müllen, K.; Scherf, U. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2566-2568.
55. Hertel, D.; Bäessler, H.; Scherf, U.; Hörhold, H. H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9214-9222.
56. List, E. J. W.; Creely, C.; Leising, G.; Schulte, N.; Schlüter, A. D.; Scherf, U.; Müllen, K.; Graupner, W. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 132-138.
57. Zenz, C.; Lanzani, G.; Cerullo, G.; Graupner, W.; Leising, G.; Scherf, U.; DeSilvestri, S. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 27-30.
58. List, E. J. W.; Creely, C.; Leising, G.; Schulte, N.; Schlüter, A. D.; Scherf, U.; Müllen, K.; Graupner, W. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 659-660.
59. Alvarado, S. F.; Barth, S.; Bäessler, H.; Scherf, U.; van der Horst, J.-W.; Bobbert, P. A.; Michels, M. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 117-122.
60. Schroeder, R.; Graupner, W.; Scherf, U.; Ullrich, B. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3449-3454.
61. Romaovskii, Y. V.; Bäessler, H.; Scherf, U. *Chem. Phys.* **2002**, *276*, 321-331.
62. Ferrari, G.; Natali, D.; Sampietro, M.; Wenzl, F. P.; Scherf, U.; Schmitt, C.; Güntner, R.; Leising, G. *Org. Electron.* **2002**, *3*, 33-42.
63. List, E. J. W.; Scherf, U.; Müllen, K.; Graupner, W.; Kim, C.-H.; Shinar, J. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 235203.
64. Gadermaier, C.; Cerullo, G.; Manzoni, C.; Scherf, U.; List, E. J. W.; Lanzani, G. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 251-255.
65. Reufer, M.; Lagoudakis, P. G.; Walter, M. J.; Lupton, J. M.; Feldmann, J.; Scherf, U. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 241201.
66. List, E. J. W.; Güntner, R.; Scandiucci de Freitas, P.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374-378.
67. Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477-487.
68. Lupton, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 366-368.
69. Wu, Y.; Zhang, J.; Fei, Z.; Bo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7192-7193.
70. Jacob, J.; Sax, S.; Gaal, M.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9933-9938.
71. Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987-6995.

72. Alger, M. *Polymer Science Dictionary* (ISBN: 0-412-60870-7), 2. Ed.; Chapman & Hall: London, **1989**.
73. Marsitzky, D.; Setayesh, S.; Scherf, U.; Müllen, K. *C. R. Acad. Sci.* **2000**, *1*, 471-478.
74. Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1676-1702.
75. Lupton, J. M.; Pogantsch, A.; Piok, T.; List, E. J. W.; Patil, S.; Scherf, U. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 167401.
76. Patil, S. A. Ladder Polymers for Photonic Applications. *Dissertation*; Wuppertal, **2004**.
77. Wang, B.; Forster, M.; Preis, E.; Wang, H.; Ma, Y.; Scherf, U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5137-5143.
78. Jwo, P.-C.; Lai, Y.-Y.; Tsai, C.-E.; Lai, Y.-Y.; Liang, W.-W.; Hsu, C.-S.; Cheng, Y.-J. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7386-7396.
79. Zickler, M. F.; Feist, F. A.; Jacob, J.; Müllen, K.; Basché, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1096-1102.
80. Qian, L.; Cao, J.; Ding, L. *J. Mater. Chem.* **2015**, *3*, 24211-24214.
81. Ma, Y.; Zheng, Q.; Wang, L.; Cai, D.; Tang, C.; Wang, M.; Yin, Z.; Chen, S.-C. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13905-13915.
82. Xu, X.; Cai, P.; Lu, Y.; Choon, N. S.; Chen, J.; Ong, B. S.; Hu, X. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 681-688.
83. Xu, X.; Li, Z.; Bäcke, O.; Bini, K.; James, D. I.; Olsson, E.; Andersson, M. R.; Wang, E. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18988-18997.
84. Li, H.; Cao, J.; Zhou, Q.; Ding, L.; Wang, J. *Nano Energy* **2015**, *15*, 125-134.
85. Wu, J.-S.; Cheng, S.-W.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1113-1154.
86. Cheng, Y.-J.; Chen, C.-H.; Ho, Y.-J.; Chang, S.-W.; Witek, H. A.; Hsu, C.-S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5484-5487.
87. Cheng, Y.-J.; Ho, Y.-J.; Chen, C.-H.; Kao, W.-S.; We, C.-E.; Hsu, S.-L.; Hsu, C.-S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2690-2698.
88. Huang, Z.-S.; Feng, H.-L.; Zang, X.-F.; Iqbal, Z.; Zeng, H.; Kuang, D.-B.; Wang, L.; Meier, H.; Cao, D. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15365-15376.
89. Liu, Y.; Wu, F.; Zhai, B.; Shen, P. *Eur. Polym. J.* **2016**, *74*, 180-189.
90. Chen, R.; Wang, Y.; Chen, T.; Li, H.; Zheng, C.; Yuan, K.; Wang, Z.; Tao, Y.; Zheng, C.; Huang, W. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 583-591.

91. Carsten, B.; Szarko, J. M.; Lu, L.; Son, H. J.; He, F.; Botros, Y.; Chen, L. X.; Yu, L. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6390-6395.
92. Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11328-11342.
93. Gupta, R. R.; Kumar, M.; Gupta, V. *Heterocyclic Chemistry II: Five-Membered Heterocycles* (ISBN: 978-3-642-08460-7); Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **1999**.
94. Koutentis, P. A. Product Class 11: 1,2,5-Thiadiazoles and Related Compounds. In *Science of Synthesis: Heterocycles and Related Ring Systems* (ISBN: 3-13-112281-1); Georg Thieme: Stuttgart, **2004**.
95. Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 228-255.
96. Mancilha, F. S.; da Silveira Neto, B. A.; Lopes, A. S.; Moreira Jr., P. F.; Quina, F. H.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *21*, 4924-4933.
97. Uno, T.; Takagi, K.; Tomoeda, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 1909-1912.
98. Brückner, R. *Reaktionsmechanismen* (ISBN: 978-3-662-45684-2), 3. Ed.; Springer/Spektrum: Berlin Heidelberg, **2004**.
99. Stille, J. K. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519.
100. Bailey, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4407-4410.
101. Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 570-578.
102. Cadogan, J. I. G.; Cameron-Wood, M.; Mackie, R. K.; Searle, R. J. G. *J. Chem. Soc.* **1965**, *0*, 4831-4837.
103. Kato, S.-i.; Furuya, T.; Kobayashi, A.; Nitani, M.; Ie, Y.; Aso, Y.; Yoshihara, T.; Tobita, S.; Nakamura, Y. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7595-7606.
104. Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014-5019.
105. Brooke, P. K.; Herbert, R. B.; Holliman, F. G. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *10*, 761-764.
106. Smolinsky, G.; Feuer, B. I. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3882-3884.
107. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy* (ISBN: 978-1-285-46012-3), 5. Ed.; Cengage Learning: Stamford, **2013**.
108. Mitchell, T. N.; Costisella, B. *NMR - From Spectra to Structures* (ISBN: 978-3-540-72195-6), 2. Ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York, **2007**.
109. Barbieri, G.; Taddei, F. *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1903-1906.

110. Barbieri, G.; Taddei, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, *10*, 1327-1331.
111. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (ISBN: 3-13-576106-1), 6. Ed.; Thieme: Stuttgart, **2002**.
112. Clark, H. C.; Kwon, J. T.; Reeves, L. W.; Wells, E. J. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 941-944.
113. Rehman, S.-u.; Ali, S.; Bhatti, M. H.; Shahid, K.; Mazhar, M.; Kaleem, M.; Badshah, A. *Turk. J. Chem.* **2002**, *26*, 905-913.
114. Vinogradova, S. V.; Pankratov, V. A.; Korshak, V. V.; Komarova, L. I. *Russ. Chem. Bull.* **1971**, *20*, 450-455.
115. Vilsmeier, A.; Haack, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1927**, *60*, 119-122.
116. Nakano, M.; Osaka, I.; Takimiya, K. *Macromolecules* **2015**, *48*, 576-584.
117. Polander, L. E.; Romanov, A. S.; Barlow, S.; Hwang, D. K.; Kippelen, B.; Timofeeva, T. V.; Marder, S. R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 918-921.
118. Steeneck, C.; Kinzel, O.; Gege, C.; Kleymnn, G.; Hoffmann, T. *EP2511263* Oktober **2012**.
119. Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
120. Wrackmeyer, B. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1979**, *12*, 227-259.
121. Wrackmeyer, B. *J. Magn. Reson.* **1981**, *42*, 287-297.
122. Blakemore, D. C. Suzuki-Miyaura Coupling. In *Synthetic Methods in Drug Discovery: Volume 1* (ISBN: 978-1-84973-803-3); Blakemore, D. C., Doyle, P. M., Fobian, Y. M., Eds.; The Royal Society of Chemistry: Croydon, **2016**.
123. Bao, Z.; Chan, W.; Yu, L. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 2-3.
124. Tieke, B. *Makromolekulare Chemie* (ISBN: 978-3-527-33216-8), 3. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2014**.
125. Peng, H.; Sun, X.; Weng, W.; Fang, X. *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications* (ISBN: 978-0-12-811091-1); Elsevier Inc.: London, **2017**.
126. Remmers, M.; Schulze, M.; Wegener, G. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 239-252.
127. Bovey, F. A. *Polym. Eng. Sci.* **1967**, *7*, 128-136.
128. Limacher, P. A.; Lüthi, H. P. *Comp. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 477-486.
129. Schmuck, C.; Engels, B.; Schirmeister, T.; Fink, R. *Chemie für Mediziner* (ISBN: 978-3-8273-7286-4), 1. Ed.; Pearson Studium: München, **2008**.
130. Shafiee, A.; Salleh, M. M.; Yahaya, M. *Sains Malay.* **2011**, *40*, 173-176.

131. Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-205.
132. Tomar, M.; Ashar, A. Z.; Narayan, K. S.; Müllen, K.; Jacob, J. *J. Polym. Res.* **2016**, *23*:50.
133. Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. *Heterocycles* **2011**, *83*, 1187-1204.
134. Kato, S.-i.; Furuya, T.; Nitani, M.; Hasebe, N.; Ie, Y.; Aso, Y.; Yoshihara, T.; Tobita, S.; Nakamura, Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3115-3128.
135. Reichardt, C. *Chem Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
136. Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules* (ISBN: 1-56081-588-4), 1. Ed.; VHC Publishers, Inc.: New York, **1995**.
137. Giordano, L.; Shvadchak, V. V.; Fauerbach, J. A.; Jares-Erijman, E. A.; Jovin, T. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1011-1016.
138. Kumar, S.; Singh, P.; Srivastava, R.; Koner, R. R.; Pramanik, A.; Mathew, J.; Sinha, S.; Rawat, M.; Anand, R. S.; Ghosh, S. *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 6637-6647.
139. Zajonc, S.; Ducci, M. *Chemkon* **2013**, *20*, 9-13.
140. Bilot, L.; Kawski, A. *Z. Naturforschg.* **1962**, *17a*, 621-627.
141. Mataga, N.; Kubota, T. *Molecular Interactions and Electronic Spectra* (ISBN: 978-0824714444); Marcel Dekker, Inc.: New York, **1970**.
142. Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465-470.
143. Lippert, E. *Z. Naturforschg.* **1955**, *10a*, 541-545.
144. Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Appendix A. Properties, Purification, and Use of Organic Solvents* (ISBN: 9783527324736), 4. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
145. Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry* (ISBN: 978-0-8247-2377-4), 3. Ed.; CRC Press: Boca Raton, **2006**.
146. Nandy, R.; Sankararaman, S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 992-1001.
147. Nagachandra, K. H.; Mannekutla, J. R.; Amarayya, S. M.; Inamdar, S. R. *Eur. J. Chem.* **2012**, *3*, 163-171.
148. Patra, D.; Barakat, C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *79*, 1034-1041.
149. Pearson, K. *Science* **1909**, *30*, 23-25.
150. Arroyave, F. A.; Richard, C. A.; Reynolds, J. R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6138-6141.
151. Mei, C.-Y.; Liang, L.; Zhao, F.-G.; Wang, J.-T.; Yu, L.-F.; Li, Y.-X.; Li, W.-S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7920-7931.

152. Lee, J.; Sin, D. H.; Clement, J. A.; Kulshreshtha, C.; Kim, H. G.; Song, E.; Shin, J.; Hwang, H.; Cho, K. *Macromolecules* **2016**, *49*, 9358-9370.
153. Lee, S. K.; Kim, D. J.; Park, J. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, *36*, 1311-1315.
154. Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726.
155. Roberts-Bleming, S. J.; Davies, G. L.; Kalaji, M.; Murphy, P. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7115-7118.
156. Lange, A.; Krueger, H.; Ecker, B.; Tunc, A. V.; von Hauff, E.; Morana, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1622-1635.
157. Sarhan, A. A. O.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2730-2744.
158. Furst, A.; Berlo, R. C.; Hooton, S. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 51-68.
159. Ruiz Delgado, M. C.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2516-2526.
160. Rissler, J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 92-96.
161. Zade, S. S.; Bendikov, M. Theoretical studies on thiophene-containing compounds. In *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics* (ISBN: 978-0-470-05732-2); Perepichka, I. F., Perepichka, D. F., Eds.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **2009**.
162. MacDowell, D. W. H.; Wisowaty, J. C. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1712-1717.
163. Chen, X.; Liu, B.; Zou, Y.; Tang, W.; Li, Y.; Xiao, D. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7439-7448.
164. Wen, Q.; Jin, J.; Zhang, L.; Luo, Y.; Lu, P.; Wang, Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1271-1280.
165. Zhang, Q. T.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5355-5362.
166. Ni, J.-S.; Yen, Y.-C.; Lin, J. T. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17080-17083.
167. Irie, S.; Fuse, S.; Maitani, M. M.; Wada, Y.; Ogomi, Y.; Hayase, S.; Kaiho, T.; Masui, H.; Tanaka, H.; Takahashi, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2507-2514.
168. Wong, W. W. H.; Subbiah, J.; Puniredd, S. R.; Pisula, W.; Jones, D. J.; Holmes, A. B. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 1258-1263.
169. Huang, Z.-S.; Zang, X.-F.; Hua, T.; Wang, L.; Meier, H.; Cao, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 20418-20429.
170. Grzybowski, M.; Gryko, D. T. *Adv. Optical Mater.* **2015**, *3*, 280-320.

171. Grzybowski, M.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Gryko, D. T. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12493-12501.
172. Feng, X.; Hu, J.-Y.; Redshaw, C.; Yamato, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11898-11916.
173. Casas-Solvas, J. M.; Howgego, J. D.; Davis, A. P. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 212-232.
174. Chercka, D.; Yoo, S.-J.; Baumgarten, M.; Kim, J.-J.; Müllen, K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9083-9086.
175. Tao, S.; Zhou, Y.; Lee, C.-S.; Zhang, X.; Lee, S.-T. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2138-2141.
176. Li, D.; Song, J.; Yin, P.; Simotwo, S.; Bassler, A. J.; Aung, Y.; Roberts, J. E.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Liu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14010-14016.
177. Jiao, D.; Geng, J.; Loh, X. J.; Das, D.; Lee, T.-C.; Scherman, O. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9633-9637.
178. Ni, X.-L.; Wang, S.; Zeng, X.; Tao, Z.; Yamato, T. *Org. Lett.* **2010**, *13*, 552-555.
179. Casier, R.; Gauthier, M.; Duhamel, J. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1635-1644.
180. Figueira-Duarte, T. M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260-7314.
181. Qiao, Y.; Zhang, J.; Xu, W.; Zhu, D. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3395-3405.
182. Kim, J.-H.; Kim, H. U.; Kang, I.-N.; Lee, S. K.; Moon, S.-J.; Shin, W. S.; Hwang, D.-H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8628-8638.
183. Song, C. E.; Kang, I. N.; Kim, J.-H.; Hwang, D.-H.; Lee, J.-C.; Ahn, T.; Shin, W. S.; Moon, S.-J.; Lee, S. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1512-1519.
184. Wang, B.; Zhao, J.; Cui, C.; Wang, M.; Wang, Z.; He, Q. *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1095-1101.
185. Li, M.-J.; Bertocchi, M. J.; Weiss, R. G. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1919-1929.
186. Vollmann, H.; Becker, M.; Correl, M.; Streeck, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531*, 1-159.
187. Crawford, A. G.; Liu, Z.; Mkhaliid, I. A. I.; Thibault, M.-H.; Schwarz, N.; Alcaraz, G.; Steffen, A.; Collings, J. C.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022-5035.
188. Bédard, A.-C.; Vlassova, A.; Hernandez-Perez, A. C.; Bessette, A.; Hanan, G. S.; Heuft, M. A.; Collins, S. K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16295-16302.
189. Yamato, T.; Miyazawa, A.; Tashiro, M. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2505-2511.
190. Hu, J.; Zhang, D.; Harris, F. W. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707-708.

191. Wang, N.; Bao, X.; Yan, Y.; Ouyang, D.; Sun, M.; Roy, V. A. L.; Lee, C. S.; Yang, R. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 3198-3204.
192. Alqurashy, B. A.; Iraqi, A.; Zhang, Y.; Lidzey, D. G. *Eur. Polym. J.* **2016**, *85*, 225-235.
193. Kaafarani, B. R.; Risko, C.; El-Assaad, T. H.; El-Ballouli, A. O.; Marder, S. R.; Barlow, S. J. *Phys. Chem.* **2016**, *120*, 3156-3166.
194. Coventry, D. N.; Batsanov, A. S.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Marder, T. M.; Perutz, R. N. *Chem. Commun.* **2005**, *16*, 2172-2174.
195. Ji, L.; Fucke, K.; Bose, S. K.; Marder, T. B. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 661-665.
196. Mkhallid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. M.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931.
197. Crawford, A. G.; Dwyer, A. D.; Liu, Z.; Steffen, A.; Beeby, A.; Pålsson, L.-O.; Tozer, D. J.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13349-13362.
198. Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3951-3958.
199. Seixas de Melo, J. S.; Costa, T.; de Castro, C. S.; Maçanita, A. L. Photophysics of Fluorescently Labeled Oligomers and Polymers. In *Photochemistry: Volume 40* (ISBN: 978-1-84973-580-3); A. Albini, E. F., Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2013**.
200. Förster, T.; Kasper, K. *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 976-980.
201. Birks, J. B.; Christophorou, L. G. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 401-410.
202. Birks, J. B. *Nature* **1967**, *214*, 1187-1190.
203. Kreyenschmidt, M.; Baumgarten, M.; Tyutyulkov, N.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1957-1959.
204. Kreyenschmidt, M.; Uckert, F.; Müllen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4577-4582.
205. Kawano, S.-i.; Yang, C.; Ribas, M.; Balushev, S.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7933-7937.
206. Zhu, X.; Wu, Y.; Zhou, L.; Wang, Y.; Zhao, H.; Gao, B.; Ba, X. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 431-440.
207. Lee, H.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2847-2848.
208. Jung, H.-J.; Hwang, S.-H.; Kim, Y.-K.; Lim, J.-O.; Han, S.-H.; Jeong, E.-J.; Kim, S.-Y.; Park, J.-H.; Lee, E.-Y.; Lee, J.-H. *US 2014/0138633 Mai* **2014**.

209. Bacon, E. M.; Cottel, J. J.; Katana, A. A.; Kato, D.; Kryhowski, E. S.; Link, J. O.; Taylor, J.; Tran, C. V.; Tin, T. A.; Yang, Z.-Y.; Zipfel, S. *WO 2012/068234 Mai 2012*.
210. Lee, J. C.; Yuk, J. Y.; Cho, S. H. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1367-1370.
211. Wymann, W. E.; Davis, R.; Patterson Jr., J. W.; Pfister, J. R. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1379-1384.
212. Marks, T. J.; Facchetti, A. *US 8859714 Juni 2010*.
213. Classon, B.; Liu, Z. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6126-6130.
214. Manhas, M. S.; Hoffman, W. H.; Lal, B.; Bose, A. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, *5*, 461-463.
215. Yang, C.; Jacob, J.; Müllen, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5696-5704.
216. Poriel, C.; Barrière, F.; Thirion, D.; Rault-Berthelot, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13304-13307.
217. Lee, J.; Li, H.; Kalin, A. J.; Y., T.; Wang, C.; Olson, T.; Li, H.; Fang, L. *Angew. Chem.* **2017**, DOI: 10.1002/ange.201707595.
218. Rieger, R.; Müllen, K. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315-325.
219. Dong, W.; Pan, Y.; Fritsch, M.; Scherf, U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *53*, 1753-1761.
220. Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940.
221. Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules* (ISBN: 978-0471074205); John Wiley & Sons Ltd: Hoboken, **1970**.
222. Köhler, A.; Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors* (ISBN: 978-3-527-33292-2); Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaK: Weinheim, **2015**.
223. Spano, F. C. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429-439.
224. Spano, F. C.; Silva, C. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 447-500.
225. Haedler, A. T.; Misslitz, H.; Buehlmeier, C.; Albuquerque, R. Q.; Köhler, A.; Schmidt, H.-W. *Chem. Phys. Chem.* **2013**, *14*, 1818-1829.
226. Moscatelli, A.; Livingston, K.; So, W. Y.; Lee, S. J.; Scherf, U.; Wildeman, J.; Peteanu, L. A. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14430-14439.

227. Oelkrug, D. Fluorescence Spectroscopy in Turbid Media and Tissues. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy* (ISBN: 0-306-47060-8); Lakowicz, J. R., Ed.; Kluwer Academic Publishers: New York, **2002**.
228. Berberan-Santos, M.; Bodunov, E. N.; Valeur, B. *Ann. Phys.* **2008**, *17*, 460-461.
229. Hertel, D.; Bäessler, H. Photophysics of Luminescent Conjugated Polymers. In *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications* (ISBN: 9783527607983); Müllen, K., Scherf, U., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2005**.
230. Alqurashy, B. A.; Cartwright, L.; Iraqi, A.; Zhang, Y.; Lidzey, D. G. *Polym. Adv. Technol.* **2017**, *28*, 193-200.
231. Venkataramana, G.; Dongare, P.; Dawe, L. N.; Thompson, D. W.; Zhao, Y.; Bodwell, G. *J. Org. Lett.* **2011**, *13*, 2240-2243.
232. Kobaisi, M. A.; Bhosale, S. V.; Latham, K.; Raynor, A. M.; Bhosale, S. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11685–11796.
233. Sommer, M. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3088-3098.
234. Suraru, S.-L.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7428-7448.
235. Fukutomi, Y.; Nakano, M.; Hu, J.-Y.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11445-11448.
236. Liu, Z.; Zhang, G.; Cai, Z.; Chen, X.; Luo, H.; Li, Y.; Wang, J.; Zhang, D. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6965-6977.
237. Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman; Christopher; Quinn, J. R.; Dötz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature* **2009**, *457*, 679-687.
238. Chen, Z.; Zheng, Y.; Yan, H.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8-9.
239. Facchetti, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733-758.
240. Guo, X.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8943-9021.
241. Rivnay, J.; Toney, M. F.; Zheng, Y.; Kauvar, I. V.; Chen, Z.; Wagner, V.; Facchetti, A.; Salleo, A. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4359-4363.
242. Buckland, D.; Bhosale, S. V.; Langford, S. J. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1990-1992.
243. Wang, Y.; Nakano, M.; Michinobu, T.; Kiyota, Y.; Mori, T.; Takimiya, K. *Macromolecules* **2017**, *50*, 857-864.
244. Zhou, E.; Nakano, M.; Izawa, S.; Cong, J.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Tajima, K. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 872-875.

245. Suraru, S.-L.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Würthner, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11504-11506.
246. Suraru, S.-L.; Burschka, C.; Würthner, F. *J. Org. Chem.* **2014**, 128-139.
247. Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792-9826.
248. Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174-238.
249. Zollinger, H. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1964**, *2*, 163-200.
250. Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2006**, *12*, 1253-1264.
251. Würthner, F.; Ahmed, S.; Thalacker, C.; Debaerdemaeker, T. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742-4750.
252. Thalacker, C.; Röger, C.; Würthner, F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8098-8105.
253. Kim, S. H.; Cho, i.; Sim, M. K.; Park, S.; Park, S. Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9139-9148.
254. Stoeck, U.; Senkovska, I.; Bon, V.; Krause, S.; Kaskel, S. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1046-1049.
255. Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.-h.; Nakamura, Y.; Kanbara, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
256. Szumilo, M. M.; Gann, E. H.; McNeill, C. R.; Lemaur, V.; Oliver, Y.; Thomsen, L.; Vaynzof, Y.; Sommer, M.; Sirringhaus, H. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6796-6804.
257. Guo, X.; Watson, M. D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333-5336.
258. Polander, L. E.; Pandey, L.; Barlow, S.; Tiwari, S. P.; Risko, C.; Kippelen, B.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23149-23163.
259. Zhang, X.; Shim, J. W.; Tiwari, S. P.; Zhang, Q.; Norton, J. E.; Wu, P.-T.; Barlow, S.; Jenekhe, S. A.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4971-4982.
260. Fukata, S.; Wu, H.-C.; Koganezawa, T.; Isshiki, Y.; Ueda, M.; Chen, W.-C.; Higashihara, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 359-367.
261. Hou, J.; Park, M.-H.; Zhang, S.; Yao, Y.; Chen, L.-M.; Li, J.-H.; Yang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012-6018.
262. Piyakulawat, P.; Keawprajak, A.; Chindaduang, A.; Hanusch, M.; Asawapirom, U. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 467-472.
263. Marks, T. J.; Facchetti, A. *US 8859714* Oktober **2014**.
264. Sheehan, J. C.; Bolhofer, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2786-2788.

265. Gibson, M. S.; Bradshaw, R. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 919-930.
266. Ribierre, J.-C.; Zhao, L.; Inoue, M.; Schwartz, P.-O.; Kim, J.-H.; Yoshida, K.; Sandanayaka, A. S. D.; Nakanotani, H.; Mager, L.; Méry, S.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3103-3106.
267. Nichols, M. A.; Williard, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568-1572.
268. Jones, A. C.; Sanders, A. W.; Bevan, M. J.; Reich, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3492-3493.
269. Kuo, C.-Y.; Nie, W.; Tsai, H.; Yen, H.-J.; Mohite, A. D.; Gupta, G.; Dattelbaum, A. M.; William, D. J.; Cha, K. C.; Yang, Y.; Wang, L.; Wang, H.-L. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1008-1020.
270. Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792-7799.
271. Komorowska-Durka, M.; Dimitrakis, G.; Bogdał, D.; Stankiewicz, A. J.; Stefanidis, G. D. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 633-644.
272. Tierney, S.; Heeney, M.; McCulloch, I. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 195-198.
273. Miyamoto, S.; Tanaka, S.; Sugiyama, J.-i.; Machida, K.; Suematsu, S.; Tamamitsu, K. *Polym. J.* **2009**, *41*, 327-331.
274. Yamamoto, T.; Wakabayashi, S.; Osakada, K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223-237.
275. Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954-985.
276. Guo, X.; Kim, F. S.; Seger, M. J.; Jenekhe, S. A.; Watson, M. D. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1434-1442.
277. Kalsi, P. S. *Spectroscopy of Organic Compounds* (ISBN: 81-224-1543-1), 6. Ed.; New Age International (P) Ltd.: New Dehli, **2004**.
278. Zhang, N.; Hayer, A.; Al-Suti, M. K.; Al-Belushi, R. A.; Khan, M. S.; Köhler, A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244701.
279. Sonntag, M.; Strohriegl, P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4736-4742.
280. Geissler, U.; Hallensleben, M. L.; Rienecker, A.; Rohde, N. *Polym. Adv. Technol.* **1997**, *8*, 87-92.
281. Bucinskas, A.; Bagdziunas, G.; Tomkeviciene, A.; Volynyuk, D.; Kostiv, N.; Gudeika, D.; Jankauskas, V.; Rutkis, M.; Grazulevicius, J. V. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 49577-49589.
282. Phelan, N. F.; Orchin, M. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 633-637.

283. van Pruissen, G. W. P.; Brebels, J.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2435–2443.
284. Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868-5923.
285. Zhao, Z.; Yin, Z.; Chen, H.; Zheng, L.; Zhu, C.; Zhang, L.; Tan, S.; Wang, H.; Guo, Y.; Tang, Q.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1602410.
286. Schubert, M.; Dolfen, D.; Frisch, J.; Roland, S.; Steyrlleuthner, R.; Stiller, B.; Chen, Z.; Scherf, U.; Koch, N.; Facchetti, A.; Neher, D. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 369-380.
287. Xiao, B.; Ding, G.; Tan, Z.; Zhou, E. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 7594-7602.
288. Zhang, Z.-G.; Wang, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4178-4187.
289. Zhang, D.; Wang, M.; Liu, X.; Zhao, J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 94014-94023.
290. Chen, S.; Lee, K. C.; Zhang, Z.-G.; Kim, D. S.; Li, Y.; Yang, C. *Macromolecules* **2016**, *49*, 527-536.
291. Gao, J.; Li, Y.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2013**, 1366-1369.
292. de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230-232.

4.3 Publikationen

4.3.1 Basierend auf dieser Arbeit

A. Rudnick, K.-J. Kass, E. Preis, U. Scherf, H. Bäessler, A. Köhler

“Interplay of Localized Pyrene Chromophores and π -Conjugation in Novel Poly(2,7-pyrene) Ladder Polymers” *J. Chem. Phys.* **2017**, *7*, 174903 (DOI: 10.1063/1.4982046)

K.-J. Kass, M. Forster, U. Scherf

“Incorporating an Alternating Donor-Acceptor Structure into a Ladder Polymer Backbone” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7816 (DOI: 10.1002/anie.201600580)

4.3.2 In Zusammenhang mit einer Projektarbeit

A. K. Bansal, F. Antolini, M. T. Sajjad, L. Stroea, R. Mazzaro, S. G. Ramkumar, K.-J. Kass, S. Allard, U. Scherf, I. D. W. Samuel

“Photophysical and Structural Characterisation of in situ Formed Quantum Dots” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9556 (DOI: 10.1039/C4CP00727)