

Synthese von Low-Bandgap Donor-Akzeptor-Copolymeren durch Direkt-C-H-Arylierungs-Polykondensation

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

vorgelegte Dissertation

von

Tina Keller

geb. in Berlin

Wuppertal, Februar 2019



Fakultät 4 – Mathematik und Naturwissenschaften

Bergische Universität Wuppertal

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20190606-103418-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20190606-103418-2>]

DOI: 10.25926/km43-as02

[<https://doi.org/10.25926/km43-as02>]

Meiner Mama in Dankbarkeit

„Das Leben ist ein Rückflusskühler“

Florian A. Trilling

„Experience is what you get when you didn't get what you wanted“

Randy Pausch

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2015 bis März 2018 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät 4 – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Tausch

Dissertation eingereicht am 20. Februar 2019

Mündliche Prüfung am 24. Mai 2019

Abstract

Direct arylation polycondensation (DAP) provides a novel and promising alternative to the traditional aryl-aryl cross-coupling methods, such as e.g. Stille or Suzuki-Miyaura coupling, for the synthesis of conjugated polymers. The method does not require functionalization of the monomers with expensive organometallic compounds and doesn't require time-consuming purification processes of the monomers. The preparation of the polymers using DAP is therefore less expensive and prevents the use and formation of toxic, organometallic (by-)products.

In this thesis, conjugated copolymers known from literature and showing high-efficiency in solar cell applications were prepared by direct-arylation polycondensation and compared with those synthesized by "traditional" synthetic methods. By screening of suitable catalysts, ligands, additives and solvents the selectivity of cross-coupling reaction for structurally similar polymers has been optimized for a minimization of homocoupling defects. The focus for the optimization of the reaction conditions was initially placed on the two copolymers **PBTff4T-2OD** and **PffBT4T-2OD**. In continuation, the determined reaction parameters were transferred to the reaction condensations for the preparation of the copolymers **PBnDT-DTffBT**, **PBDT-DTffBT** and **PBDB-T**. Initially, the reaction parameters described by *Ozawa* or *Fagnou* and co-workers, resp. including further improvements by other research groups were used. Furthermore, newly designed, sterically demanding phosphine ligands according to *Leclerc* were used for the polycondensation reaction. The D-A based copolymers show comparable optical properties to the reference materials for **PBTff4T-2OD**, **PffBT4T-2OD** and **PBnDT-DTffBT** from the literature. However, for polymers **PBDT-DTffBT** and **PBDB-T**, a different absorption behavior was observed that is caused by structural defects (e.g. homocoupling defects) in the polymer chains. The aggregation behavior of the polymer chains was particularly sensitive to the presence of such defects.

The electronic properties of the copolymers were investigated by incorporation into inverted, organic solar cells. Hereby, lowered performance data were found for the polymers in comparison to solar cells reported in the literature with similar architecture.

Zusammenfassung

Die Direktarylierungs-Polykondensation (DARp) stellt eine neuartige und vielversprechende Alternative zu den klassischen Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden, wie z. B. der Stille- oder Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, zur Synthese konjugierter Polymere dar. Die Methode kommt ohne Funktionalisierung der Monomere mit teuren metallorganischen Verbindungen aus und erfordert keine langwierigen Reinigungsverfahren. Die Herstellung der Polymere über diese Methode ist daher weniger aufwendig, kostengünstiger und verhindert die Verwendung und Entstehung toxischer, metallorganischer (Neben-)Produkte.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden aus der Literatur bekannte, in Solarzellenanwendungen hocheffiziente, konjugierte Copolymere über Direktarylierungs-Polykondensation hergestellt und mit denen über die „traditionellen“ Synthesemethoden synthetisierten alternierenden Copolymere verglichen. Durch die Auswahl geeigneter Katalysatoren, Liganden sowie Additiven und Lösemitteln wurde die Selektivität der Kreuzkupplung für die strukturell ähnlichen Polymere hinsichtlich der Bildung von ungewünschten Homokupplungsdefekten optimiert. Der Fokus für die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde anfänglich auf die beiden Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** gelegt. Im weiteren Verlauf wurden die ermittelten Reaktionsparameter auf die Kondensationsreaktionen zur Darstellung der Copolymere **PBnDT-DTffBT**, **PBDT-DTffBT** und **PBDB-T** übertragen. Zu Beginn wurden die in der Literatur beschriebenen Reaktionsparameter von *Ozawa* bzw. *Fagnou* und Mitarbeitern und deren Weiterentwicklungen durch andere Arbeitsgruppen angewendet. Weiterführend wurden neu designte, sterisch anspruchsvolle Phosphin-Liganden nach *Leclerc* angewendet. Die D-A-basierten Copolymere zeigen für **PBTff4T-2OD**, **PffBT4T-2OD** und **PBnDT-DTffBT** vergleichbare optische Eigenschaften mit den Referenzmaterialien aus der Literatur. Für die anderen Polymere **PBDT-DTffBT** und **PBDB-T** wurden jedoch durch strukturelle Defekte (z. B. Homokupplungsdefekte) in der Polymerkette ein unterschiedliches Absorptionsverhalten beobachtet. Das Aggregationsverhalten der Polymerketten reagierte dabei besonders empfindlich auf die Anwesenheit solcher Defekte.

Die elektronischen Eigenschaften der Copolymere wurde durch den Einbau in invertierte, organische Solarzellen untersucht. Hierbei zeigten sich für alle Polymere geringe Effizienzen im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Solarzell-Bauelementen mit gleichem Aufbau.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Verwendung von konjugierten Polymeren in organischen Solarzellen.....	8
1.1.1	Aufbau und Funktionsweise organischer Solarzellen.....	8
1.1.2	Synthese hocheffizienter, konjugierter Polymere	9
1.2	Synthesemethoden für konjugierte Polymere.....	12
1.2.1	Konventionelle Kreuzkupplungsstrategien.....	12
1.2.2	Palladiumkatalysierte Direktarylierungs-Polykondensation.....	14
1.2.3	Zusammenspiel von Reaktionsbedingungen und Defektstrukturen in der Direktarylierungs-Polykondensation	16
2	Zielsetzung	22
3	Ergebnisse der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD	24
3.1	Synthesestrategien	24
3.2	Klassische Synthese der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD (Stille-Kupplung).....	26
3.2.1	Synthese der BT-basierten Monomere.....	27
3.2.2	Synthese der Dithiophen-basierten Monomere.....	32
3.2.3	Synthese der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD	35
3.3	DARp-Synthese der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD	35
3.3.1	Synthesestrategie 1.....	35
3.3.2	Synthese und Charakterisierung der Copolymere.....	37
3.3.3	Synthesestrategie 2.....	42
3.3.4	Synthese der Phosphin-Liganden.....	45
3.3.5	Synthese der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD	48
3.4	Charakterisierung und Vergleich der Copolymere durch Stille-Kupplung und Direktarylierungs-Polykondensation.....	51
3.4.1	Charakterisierung und Vergleich der durch Stille-Kupplung und DARp hergestellten PBTff4T-2OD -Copolymere	51
3.4.2	Vergleich und Charakterisierung PffBT4T-2OD durch Stille-Kupplung und Direktarylierungs-Polykondensation	59
3.4.3	Anwendung in organischen Solarzellen.....	63
4	Ergebnisse der Copolymere PBNdt-DT_{EH}ffBT und PBDt-DT_{RI}ffBT	68
4.1	Synthesestrategie	68

4.2	Klassische Synthese der Copolymere PBnDT-DT_{EH}ffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT (Stille-Kupplung).....	70
4.2.1	Synthese der BT-basierten Monomere.....	71
4.2.2	Synthese des BnDT-basierten Monomers.....	73
4.2.3	Synthese des BDT-basierten Monomers.....	76
4.2.4	Synthese der Copolymere PBnDT-DTffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT	77
4.3	DArP-Synthese der Copolymere PBnDT-DTffBT und PBDT-DTffBT	78
4.3.1	Synthese der BnDT- und BDT- basierten Monomere	80
4.3.2	Synthese der Copolymere PBnDT-DTffBT und PBDT-DTffBT	82
4.4	Charakterisierung und Vergleich PBnDT-DT_{EH}ffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT durch Stille-Kupplung und DArP	83
4.4.1	Copolymer PBnDT-DT_{EH}ffBT	83
4.4.2	Copolymere PBDT-DT_{R1}ffBT (R ₁ = Ethex, Hex).....	87
4.4.3	Anwendung in organischen Solarzellen.....	94
5	Ergebnisse des Copolymers PBDB-T	97
5.1	Synthesestrategie	97
5.2	Synthese der BDT-T-basierten Monomere.....	98
5.3	Synthese des BDD-basierten Monomers.....	100
5.4	Synthese des Copolymers PBDB-T	102
5.4.1	Klassische Synthese des Copolymers PBDB-T (Stille-Kupplung).....	102
5.4.2	DArP-Synthese des Copolymers PBDB-T	103
5.5	Vergleich und Charakterisierung des Copolymers PBDB-T durch Stille-Kupplung und DArP	104
5.5.1	Anwendung in organischen Solarzellen.....	107
6	Zusammenfassung und Ausblick	110
7	Experimenteller Teil	114
7.1	Allgemeine Methoden	114
7.1.1	Vorbemerkungen.....	114
7.1.2	Analytische Methoden und Geräte.....	114
7.2	Synthesvorschriften der PffBT4T-2OD- und PBTff4T-2OD- basierten Monomere....	117
7.2.1	1,2-Diamino-4,5-difluorbenzol.....	117

7.2.2	5,6-Difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol	118
7.2.3	4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol	119
7.2.4	4,7-Dibrombenzo-2,1,3-thiadiazol	120
7.2.5	2-Octyldodecanal	120
7.2.6	2-Octyl-1-(thien-3-yl)dodecan-1-ol	121
7.2.7	3-(2-Octyldodecyl)thiophen	122
7.2.8	2-Trimethylstannyl-(4-(2-octyldodecyl)thiophen)	123
7.2.9	2-Brom-3-(2-octyldodecyl)thiophen	124
7.2.10	4,7-Bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazol	125
7.2.11	5,6-Difluor-4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazol	125
7.2.12	4,7-Bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-2,1,3-thiadiazol	126
7.2.13	4,7-Bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thiophen-2-yl)-5,6-difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol	127
7.2.14	5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen	128
7.2.15	3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen	129
7.2.16	3,3'-Dibrom-2,2'-bithiophen	129
7.2.17	5,5'-Bis(trimethylsilyl)-3,3'-bibrom-(2,2'-bithiophen)	130
7.2.18	5,5'-Bis(trimethylsilyl)-3,3'-difluor-(2,2'-bithiophen)	131
7.2.19	5,5'-Dibrom-3,3'-difluor-2,2'-bithiophen	131
7.2.20	5,5'-Bis(trimethylstannyl)-3,3'-difluor-(2,2'-bithiophen)	132
7.2.21	5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen	133
7.2.22	3,3'''-Bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen	133
7.2.23	3'',4'Difluor-3,3'''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen	134
7.3	Synthesevorschriften der PBnDT-DTffBT - und PBDT-DTffBT -basierten Monomere	135
7.3.1	2-Hexyldecylmethansulfonat	135
7.3.2	3-(Iodmethyl)heptan	136
7.3.3	3-(2-Ethylhexyl)thiophen	137
7.3.4	2-Trimethylstannyl-4-(2-ethylhexyl)thiophen	138
7.3.5	2-Brom-3-(2-ethylhexyl)thiophen	139
7.3.6	4,7-Bis(4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl)-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>]-2,1,3-thiadiazol	139

7.3.7	4,7-Bis(5-brom-4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl)-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>]-2,1,3-thiadiazol	140
7.3.8	2-Trimethylstannyl-4-hexylthiophen	141
7.3.9	2-Brom-3-hexylthiophen	142
7.3.10	5,6-Difluor-4,7-bis(4-hexylthien-2-yl)benzo[<i>c</i>]-2,1,3-thiadiazol	143
7.3.11	4,7-Bis(5-brom-4-hexylthien-2-yl)-5,6-difluorbenzo[<i>c</i>]-2,1,3-thiadiazol	143
7.3.12	<i>N,N</i> -Diethylthiophen-3-carboxamid	144
7.3.13	Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-4,8-dion	145
7.3.14	5-Ethynylundecan	146
7.3.15	4,8-Bis(3-butylnon-1-yn-1-yl)-4,8-dihydrobenzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	146
7.3.16	4,8-Bis(3-butylnonyl)-4,8-dihydrobenzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	147
7.3.17	2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-Bis(3-butylnonyl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]	148
7.3.18	4,8-Bis(3-butylnonyl)benzo-2,6-bis-(3-(2-ethylhexyl-2-yl)thiophen- benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	149
7.3.19	4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-4,8-dihydrobenzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	150
7.3.20	2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(hexyldecyloxy)-benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	151
7.3.21	4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis-[3-(2-ethylhexylthiophen-2-yl)]-benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	152
7.3.22	4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis-(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	153
7.4	Synthesevorschriften des PBDB-T -basierten Monomere	154
7.4.1	2-(2-Ethylhexyl)thiophen	154
7.4.2	2-Brom-5-(2-ethylhexyl)thiophen	154
7.4.3	4,8-Bis[5-(2-ethylhexyl)thien-2-yl]-benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen	155
7.4.4	2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen	156
7.4.4	2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäure	157
7.4.5	2,5-Bis-(2-ethylhexyl)thiophen	158
7.4.6	1,3-Dibrom-5,7-bis(2-ethylhexyl)-benzo[1,2- <i>c</i> :4,5- <i>c'</i>]dithiophen-4,8-dion	158
7.4.7	1,3-Bis(2-ethylhexyl)-5,7-di(thien-2-yl)-benzo[1,2- <i>c</i> :4,5- <i>c'</i>]dithiophen-4,8-dion	160

7.4.8	1,3-Bis(5-bromthien-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2- <i>c</i> :4,5- <i>c'</i>]dithiophen-4,8-dion	161
7.5	Synthese der Phosphin-Liganden	162
7.5.1	1-Brom-2-(cyclopentyloxy)benzol	162
7.5.2	1-Brom-2-(cyclohexylmethoxy)benzol.....	162
7.5.3	Tris[2-(cyclopentyloxy)phenyl]phosphin	163
7.5.4	Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin	164
7.6	Synthese der Copolymere PffBT4T-2OD und PBTff4T-2OD	165
7.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung und Fraktionierung der Polymere	165
7.6.2	Poly[(2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)- <i>alt</i> -4'3''-difluor-3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophen-5,5''''-diyl) (PBTff4T-2OD)	166
7.6.3	Poly[(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)- <i>alt</i> -3'3''''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophen-5,5''''-diyl)] (PffBT4T-2OD)	170
7.7	Synthese der Copolymere PBnDT-DTffBT und PBDT-DTffBT	173
7.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung und Fraktionierung der Polymere	173
7.7.2	Poly{[4,8-bis(3-butylonyl)-benzo1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen- <i>alt</i> -4,7-bis(3-(2-ethylhexyldithien-2-yl))-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol} (PBnDT-DTffBT) 173	
7.7.3	Poly{4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo(1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>)-dithiophen- <i>alt</i> -4,7-bis[4-(2-ethylhexylthienyl)]-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol} (PBDT-DT_{EH}ffBT)	175
7.7.4	Poly{4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo(1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>)-dithiophen- <i>alt</i> -4,7-bis(4-hexylthienyl)-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol} (PBDT-DT_HffBT)	177
7.8	Synthese des Copolymers PBDB-T	179
7.8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung und Fraktionierung der Polymere	179
7.8.1.1	Poly[5,7-bis(2-ethylhexylbenzo[1,2- <i>c</i> :4,5- <i>c'</i>]dithiophen-4,8-dion)] (PBDB-T) 179	
8	Anhang	182
8.1	Abbreviationsverzeichnis	182
8.2	Literaturverzeichnis	186
8.3	Danksagung	195

1 Einleitung

Die elektronischen Eigenschaften anorganischer Halbleiter und die mechanischen und physikalischen Eigenschaften organischer Polymere können in konjugierten, polymeren Materialien miteinander kombiniert werden. Konjugierte Polymere besitzen im Allgemeinen alternierende Einfach- und Doppelbindungen entlang ihres Rückgrats und verfügen durch ihr ausgedehntes π -Elektronensystem über Halbleitereigenschaften.^[1] Der Einfluss und die Bedeutung des Forschungsfeldes der konjugierten Polymere wurde hervorgehoben, als *Shirakawa*, *MacDiarmid* und *Heeger* im Jahr 2000 den Nobelpreis für ihre Arbeiten zu leitfähigen Polymeren erhielten.^[1-3] Sie entdeckten, dass die Leitfähigkeit von Polyacetylen (**PAc**) (Abbildung 1 links) durch Dotierung (z. B. Oxidation mit Chlor-Gas oder Iod) um das 10^6 -fache gesteigert werden kann.^[1]

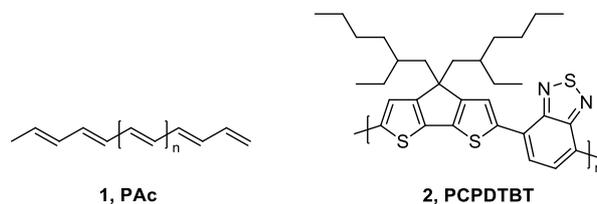


Abbildung 1: Chemische Strukturen von PAc und PCPDTBT

Zur Beeinflussung der optoelektronischen und physikalischen Eigenschaften konjugierter Polymere können unter anderem elektronenschiebende und elektronenziehende Einheiten, eingebaut in Haupt- oder Seitenketten, verwendet werden. Diese Vorgehensweise wurde 1993 von *Wynberg*^[4] und Mitarbeitern als Donor-Akzeptor-Konzept (D-A-Konzept) vorgestellt. Als Beispiel kann das alternierende Copolymer auf Basis von alkyliertem Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (**CPDT**) und Benzothiadiazol (**BT**) genannt werden (Abbildung 1 rechts), bei dem **CPDT** als Elektronendonator und **BT** als Akzeptor-Einheit agiert. Starke intermolekulare π - π -Wechselwirkungen können die Löslichkeit konjugierter Polymere in organischen Lösemitteln begrenzen. Durch die Einführung von linearen oder verzweigten Seitenketten (vgl. alkyliertes **CPDT**, Abbildung 1 rechts) wird diese maßgeblich verbessert und die Verarbeitbarkeit erleichtert.^[5] Beispielsweise werden polymere Materialien mit Hilfe von Hochdurchsatzverfahren wie Rolle-zu-Rolle (R2R-Verfahren)^[6], Injekt-Druck^[7] und Spray-Coating^[8] zu dünnen, gleichmäßigen Filmen verarbeitet, um sie als aktive Materialien in organischen Bauelementen wie Solarzellen^[9] (OSC – organic solar cell), Transistoren^[10] (OFET – organic field effect transistor) oder Leuchtdioden^[11] (OLED – organic light emitting diode) zu verwenden.

1.1 Verwendung von konjugierten Polymeren in organischen Solarzellen

1.1.1 Aufbau und Funktionsweise organischer Solarzellen

Konventionelle Solarzellen basieren auf amorphem und kristallinem Silizium oder anderen anorganischen Halbleitermaterialien (z. B. GaAs). Silizium ist in unerschöpflichen Mengen verfügbar und kann z. B. aus Sand gewonnen werden. Obwohl mit anorganischen Solarzellen ein hoher Wirkungsgrad erreicht werden kann (bis zu 29 % im Laborbetrieb und 26 % im Alltag^[12, 13]), sind sehr aufwendige und teure Prozessschritte notwendig, da eine hohe Reinheit des Solar-Siliziums benötigt wird. Im Gegensatz dazu bieten organische Solarzellen kostengünstigere Herstellungsverfahren aufgrund eines geringeren Materialverbrauchs und der Anwendung effizienter Produktionstechnologien. Weitere Vorteile von OSCs, vor allem in Hinblick auf die Anwendung, sind die mechanische Flexibilität, das geringe Gewicht sowie die Möglichkeit des Baus von semitransparenten Zellen.^[14]

In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau (links) einer organischen Solarzelle und deren Funktionsweise (rechts) gezeigt.^[15] Auf einem Substrat (meist Glas oder flexible Polyethylenterephthalat-Folie) mit transparenter Anode, üblicherweise mit Zinnoxid dotiertes Indiumoxid (ITO – indium tin oxide), ist häufig eine Schicht PEDOT:PSS (Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)/Polystyrolsulfonat) als Loch-Transportschicht aufgetragen. Dabei zeichnet sich die ITO-Schicht durch eine hohe Transparenz und einen geringen elektrischen Widerstand aus, während die PEDOT:PSS-Schicht zur Glättung und zur elektrischen Anpassung der Anode dient. Die aktive Schicht, die für die photovoltaische Erzeugung von Ladungsträgern genutzt wird, besteht aus stark absorbierenden Chromophoren (halbleitende Polymere, makrozyklische Verbindungen (z. B. Zink-Phthalocyanin (ZnPc), vgl. Abbildung 2 links) als Donorkomponente und z. B. einem Fulleren-basierten Elektronenakzeptor-Material, in neuester Zeit werden verstärkt auch sog. non-Fulleren-Akzeptoren verwendet.^[15] Heutzutage werden üblicherweise sogenannte „Bulk-Heterojunction-Solarzellen“ (BHJ-Solarzellen) aufgebaut.^[16] In diesen bilden Donor und Akzeptor ein interpenetrierendes Netzwerk im Nanometerbereich und durchdringen sich gegenseitig, sodass deren Grenzfläche nicht mehr zweidimensional, sondern räumlich verteilt ist. Dies hat den Vorteil, dass durch Bestrahlung erzeugende Exzitonen über die gesamte Ausdehnung der Solarzelle hinweg sehr effizient getrennt und Ladungsträger generiert werden können. Ein Nachteil ist jedoch, dass die getrennten Ladungsträger aufgrund der höheren Unordnung langsamer transportiert werden.^[16] Als elektronenleitende Schicht kann

Lithiumfluorid auf die aktive Schicht appliziert werden und als Kathode wird Silber oder Aluminium aufgedampft.

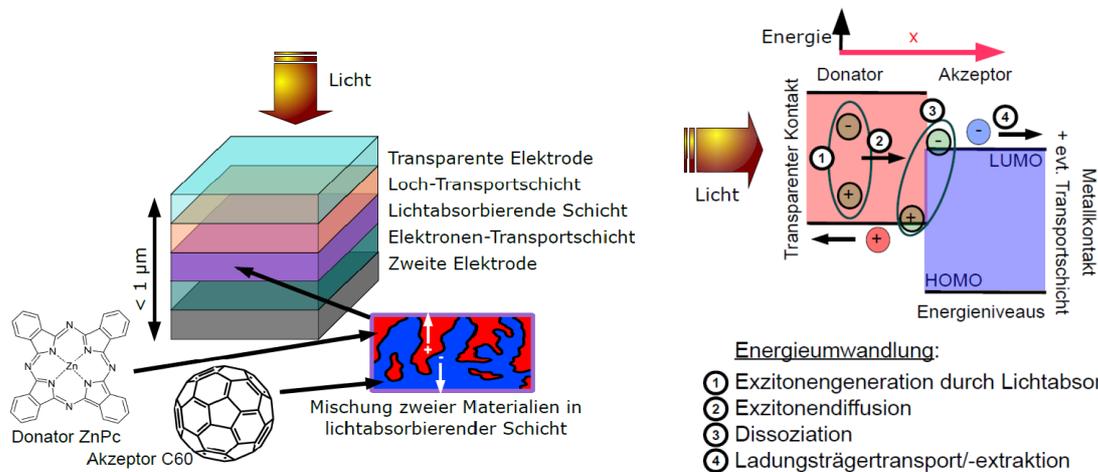


Abbildung 2: Schematischer Aufbau (links) und Funktionsweise (rechts) einer organischen Solarzelle^[15]

Im Gegensatz zu einer Silizium-basierten Solarzelle, bei der nach Lichtabsorption sofort freie Ladungsträger im Leitungs- und Valenzband entstehen, wird in einer organischen Solarzelle durch die Anregung eines Moleküls ein Elektronen-Loch-Paar, auch Exziton genannt, erzeugt (Abbildung 2 rechts, Stufe 1). Hierbei wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO – highest occupied molecular orbital) des Donors in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) angeregt.^[17] Das Exziton hat eine sehr hohe Bindungsenergie (Differenz zum freien Elektronen-Loch-Paar $> 0.3 \text{ eV}$), die durch die Temperatur oder das Feld in der aktiven Schicht nicht überwunden werden kann.^[18] Durch Diffusion gelangt das Exziton zur D-A-Grenzfläche (Heteroübergang, Stufe 2), an der der Ladungstransfer aus dem LUMO des Donors zum LUMO des Akzeptors erfolgen kann. Hierbei muss das Elektronen-Loch-Paar innerhalb seiner Lebensdauer ($< 1 \text{ ps}$) zur Grenzschicht diffundieren, wobei die Diffusionslänge in organischen Polymeren $< 10 \text{ nm}$ beträgt.^[19, 20] Trifft das Exziton innerhalb seiner Lebensdauer auf keine Grenzfläche, relaxiert es unter Abgabe von Wärme oder Strahlung. Deshalb werden die beiden Materialien (Donor und Akzeptor) in der Regel in einer Mischschicht (vgl. BHJ, Mischsolarzelle) abgeschieden. Nach der Trennung des Elektron-Loch-Paars am Heteroübergang (Stufe 3) ist das Elektron am Akzeptor und das Loch am Donor lokalisiert. Damit an der Grenzfläche die Coulomb-Wechselwirkung des Exzitons überwunden und die Ladungstrennung erfolgen kann, muss der Energieunterschied zwischen dem LUMO des Akzeptors und dem LUMO des Donors in der Regel mindestens 0.3 eV^* betragen.^[18] Anschließend erfolgt der Transport der Ladungsträger entsprechend ihrer Ladung durch die Akzeptor- bzw. Donorschicht zu den Elektroden

*In der Dissertation wird als Dezimaltrennzeichen bei Zahlen ein Punkt verwendet

(Stufe 4). Die ladungsspezifischen Sperrschichten verhindern dabei die Rekombination an der Oberfläche.^[17] Um einen möglichst großen Teil des einfallenden Sonnenlichts zu absorbieren, sollte die Bandlücke (E_g) (Abstand HOMO-LUMO) des Polymers um 2 eV (sog. low-bandgap Polymere)^[21] sein, um potentiell eine hohe Stromdichte (I_{sc}) zu erhalten. Die allgemeine Leistungsfähigkeit einer organischen Solarzelle wird über die Energieumwandlungseffizienz (PCE – power conversion efficiency) angegeben.^[17] Diese wird aus dem Verhältnis der erzeugten Ladungsträgerdichte der Solarzelle zur eingestrahlten Leistungsdichte berechnet. Polymer/Fulleren-Solarzellen erreichen aktuell PCEs von 11.2 %^[22], für die Verwendung von sogenannten non-Fulleren-Akzeptoren in „Singlejunction-Solarzellen“ werden inzwischen Spitzenwerte von 14.3 %^[23] und > 17 %^[24] in Tandem-Solarzellen und berichtet.

1.1.2 Synthese hocheffizienter, konjugierter Polymere

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Publikationen zu dem Thema „hocheffiziente, konjugierte Polymere“ veröffentlicht. Die höchste erreichte Effizienz organischer Solarzellen wird dabei nahezu jährlich übertroffen.

Die Arbeitsgruppe um *You*^[25] synthetisierte 2011 ein neues low-bandgap Polymer bestehend aus 4,7-Dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol (**DTBT**) als Akzeptor- und 4,8-Bis(3-butylonyl)4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BnDT**) als Donoreinheit (**PBnDT-DTBT**, Abbildung 3 links). Die Effizienz der **PBnDT-DTBT**-basierten BHJ-Solarzelle erreichte ein Maximum von 7.2 %. Durch das Ersetzen der Wasserstoffatome an der BT-Einheit durch zwei Fluoratome (vgl. Struktur von **PBnDT-DTffBT**, Abbildung 3 rechts) konnten *You* und Mitarbeiter^[25] zeigen, dass die Grenzorbitale des fluorierten Polymers energetisch abgesenkt und die Effizienz um 2 % gesteigert werden kann (**PBnDT-DTffBT**: PCE = 9.2 %). Fluorierte organische Moleküle weisen im Allgemeinen eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften auf, wie z. B. gute thermische und oxidative Stabilitäten^[26], eine hohe Beständigkeit gegen Zersetzung^[27], eine hohe Hydrophobie^[28] und eine invertierte Ladungsdichteverteilung in (fluorierten) aromatischen Verbindungen^[29]. Daher wurden fluorierte, konjugierte Materialien bereits erfolgreich als aktive Materialien in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) und organischen Leuchtdioden (OLEDs) eingesetzt und finden immer mehr Anwendung in der organischen Photovoltaik.^[30, 31]

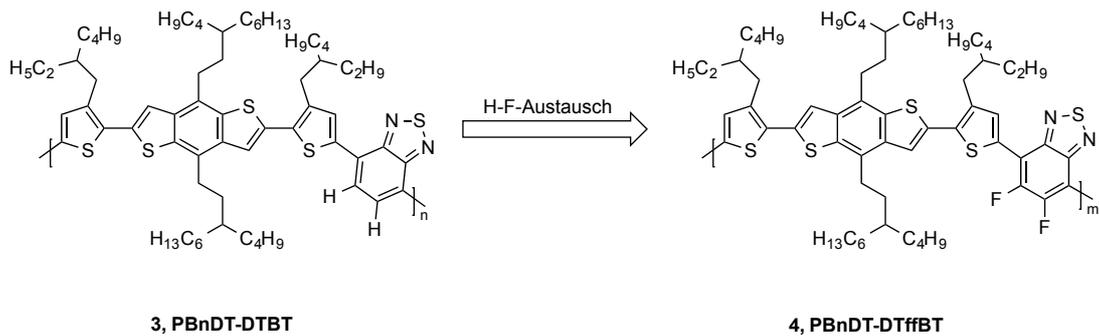


Abbildung 3: Strukturen der Copolymere PBnDT-DTBT und PBnDT-DTffBT^[25]

Im Jahr 2013 synthetisierte die Gruppe von Jiang^[32] und Mitarbeitern eine Serie von neuen, fluorierten Benzothiadiazol-basierten konjugierten Polymeren mit unterschiedlichen Donoreinheiten und variablen Seitenketten (vgl. Abbildung 4). Es ist bekannt, dass Seitenketten bei bestimmten Eigenschaften von konjugierten Polymeren eine Schlüsselrolle spielen, beispielsweise können sie das Molekulargewicht, inter- und intramolekulare Wechselwirkungen, den Ladungstransport und die Morphologie (im Film) beeinflussen. Mit einem Polymer auf Basis von 4,8-Bis((2-hexyldecyl)oxy)-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BDT**) und 5,6-Difluor-4,7-bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*]-2,1,3-thiadiazol (**DTffBT**) konnten in organischen Solarzellen PCEs von bis zu 8.3 % erzielt werden (**PBDT-DTffBT**, Abbildung 4). Durch die Einführung der verzweigten Alkoxygruppen als Substituenten an den BDT-Einheiten und der Variation der Alkylketten an den DT-Einheiten wurde im Vergleich zu dem von der Arbeitsgruppe um You^[25] synthetisierte Polymer (**PBnDT-DTffBT**, vgl. Abbildung 3) die Effizienz der organischen Solarzelle um 1.1 % gesteigert.

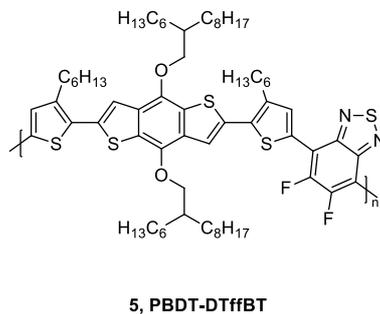


Abbildung 4: Struktur von PBDT-DTffBT^[32]

Liu *et al.*^[33] gelang 2014 die Konstruktion von Hochleistungs-OSCs mit Effizienzen von jeweils bis zu 10.8 % unter der Verwendung der in Abbildung 5 gezeigten Donor-Materialien **PffBT4T-2OD** und **PBTff4T-2OD**. Die Arbeitsgruppe verwendete für die Realisierung der

organischen Solarzellen zehn Polymer-Fulleren-Kombinationen, wobei traditionelle (z. B. [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PC₆₁BM)) und nicht-traditionelle Fullerene (z. B. 1',4'-Dihydronaphtho[2',3':1,2][5,6]fulleren-C₆₀ (ICMA)) zum Einsatz kamen. Die aktiven Polymer:Fulleren-Schichten enthielten hochkristalline Polymerdomänen, die aus der Aggregation der Polymerketten resultieren. Dabei ist das Aggregationsverhalten der Polymere temperaturgesteuert und unabhängig von der Art des Fulleren-Akzeptormaterials. Für **PffBT4T-2OD** und **PBTff4T-2OD** wird vor allem die Pre-Aggregation in Lösung als eine der Hauptvoraussetzungen für die hohen PCEs dieser organischen Bauelemente diskutiert.

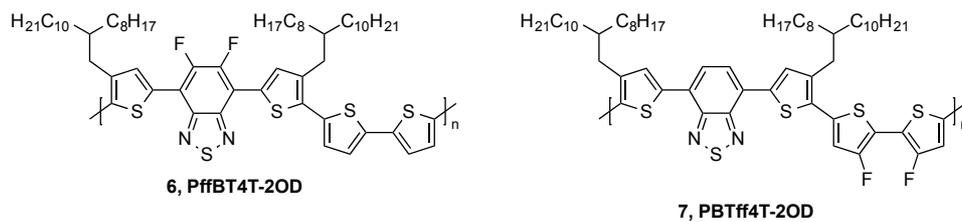


Abbildung 5: Strukturen der Copolymere PffBT4T-2OD und PBTff4T-2OD^[33]

Im Allgemeinen ist die Anwendung von Fullerenen (und Derivaten) als Akzeptor-Materialien in OSCs weit verbreitet.^[34] Neben ihren Vorteilen, wie eine hohe Elektronenaffinität und hohe Elektronenmobilitäten sowie einer isotropen Ladungsübertragung, weisen Fullerene jedoch einige Nachteile auf. Beispielsweise zeigen sie eine schwache (Eigen-)Absorption im sichtbaren Bereich und eine eingeschränkte Abstimmbarkeit. Aufgrund dessen werden seit einem Jahrzehnt sog. Non-Fulleren-Akzeptoren für BHJ-OSCs untersucht, wobei Systeme mit PCEs von 6.0 %^[35] bis 14.6 %^[24] realisiert werden konnten. Nach der Pionierarbeit von den von *Zhan*^[36] und Mitarbeitern entwickelte *Zhao et al.*^[37] 2016 eine Non-Fulleren-basierte OSC bestehend aus dem Donor-Material **PBDB-T** und dem Akzeptor-Material **ITIC** mit einer Effizienz von 11.3 % (Abbildung 6).

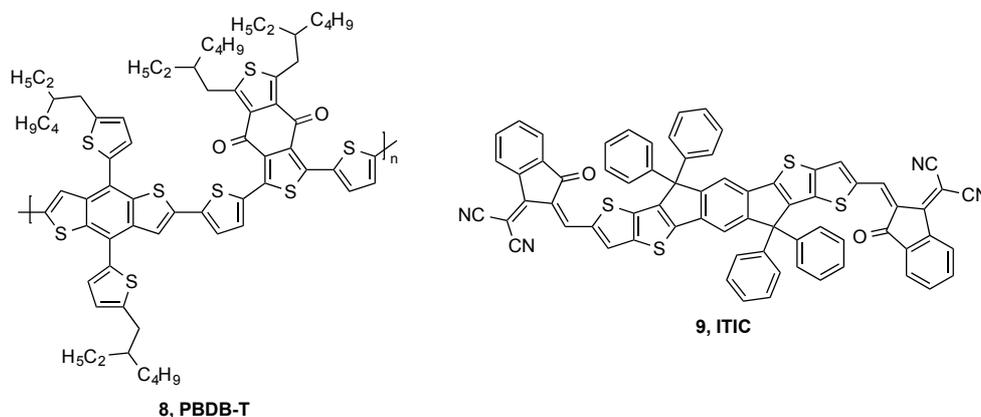


Abbildung 6: Strukturen der Donor- und Akzeptormaterialien PBDB-T und ITIC^[37]

1.2 Synthesemethoden für konjugierte Polymere

1.2.1 Konventionelle Kreuzkupplungsstrategien

Zu den klassischen Aufbaureaktionen für konjugierte Polymere gehören heutzutage vor allem sogenannte Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen, bei denen unter Verwendung von metallorganischen Katalysatoren neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden.^[38, 39] Beispielweise wurde das in Kapitel 1.1.2 gezeigte Copolymer **PBDT-DTffBT** von der Arbeitsgruppe um Jiang^[32] über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsmethode nach Stille zwischen dem dibromierten Monomer **DTffBT-Br** und dem distannylierten Monomer **BDT-Sn** unter Standardbedingungen hergestellt (Abbildung 7).

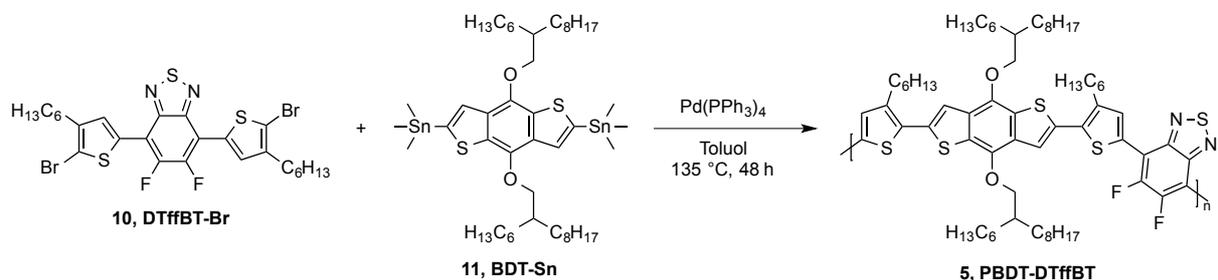


Abbildung 7: Synthese von **PBDT-DTffBT** durch Stille-Kreuzkupplung^[32]

Neben der Stille-Kreuzkupplung findet auch die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung Anwendung bei der Synthese konjugierter Polymere, bei der anstelle der distannylierten Monomere Diboronsäuren bzw. Diboronsäureester verwendet werden. Die Polykondensationsreaktion findet hierbei in der Regel in einem Zweiphasengemisch aus destilliertem Wasser und Toluol in Gegenwart von *n*-Butanol statt. Als Base wird häufig Kalium- oder Natriumcarbonat zugesetzt.^[38]

Die meisten Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen folgen demselben, allgemeinen Katalysezyklus, der in Abbildung 8 dargestellt ist.^[40]

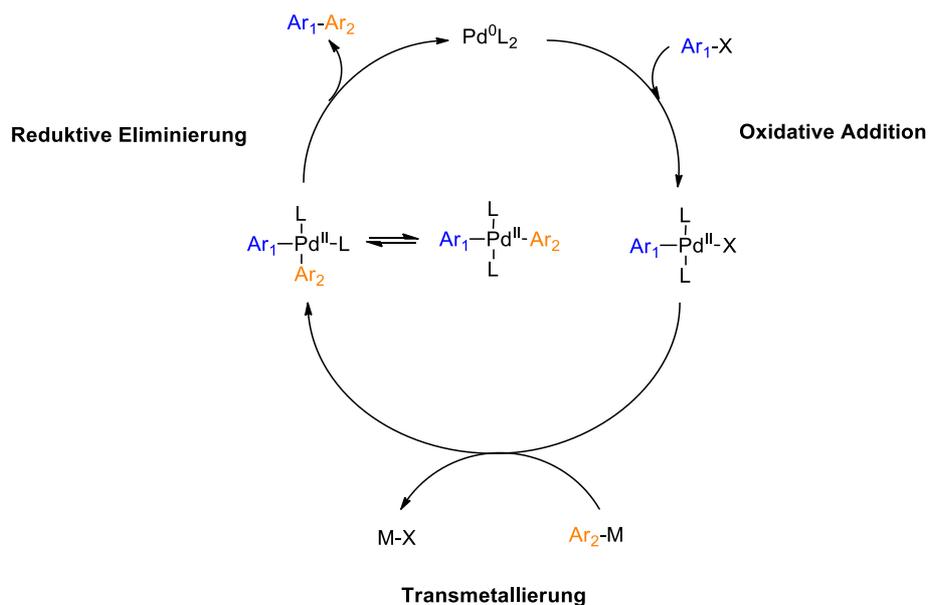


Abbildung 8: Allgemeiner Mechanismus einer Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion^[40]

Im ersten Schritt reagiert die aktive Pd⁰-Spezies mit einem Arylhalogenid (X = Br, I) oder Arylpseudohalogenid (X = Sulfonat, Triflat) in einer oxidativen Addition, wobei Pd in die C-X-Bindung insertiert wird. Im stabilen, trans-konfigurierten Komplex L₂Ar₁PdX ist die Oxidationszahl des Palladiums von 0 auf +II erhöht. Bei der anschließenden Transmetallierung reagiert das Pd^{II}-Intermediat (L₂Ar₁PdX) mit einer nukleophilen Organometall-Komponente (Ar₂-M) unter Eliminierung von M-X (L₂Ar₁PdAr₂). Im letzten Schritt der Pd-katalysierten Kreuzkupplung wird durch die *cis/trans*-Isomerisierung der Schritt der reductiven Eliminierung eingeleitet. Neben dem Kupplungsprodukt (Ar₁-Ar₂) wird die Pd⁰-Spezies wieder erhalten und kann in den Katalysezyklus zurückgeführt werden.

Obwohl die klassischen Kreuzkupplungen effektive Methoden zur Herstellung von konjugierten Polymeren darstellen, erfordert die Stille-Reaktion beispielsweise den Einsatz von toxischen, metallorganischen Verbindungen. Außerdem sind diese Verfahren sehr kostenintensiv und es werden zusätzliche Reaktionsschritte zur Funktionalisierung der Monomere benötigt.^[39] Aus diesem Grund wird seit einiger Zeit an der Entwicklung von kostengünstigeren und umweltfreundlicheren Alternativmethoden gearbeitet.

1.2.2 Palladiumkatalysierte Direktarylierungs-Polykondensation

Eine neue vielversprechende und effiziente Methode für die C-C-Bindungsknüpfung zum Aufbau von Polymeren ist dabei die sogenannte Direktarylierungs-Polykondensation (DARP).^[41] Sie findet beispielsweise zwischen einem unsubstituierten Aryl-Monomer ($\text{Ar}_2\text{-H}_2$) in Kombination mit einer korrespondierenden, dihalogenierten Aryl-Komponente ($\text{Ar}_1\text{-X}_2$) statt (Abbildung 9). Als Katalysatoren werden häufig Palladium-Verbindungen eingesetzt, und abhängig vom Reaktionssystem, auch Liganden und/oder Additive wie z. B. Basen oder Säuren verwendet. Die Kondensationsreaktion kommt ohne Funktionalisierung der Monomere mit teuren metallorganischen Verbindungen aus (vgl. Kupplungen nach Stille oder Suzuki-Miyaura) und erfordert keine langwierigen Reinigungsverfahren der Monomere. Somit ist die Herstellung von Polymeren über diese Methode synthetisch weniger aufwendig, kostengünstiger und vermeidet die Verwendung und Entstehung toxischer, metallorganischer (Neben-)Produkte.^[41]

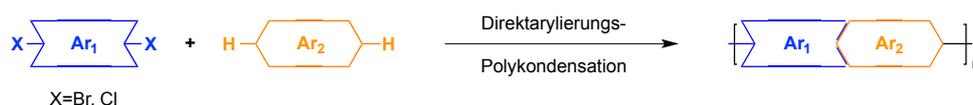


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Direktarylierungs-Polykondensation

Die Direktarylierung hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen, besonders seit 2010. Dabei entwickelte sich die Methode von einfachen intermolekularen Reaktionen bei hohen Temperaturen zu hochselektiven Kupplungen bei Raumtemperatur.^[42, 43] Über neue katalytische Systeme und mechanistische Studien wird immer häufiger berichtet.^[44] Auf dem Gebiet der Direktarylierung gab es zu Beginn nur wenige, publizierte Polymersynthesen, da diese Methode vorwiegend für die Synthese von kleinen Molekülen bzw. Oligomeren eingesetzt wurde.^[45, 46]

Die Direktarylierung folgt demselben allgemeinen Pd-katalysierten Zyklus aus Abbildung 8 (vgl. Kapitel 1.2.1) mit dem Unterschied, dass nach der oxidativen Addition keine Transmetallierung sondern ein sog. Metallierungsschritt erfolgt, der über eine direkte Spaltung der CH-Bindung verläuft. Zu den bekanntesten mechanistischen Ansätzen zählt zum einen die elektrophile aromatische Substitution ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$)^[47] und zum anderen der konzertierte Metallierungs-Deprotonierungs-Mechanismus (CMD – concerted metallation deprotonation).^[48] Der $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Ansatz (Abbildung 10 oben) verläuft über einen σ -Komplex (Wheland-Komplex) als Intermediat, bei dem die Aromatizität zwischenzeitlich durch Anlagerung eines Elektrophils aufgehoben wird. Der von der Gruppe von *Echavarren*^[49] im

Jahr 2006 vorgeschlagene CMD-Mechanismus (Abbildung 10 unten) erfolgt über einen konzertierten Übergangszustand, bei dem die Deprotonierung und Bindungsknüpfung zum Palladium simultan ablaufen.

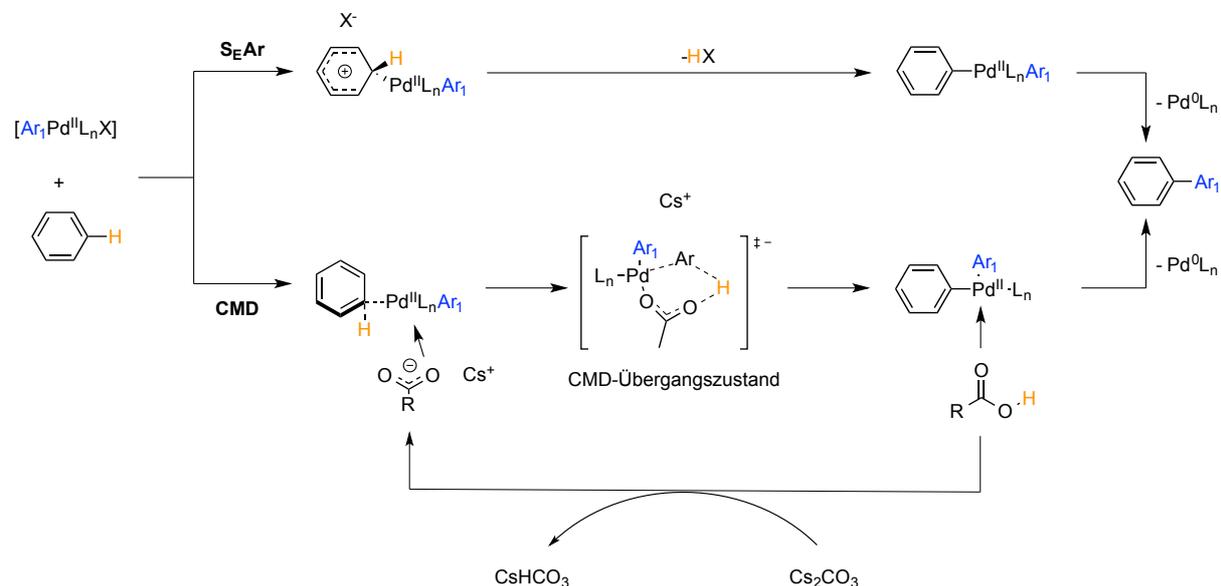


Abbildung 10: Mechanistische Ansätze für die Direktarylierung: Elektrophile aromatische Substitution (S_EAr, oben) und konzertierter Metallisierungs-Deprotonierungs-Mechanismus (CMD, unten)^[47, 49, 51]

Beim konzertierten Metallisierungs-Deprotonierungs-Mechanismus (Abbildung 10 unten) dient Acetat als Cokatalysator/Additiv^[50], das im ersten Schritt über die Sauerstoffatome eine chelatartige Koordination an das Palladium ausbildet. Im Anschluss koordiniert dieser Komplex am unsubstituierten Aromaten, wobei ein sechsgliedriger Übergangszustand (konzertierter CMD) entsteht. Deprotonierung und Bindungsbildung zwischen Palladium und dem Aromaten erfolgen, wie oben bereits erwähnt, zeitgleich. Die gebildete Carbonsäure wird im darauffolgenden Schritt abgespalten und reagiert mit Carbonat zu Acetat und Hydrogencarbonat. Dadurch erfolgt die Regeneration des Acetats, das dem nächsten Katalysezyklus erneut zur Verfügung steht. Im letzten Schritt findet die reduktive Eliminierung unter Bildung der Aryl-Aryl-Bindung statt. Dabei wird der Katalysator regeneriert und kann den Katalysezyklus wieder durchlaufen.^[51]

Der Reaktionsmechanismus der Direktarylierung wurde mit Hilfe einer Kombination aus experimentellen Daten und theoretischen Kalkulationen untersucht.^[52] Frühere Berichte konzentrierten sich vor allem auf die Entwicklung von Reaktionsbedingungen, der Erhöhung von Ausbeuten und der Steigerung von Selektivitäten. Die elektrophile aromatische Substitution (S_EAr) wurde dabei oft als möglicher Mechanismus vorgeschlagen. Ergebnisse, wie z. B. die hervorragende Reaktivität mit elektronenarmen Substraten lassen sich mit dem

Mechanismus der S_EAr jedoch nicht erklären, da elektrophile Substrate schneller reagieren sollten.^[53] Weitere aktuellere Ergebnisse deuten eher auf den CMD Mechanismus hin.^[54, 55]

1.2.3 Zusammenspiel von Reaktionsbedingungen und Defektstrukturen in der Direktarylierungs-Polykondensation

Poly(4,4-dialkyl-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-*alt*-benzo-2,1,3-thiadiazol) (**PCPDTBT**) stellt ein potenziell interessantes D-A-Copolymer zur Verwendung als aktives Material in organischen Solarzellen dar, welches in Abhängigkeit der Alkylgruppen in 4,4-Position der CPDT-Einheit Wirkungsgrade von bis zu 5.5 % in organischen BHJ OSCs erzielte.^[56] Die Synthese der Polymere erfolgte dabei über die Suzuki- bzw. Stille-Kreuzkupplung.^[57, 58] 2012 verwendete die Arbeitsgruppe um *Scherf*^[59] zur Darstellung von **PCPDTBT** erstmals die Direktarylierungs-Polykondensation als Kupplungsmethode. Hierbei wurde unter Verwendung eines Palladiumkatalysators das unfunktionalierte **CPDT** mit Dibrombenzo-2,1,3-thiadiazol (**BT-Br**) verknüpft (Abbildung 11).

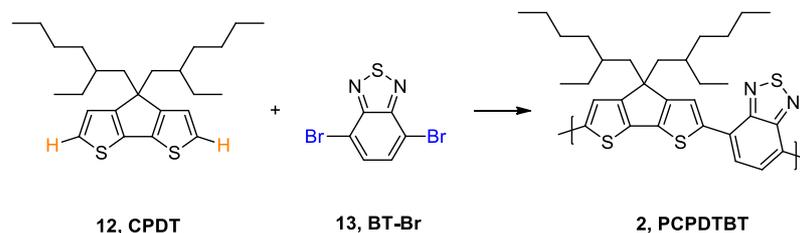


Abbildung 11: Synthese von PCPDTDT durch $DArP$ ^[59]

Das Copolymer konnte in guten Ausbeuten (bis zu 80 %) mit Molekulargewichten von bis zu 40.0 kDa erhalten werden. Die Polykondensationsreaktion der beiden Monomere wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, indem die Menge an Palladiumkatalysator und/oder Ligand, Lösemittel oder Reaktionszeit variiert wurde. Anhand der NMR-spektroskopischen Auswertung (NMR – nuclear magnetic resonance) zeigte sich jedoch, dass es unter bestimmten Reaktionsbedingungen zu Nebenreaktionen kommt, insbesondere zu sogenannten Homokupplungen zwischen BT-Einheiten (Abbildung 12).^[59]

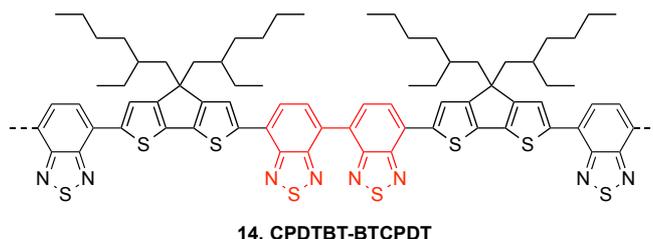


Abbildung 12: Homokupplungsdefekt von BT-BT in PCPDTBT^[59]

Homokupplungsdefekte entstehen, wenn zwei identische Kettenenden an Stelle zweier komplementärer Kettenenden miteinander reagieren. Besonders bei Anwesenheit von oxidierenden bzw. reduzierenden Reagenzien kann es zu elektrophilen bzw. nukleophilen Homokupplungen kommen.^[60] Die Nebenreaktionen haben bei der Synthese von kleinen Molekülen meist weniger Einfluss, da diese normalerweise leicht abgetrennt werden können. Bei konjugierten Polymeren kommt es zwangsläufig zu einem Einbau der Nebenprodukte in die Polymerkette und das hat maßgeblichen Einfluss auf deren Eigenschaften. Die Mitarbeiter von *Janssen*^[61] untersuchten das Auftreten und die Wirkung von Homokupplungsdefekten in alternierenden, halbleitenden Polymeren auf der Basis von Dithienyl-diketopyrrolopyrrol (TDPPT) und Phenylen (P) (PDPPTPT, Abbildung 13 oben). Hierbei konnte die Arbeitsgruppe zeigen, dass der Einbau von Defekten (TDPPT-TDPPT-Einheiten, Abbildung 13 unten) eine Verringerung der Bandlücke bewirkt, die aus der Anhebung des HOMOs und Absenkung des LUMOS resultiert. Außerdem zeigte sich eine Verringerung der PCE in OSCs von 7.5 % zu 4.5-5.6 %, je nach Einbaurate der Defekte (5-20 %).

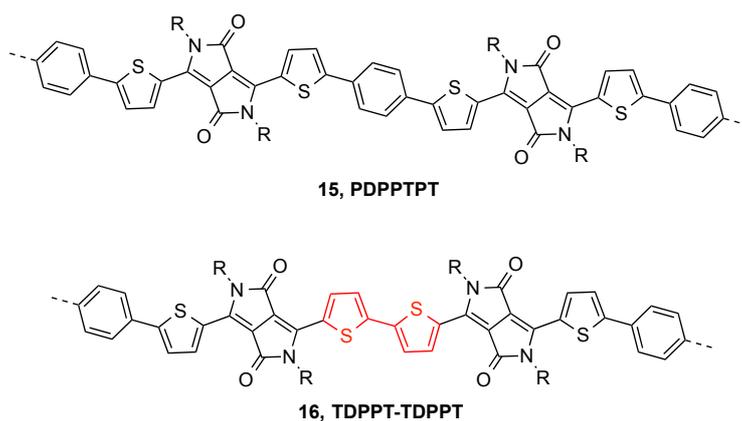


Abbildung 13: PDPPTPT (oben) und TDPPT-TDPPT-Einheit (unten)^[61]

Die Herausforderung bei der Problematik von Defekten besteht nicht nur darin, diese zu identifizieren, sondern auch zu kontrollieren, zu minimieren oder sogar komplett zu verhindern. Beispiele in der Literatur zeigen, dass der Einbau der Defekte bei der DArP durch

Feinabstimmung der Reaktionsparameter wie Temperatur, Katalysatorbeladung, Art der Liganden oder Zusatz von Additiven, ohne Veränderung der Monomerstruktur weitgehend unterbunden werden kann.^[62-64]

Für die Synthese von konjugierten Polymeren durch DArP finden in der Literatur zwei Ansätze in Bezug auf die Reaktionsparameter intensive Anwendung (vgl. Tabelle 1): die sogenannten Ozawa-^[65] bzw. Fagnou-Bedingungen^[50].

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für die DArP nach den Arbeitsgruppen von Ozawa^[65] und Fagnou^[50]

Ansatz	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Base	Additiv
Ozawa	Hermann-Beller, Pd ₂ dba ₃	Phosphin- Ligand	THF, Toluol	Cs ₂ CO ₃	CH ₃ CO ₂ H, Pivalinsäure
Fagnou	Pd(OAc) ₂	-	DMAc, Toluol	K ₂ CO ₃	CH ₃ CO ₂ H, Pivalinsäure

Die Gruppe um Ozawa^[65] gelang durch den Einsatz des temperaturstabilen Hermann-Beller-Katalysators *trans*-Bis(acetat)bis[*o*-(di-*o*-toloylphosphin)benzyl]dipalladium(II), Tris(2-dimethylaminophenyl)phosphin (P(Ph-*o*-NMe₂)₃) als Ligand und Cäsiumcarbonat als Base mit und ohne Pivalinsäure (PivOH) in Tetrahydrofuran (THF) bei 125 °C erstmals erfolgreich die Synthese von hochmolekularem Poly(3-hexylthiophen) über die DArP (**P3HT**, Abbildung 14). Neben dem Hermann-Beller-Katalysator wird als Katalysator oftmals auch Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (Pd₂dba₃) verwendet.^[66, 67]

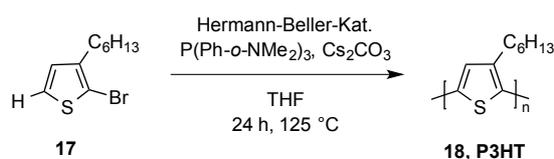


Abbildung 14: Syntheschema zur Darstellung von P3HT unter Verwendung des Hermann-Beller-Katalysators^[65]

Bei den Fagnou-Bedingungen werden typischerweise Palladium(II)acetat (Pd(OAc)₂) als Katalysator, Kaliumcarbonat als Base und eine Carbonsäure als Cokatalysator in Dimethylacetamid (DMAc) verwendet, jedoch kein Phosphin-Ligand (vgl. Tabelle 1).^[50] Die Arbeitsgruppe um Scherf^[59] optimierte 2012 die Fagnou-Reaktionsbedingungen für die Direktarylierungs-Polykondensation zur Darstellung von **PCPDTBT** ausgehend von **CPDT** und **BT-Br** (Abbildung 15), in dem sie zusätzlich Tricyclohexylphosphin-tetrafluoroborat (PCy₃·HBF₄) als Liganden verwendeten.

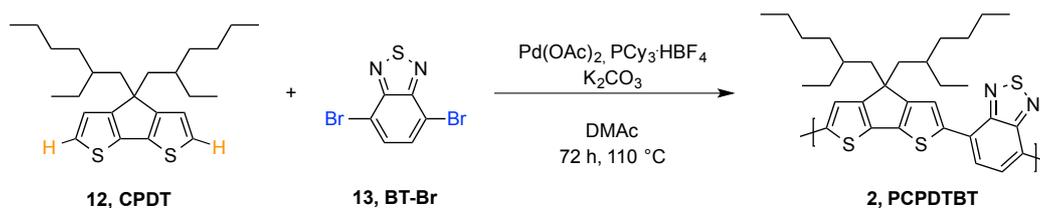


Abbildung 15: Synthese von PCPDTBT durch DArP^[59]

Unter den aufgezeigten Reaktionsbedingungen (vgl. Abbildung 15) konnte **PCPDTBT** in einer Ausbeute von 40 % mit Molekulargewichten von $M_n = 24.6$ kDa (M_n – zahlenmittleres Molekulargewicht) erhalten werden. Allerdings zeigte sich, dass es unter diesen Bedingungen zur Ausbildung von Strukturdefekten, verursacht durch Homokupplungen von Benzothiadiazol-Einheiten (wie bereits erwähnt, vgl. Abbildung 12), kommt. Bei der Verwendung des Hermann-Beller-Katalysators anstelle von Pd(OAc)_2 und ohne Einsatz eines Phosphin-Liganden (Ansatz 1, Tabelle 2) konnte die Bildung der Homokupplungsdefekte hingegen nahezu vollständig unterdrückt werden. Zudem konnte das Molekulargewicht deutlich erhöht werden ($M_n = 38.2$ kDa). Auch der Einsatz von Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) ($\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$) als Katalysator in Gegenwart von Tris(*o*-methoxyphenyl)phosphin ($\text{P}(o\text{-OMePh})_3$) als Ligand und Tetrahydrofuran als Lösemittel (Ansatz 2, Tabelle 2) lieferte bessere Ergebnisse in Hinblick auf das Molekulargewicht und die Anzahl der Homokupplungsdefekte im Vergleich zu den Fagnou-Bedingungen.^[59]

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für die DArP für PCPDTBT von der Arbeitsgruppe um Scherf^[59]

Ansatz	Katalysator	Ligand	Lösemittel	Base	M_n [kDa]
1	Hermann-Beller	-	DMAc	K_2CO_3	38.2
2	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	$\text{P}(o\text{-OMePh})_3$	THF	K_2CO_3	29.3

Die Synthesemethoden von den Gruppen um *Ozawa*^[65] und *Fagnou*^[50] wurden bis heute erfolgreich angewendet, um eine große Anzahl an konjugierten Polymeren mit hohen Molekulargewichten und hohen Ausbeuten zu synthetisieren.^[68-70] Anhand der beschriebenen Synthese von **PCPDTBT** über die DArP nach *Kowalski et al.*^[59] sowie weiteren literaturbekannten Beispielen^[71, 72] ist jedoch festzuhalten, dass die aufgezeigten Reaktionsbedingungen aus Tabelle 1 nicht für alle Polymersysteme anwendbar sind und eine allgemein gültige Synthesevorschrift bisher noch nicht formuliert werden kann.

Der Fokus für die Direktarylierung liegt in jüngster Zeit verstärkt vor allem auf der Erhöhung der CH-Bindungsselektivität, da immer häufiger Defekte aufgrund der Homokupplung der beiden Kohlenstoff-Brom-Bindungen dokumentiert werden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen können Selektivitäten und damit auch Homokupplungsdefekte, wie am Beispiel von **PCPDTBT** gezeigt (vgl. Tabelle 2), besser kontrolliert oder nahezu vollständig unterdrückt werden. Die Mitarbeiter um *Leclerc*^[73] entwickelten 2017 eine neue Generation von sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden, die signifikant die Selektivität bei der DArP für halogenierte, elektronenreiche Thiophen-basierte Monomere erhöht. Abbildung 16 zeigt die verwendeten, unterschiedlichen *o*-Substituenten an den Arylesten der Triarylphosphine im Vergleich zu dem häufig eingesetzten Tris(*o*-methoxyphenyl)phosphin-Liganden (L_{Ref} , Abbildung 16 oben).

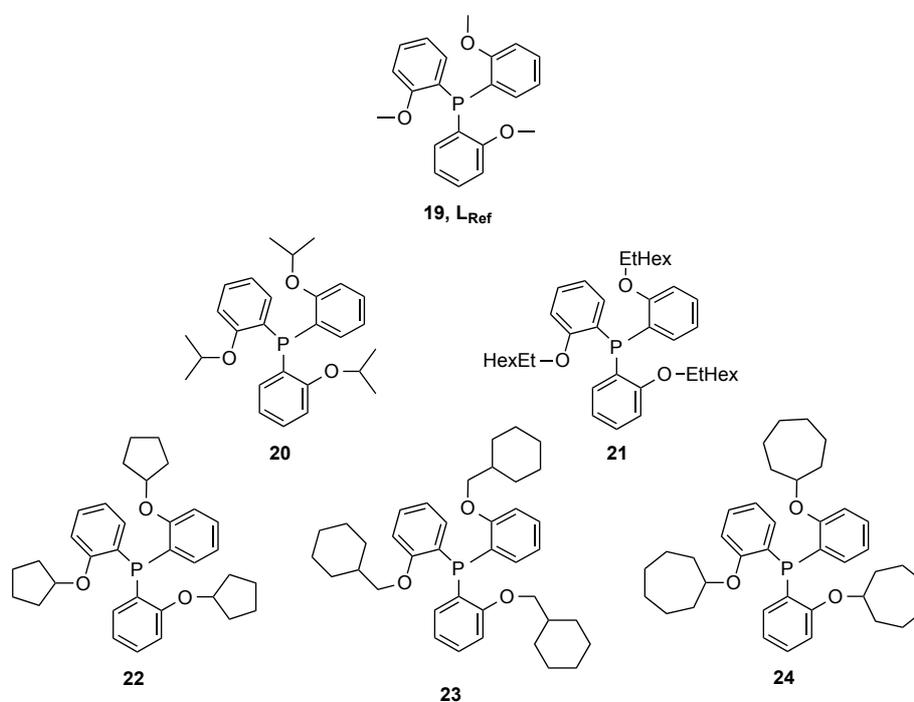


Abbildung 16: Struktur des Referenz-Liganden ($P(o\text{-OMePh})_3$) und der fünf neuen sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden nach *Leclerc* und Mitarbeitern^[73]

Der Einfluss der unterschiedlichen Phosphin-Liganden wurde unter anderem für die DArP zwischen dem elektronenreichen, dibromierten BDT-Baustein und dem elektronenarmen Thiadiazol[3,4-*e*]isoindol-5,7-dion (TID)-Monomer untersucht (Abbildung 17). Hierbei wurde bei der Verwendung der neuen, sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden eine deutliche Selektivitätssteigerung gegenüber dem Referenz-Liganden $P(o\text{-OMePh})_3$ beobachtet. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Zielpolymers zeigten bei der Umsetzung mit $P(o\text{-OMePh})_3$ zusätzliche Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die auf

Homokupplungsdefekte zwischen TID- (**TID-TID**-Defekte) sowie auch den BDT-Bausteinen (**BDT-BDT**-Defekte) zurückgeführt werden konnten. Bei dem Einsatz der Phosphin-Liganden **22** bis **24** konnten diese nahezu vollständig unterbunden werden.^[73]

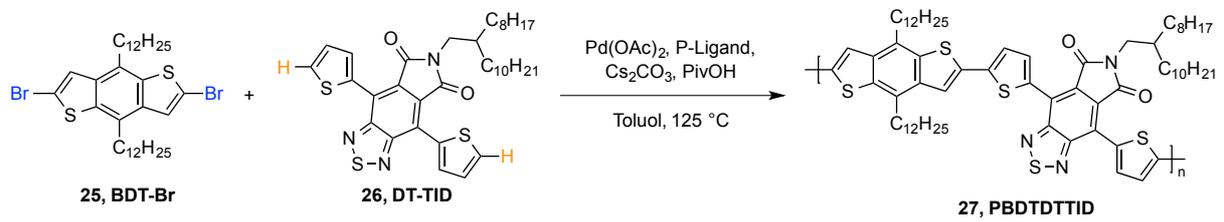


Abbildung 17: Syntheschema für PBDDTTID, untersucht von der Arbeitsgruppe um Leclerc^[73]

2 Zielsetzung

Die in Abschnitt 1.1.2. (vgl. Abbildung 18) beschriebenen hocheffizienten, konjugierten Copolymere als Donorkomponente organischer Solarzellen wurden in der Literatur über die klassische Stille-Kreuzkupplung synthetisiert und für Anwendungen in elektronischen Bauelementen (organische Elektronik) untersucht.^[25, 32, 33, 37]

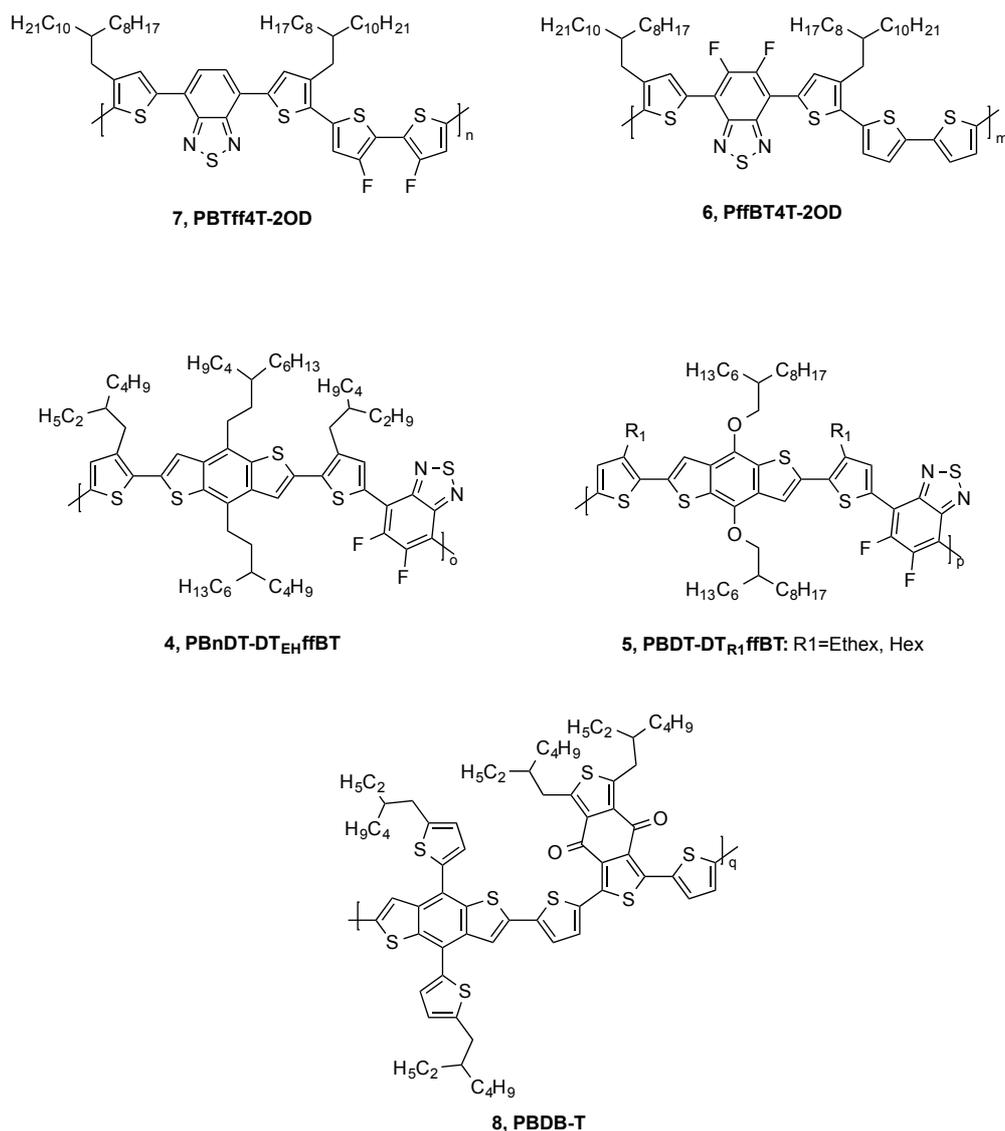


Abbildung 18: Zielstrukturen der in dieser Arbeit synthetisierten Copolymere

Im Rahmen dieser Dissertation sollen diese alternierenden Donor-Akzeptor Copolymere durch Direktarylierungs-Polykondensation hergestellt und mit denen über die klassischen Synthesemethoden synthetisierten Copolymere verglichen werden. Wie in der Einleitung beschrieben, zeigen sich bei der DArP von Thiophen- und Benzothiadiazol-Comonomeren

in einigen Beispielen Fehlverknüpfungen durch Homokupplungen, deren Ausmaß stark von den verwendeten Reaktionsbedingungen abhängig ist.^[59, 71, 72] Durch die Auswahl geeigneter Katalysatoren, Liganden sowie Additiven und Lösemitteln soll die Selektivität der Kreuzkupplung für die in Abbildung 18 beschriebenen Polymersysteme hinsichtlich der Bildung von Homokupplungsdefekten optimiert werden. Zu Beginn werden die in der Einleitung beschriebenen Reaktionsparameter nach *Ozawa*^[65] bzw. *Fagnou*^[50] und deren Weiterentwicklungen durch andere Arbeitsgruppen angewendet.^[59] Weiterführend werden die in Abbildung 16 (vgl. Kapitel 1.2.3) aufgezeigten, sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden nach *Leclerc*^[73] zunächst synthetisiert und in der DARp eingesetzt. Der Fokus für die Optimierung der Reaktionsbedingungen soll anfänglich auf die beiden Copolymere **PffBT4T-2OD** und **PBTff4T-2OD** gelegt werden. Im weiteren Verlauf werden die ermittelten Reaktionsparameter auf die Kondensationsreaktionen zur Darstellung der Copolymere **PBnDT-DTffBT**, **PBDT-DTffBT** und **PBDB-T** übertragen.

Die thermischen und optischen Eigenschaften werden mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) und UV/Vis-Spektroskopie analysiert. In Kooperation mit dem Arbeitskreis Elektronische Bauelemente von Prof. Dr. Thomas Riedl an der Bergischen Universität Wuppertal wurden die konjugierten Polymere, die über die Stille-Kupplung und die Direktarylierungs-Polykondensation erhalten wurden, in Anwendungsexperimenten als aktive Materialien in organischen Solarzell-Bauelementen getestet.

3 Ergebnisse der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

3.1 Synthesestrategien

Liu *et al.*^[33] synthetisierten, wie in Kapitel 1.4.2 beschrieben, 2014 die beiden Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** über eine Polykondensation nach Stille unter Verwendung der beiden Monomeren 4,7-Bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-benzo-2,1,3-thiadiazol (**DT_{OD}-BT-Br**) und 3,3'-Difluor-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**ffDT-Sn**), sowie 5,6-Difluor-4,7-bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-benzo-2,1,3-thiadiazol (**DT_{OD}-ffBT-Br**) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**DT-Sn**) (Abbildung 19).

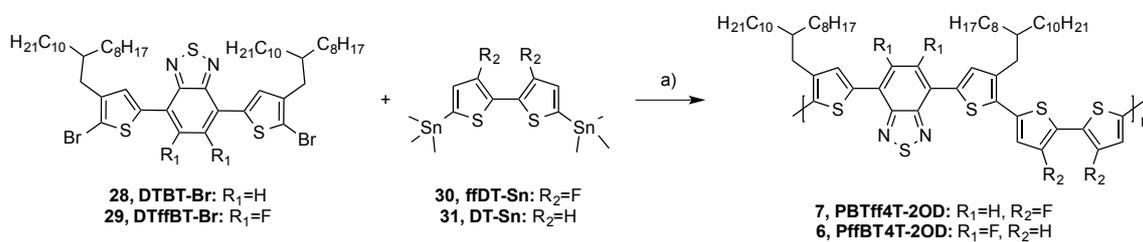


Abbildung 19: Darstellungsrute von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** durch Stille-Kreuzkupplung

a) Pd₂(dba)₃, P(*o*-tol)₃, CB, 145 °C, 2 d.

Im Rahmen dieser Dissertation werden die Arbeiten von Liu *et al.*^[33] weitergeführt, indem neben der traditionellen Kupplungsmethode nach Stille auch die Direktarylierungs-Polykondensation angewandt wird. Hierfür wurden zwei verschiedene Strategien verfolgt, die in Abbildung 20 und Abbildung 21 aufgezeigt sind.

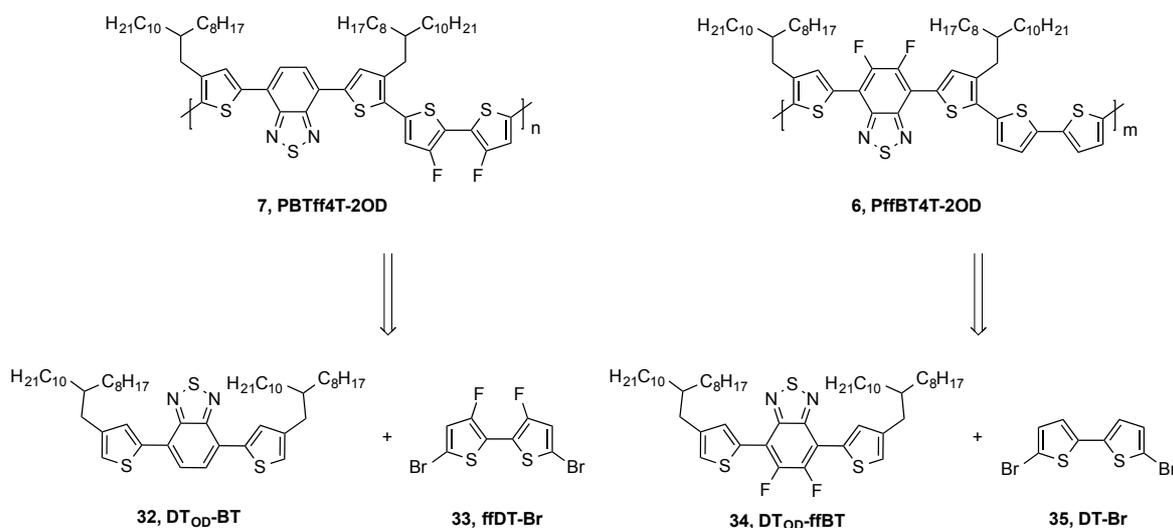


Abbildung 20: Retrosynthetische Überlegungen für Synthesestrategie 1 zur Darstellung von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD**

Die Idee der ersten Strategie besteht darin, die Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** aus den Comonomeren 4,7-Bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-benzo-2,1,3-thiadiazol (**DT_{OD}-BT**) und 5,5'-Dibrom-3,3'-difluor-2,2'-bithiophen (**ffDT-Br**) (Abbildung 20 links) sowie 5,6-Difluor-4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-benzo-2,1,3-thiadiazol (**DT_{OD}-ffBT**) und 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen (**DT-Br**) (Abbildung 20 rechts) herzustellen. Für die Reaktionsbedingungen der DARp wurden schwerpunktmäßig die Reaktionsbedingungen nach *Ozawa*^[65] bzw. *Fagnou*^[50] und deren Weiterentwicklungen durch andere Arbeitsgruppen angewandt.^[45, 59, 74-76]

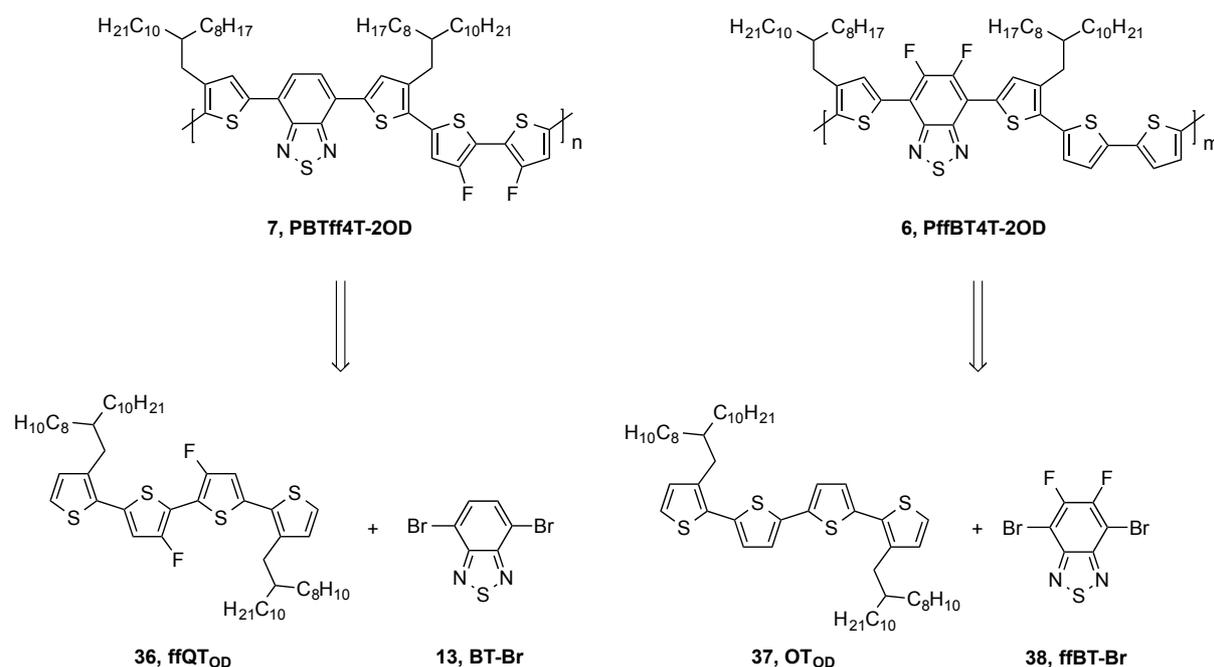


Abbildung 21: Retrosynthetische Überlegungen für Synthesestrategie 2 zur Darstellung von PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

Weiterführend wurden in einer zweiten Synthesestrategie **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** aus den Comonomeren 3,3',4,4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**ffQT_{OD}**) und 4,7-Dibrombenzo-2,1,3-thiadiazol (**BT-Br**) (Abbildung 21 links) sowie 3,3''-Bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**QT_{OD}**) und 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol (**ffBT-Br**) dargestellt (Abbildung 21 rechts). In Anlehnung an die erste Strategie wurden für die Reaktionsbedingungen der Direktarylierungs-Polykondensation zunächst die weiterentwickelten Reaktionsbedingungen nach *Ozawa*^[65] bzw. *Fagnou*^[50] verwendet. Weitergehend wurden die von den Mitarbeitern um *Leclerc*^[73] eingesetzten Reaktionsbedingungen mit den neu entwickelten, sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden angewandt.

PBTff4T-2OD und **PffBT4T-2OD** wurden ebenfalls über eine Stille-Kreuzkupplung synthetisiert (vgl. Abbildung 19) und mit den entsprechenden Polymeren, die über die Direktarylierungs-Polykondensation erhalten wurden, verglichen.

3.2 Klassische Synthese der Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** (Stille-Kupplung)

Abbildung 22 zeigt zur Übersicht die retrosynthetische Betrachtung für die Herstellung der beiden Copolymere **PBTff4T-2OD** ($R_1=H$, $R_2=F$) und **PffBT4T-2OD** ($R_1=F$, $R_2=H$) sowie für die BT-basierten Monomere **DT_{OD}-BT-Br** ($R_1=H$) und **DT_{OD}-ffBT-Br** ($R_1=F$).

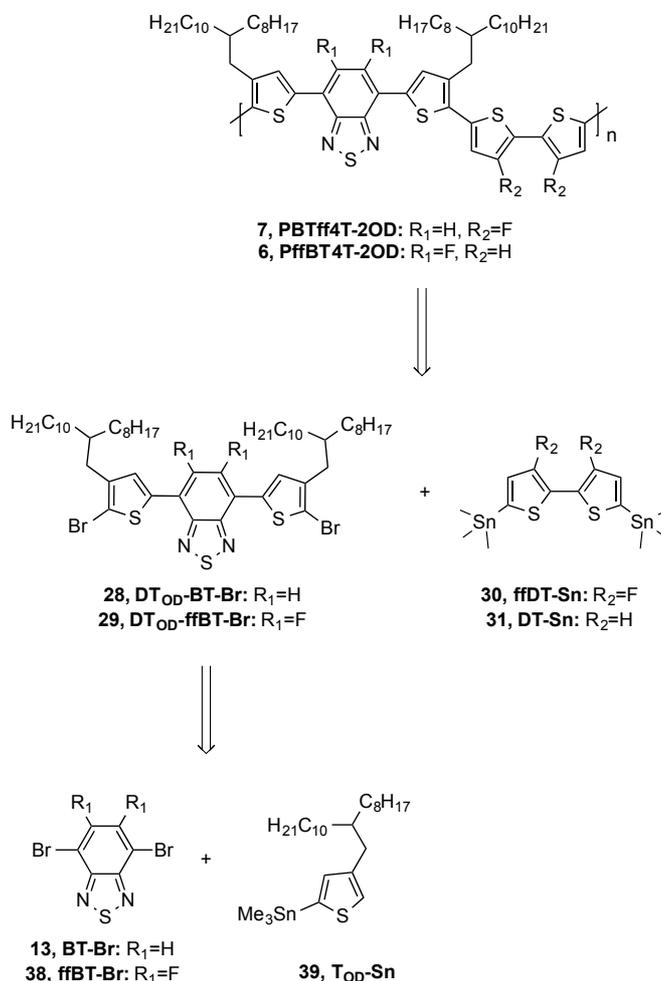


Abbildung 22: Retrosynthetische Überlegung zu den Copolymeren **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD**

Die Synthese der Copolymere erfolgt über eine Stille-Kupplung unter Verwendung der Monomere **DT_{OD}-BT-Br** und (3,3'-Difluor-[2,2'bithiophen]-5,5'-diyl)bis(trimethylstannyl) (**ffDT-Sn**) (für **PBTffDT-2OD**) bzw. **DT_{OD}-ffBT-Br** und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-

bithiophen (**DT-Sn**) (für **PffBT4T-2OD**).^[39] Für die Herstellung der BT-basierten Monomere wird Trimethylstannyl(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl) (**T_{OD}-Sn**) zunächst über eine Kupplung nach Stille mit dem jeweiligen BT-Baustein (**BT-Br** für R₁=H bzw. **ffBT-Br** für R₁=F) umgesetzt.^[77] Anschließend erfolgt eine Bromierung der Thiophen-Substituenten in α -Position.^[33]

3.2.1 Synthese der BT-basierten Monomere

Abbildung 23 zeigt die dreistufige Syntheseroute des fluor- und bromfunktionalisierten Benzothiadiazols (**ffBT-Br**), ausgehend von 4,5-Difluor-2-nitroanilin (**40**).

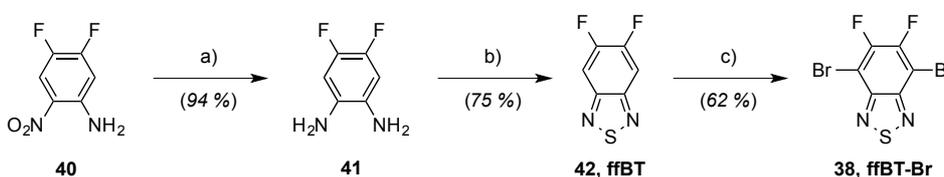


Abbildung 23: Syntheseroute von ffBT-Br

a) SnCl_2 , konz. HCl , EtOH , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; b) NEt_3 , SOCl_2 , CHCl_3 , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h; c) Br_2 , wässrige HBr (48 wt%), $120\text{ }^\circ\text{C}$, 2 d.

Im ersten Schritt wurde das Ausgangsmaterial (**40**) unter Verwendung von Zinn(II)chlorid-Dihydrat und konzentrierter Salzsäure zum Diamin (**41**) reduziert.^[78] In einer anschließenden Zyklisierungsreaktion mit Thionylchlorid und Triethylamin wurde in einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus das BT-Grundgerüst aufgebaut (Ausbeute: 75 %).^[78] Hierbei reagiert im ersten Schritt das Thionylchlorid (SOCl_2) nacheinander mit den primären Aminogruppen unter Abspaltung von Salzsäure. In einem zweiten Schritt wird unter Abspaltung von Wasser 5,6-Difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol (**42**) gebildet. Die anschließende Bromierungsreaktion mit elementarem Brom lieferte **ffBT-Br** (**38**) in einer Gesamtausbeute von 44 % (ausgehend von **40**, farbloser Feststoff).^[79] Die massenspektrometrische Analyse (GC-MS) von **ffBT-Br** lieferte ein Masse-Ladungsverhältnis von $m/z\ [\text{M}]^+ = 330$ für das Molekül-Kation. Da Brom in zwei natürlichen Isotopen vorkommt (^{79}Br und ^{81}Br)^[80], ergeben sich für eine Verbindung mit zwei Bromfunktionalitäten drei mögliche Gesamtmassen mit einer Intensitätsverteilung von 1:2:1. Im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind durch den stärkeren +M-Effekt^[81] die Signale der Kohlenstoffatome der C-Br-Bindung ($\delta = 99.4$) im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen der C-F-Bindung ($\delta = 150.6$) deutlich ins Hochfeld verschoben.

In Analogie zur Herstellung von **ffBT-Br** erfolgte die Synthese von 4,7-Dibrombenzo-2,1,3-thiadiazol (**BT-Br**) über die Bromierung von Benzothiadiazol (**43**) in 4- und 7-Position ebenfalls mit elementarem Brom in wässriger Bromwasserstoffsäure (48 wt%). **BT-Br** wurde in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 89 % erhalten (Abbildung 24).^[82]

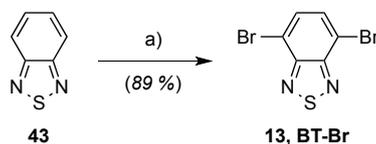


Abbildung 24: Umsetzung von BT zu BT-Br

a) Br₂, wässrige HBr (48 wt%), 130 °C, 4 h.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **BT-Br** findet sich im Gegensatz zur Ausgangsverbindung^[83] nur noch ein Singulett bei δ = 7.73 ppm für die beiden chemisch äquivalenten (C₂-Symmetrie) aromatischen Wasserstoffatome. Das Signal für das quaternäre Kohlenstoffatom der C-Br-Bindung (δ = 114.1 ppm) ist im ¹³C{H}-NMR-Spektrum im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung (δ = 121.7 ppm^[83]) ins Hochfeld verschoben. Zudem zeigt die massenspektrometrische Analyse (GC-MS) ein Signal mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von m/z [M]⁺ = 293 für das Molekül-Kation.

Abbildung 25 zeigt das Syntheschema zur Darstellung des alkylierten Thiophen-Bausteins, ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-Octyldodecan-1-ol (**44**).

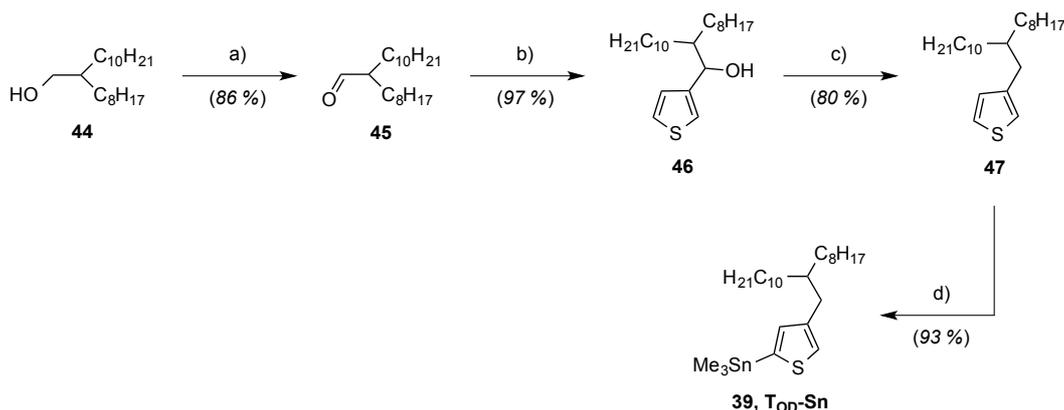


Abbildung 25: Syntheschema für die alkylierten Thiophen-Bausteine

a) PCC, DCM, RT, 1 h; b) *n*-BuLi (2.8 M in *n*-Hexan), 3-Bromthiophen, DEE, -78 °C auf RT, 4 h; c) LiAlH₄, AlCl₃, DEE, 0 °C auf RT, 22 h; d) *n*-BuLi (2.8 M in *n*-Hexan), Me₃SnCl (1.0 M in *n*-Hexan), THF, -78 °C auf RT, 24 h.

Der primäre Alkohol (**44**) wurde unter Verwendung des Corey-Reagenzes Pyridiniumchlorochromat (PCC) in einer Oxidationsreaktion zu 2-Octyldodecanal (**45**) umgesetzt.^[84] Durch die wasserfreien Bedingungen bei der Oxidation kann eine Überoxidation zur Carbonsäure verhindert werden. Es folgte die Lithierung des kommerziell erhältlichen 3-Bromthiophens und die anschließende Umsetzung mit **45** in einer nucleophilen Substitution zu 2-Octyl-1-(thiophen-3-yl)dodecan-1-ol (**46**).^[85] Die Reduktion von **46** erfolgte mit Lithiumaluminiumhydrid in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid.^[85] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Alkylthiophenen stellt die in der Literatur beschriebene Grignard-Reaktion mit anschließender Kumada-Kupplung dar.^[86] Hierbei wird zunächst ein Alkylmagnesiumhalogenid-Grignard hergestellt. Die Bildung der Grignardverbindungen von verzweigten Alkanen ist hierbei jedoch gegenüber linearen, kurzkettigen Alkanen durch ihre geringere Reaktivität erschwert. Die säulenchromatographische Aufreinigung ist zudem durch die ähnlichen Polaritäten von Alkylderivat und Alkylthiophen stark erschwert. Bei der oben aufgeführten Syntheseroute unterscheiden sich die Polaritäten der Verbindungen **46** (Thiophen-Alkylkette-OH) und **47** (Alkylthiophen) maßgeblich, sodass die Aufreinigung durch schnelle Flashchromatographien über Kieselgel möglich ist. Das Alkylthiophen **47** konnte hierbei in einer Gesamtausbeute von 65 % (ausgehend von **44**) erhalten werden. Im letzten Schritt wurde durch die Umsetzung von Alkylthiophen **47** mit *n*-Butyllithium und Trimethylzinnchlorid (Me₃SnCl) das gewünschte Produkt 2-Trimethylstannyl-(4-(2-octyldodecyl)thiophen) (**T_{OD}-Sn**) als gelbes Öl in quantitativer Ausbeute erhalten.^[87] Die massenspektrometrische Analyse (GC-MS) von **T_{OD}-Sn** ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 527$ für das Molekül-Kation. Im ¹H-NMR-Spektrum wird ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 6.97 ppm für die Protonen in *para*-Position zum SnMe₃-Substituenten beobachtet. Weiter tieffeldverschoben wird ein Dublett bei 7.16 ppm für das Proton in *ortho*-Position erhalten. Das Signal der Protonen der Methylgruppen der SnMe₃-Substituenten weisen eine chemische Verschiebung von 0.44 ppm mit typischen Zinn-Satelliten^[88] von $^3J_{\text{SnH}} = 26 \text{ Hz}$ (¹¹⁷Sn, ¹¹⁹Sn) auf. Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum zeigen die Kohlenstoffatome des SnMe₃-Substituenten ein Signal tief im Hochfeld bei -8.3 ppm mit Zinn-Satelliten^[89] von $^2J_{\text{SnH}} = 55 \text{ Hz}$ (¹¹⁷Sn) bzw. 58 Hz (¹¹⁹Sn). Neben den typischen Signalen für die Alkylkette (39.1-14.1 ppm) werden in aromatischen Bereich die Signale für die tertiären ($\delta = 136.8$ und 126.5 ppm) und quaternären ($\delta = 143.2$ und 137.2 ppm) Kohlenstoffatome beobachtet.

Abbildung 26 veranschaulicht die Syntheseroute für die Monomere **DT_{OD}-BT-Br** und **DT_{OD}-ffBT-Br**. Über eine Stille-Kupplung unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator wurden zunächst die beiden Monomere **T_{OD}-Sn** und **ffBT-Br** zu 5,6-Difluor-4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-benzo-2,1,3-thiadiazol (**DT_{OD}-ffBT**) bzw. **T_{OD}-Sn** und **BT-Br** zu 4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-benzo-2,1,3-thiadiazol (**DT_{OD}-BT**) miteinander verknüpft.^[77] Diese wurden in Form orange gefärbter Feststoffe in einer Ausbeute von 65 % (**DT_{OD}-ffBT**) bzw. 93 % (**DT_{OD}-BT**) erhalten. Die massenspektrometrische Analyse (APCI) lieferte Masse-Ladungs-Verhältnisse von $m/z [M]^+ = 861.6184$ für **DT_{OD}-ffBT** bzw. von $m/z [M]^+ = 897.5994$ für **DT_{OD}-BT**. Im nächsten Schritt erfolgte die Bromierung der beiden Monomere in α -Positionen mit *N*-Bromsuccinimid in Analogie zu den Arbeiten von *Liu et al.*^[33] Unter diesen Bedingungen konnten 4,7-Bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-2,1,3-thiadiazol (**DT_{OD}-BT-Br**) und 4,7-Bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-5,6-difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol (**DT_{OD}-ffBT-Br**) in Form von orange gefärbten Feststoffen in Ausbeuten von 77 % (**DT_{OD}-BT-Br**,) und 73 % (**DT_{OD}-ffBT-Br**) isoliert werden. Die massenspetrometrische Untersuchung (APCI) ergaben Masse-Ladungs-Verhältnisse von $m/z [M+H]^+ = 1019.4426$ für **DT_{OD}-BT-Br** bzw. von $m/z [M+H]^+ = 1055.4665$ für **DT_{OD}-ffBT-Br** für die Molekülkationen.

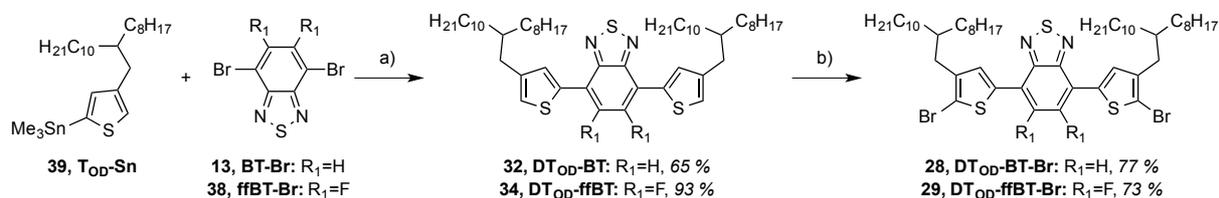


Abbildung 26: Syntheschema zur Darstellung der Monomere DT_{OD}-BT-Br und DT_{OD}-ffBT-Br

a) *Pd(PPh₃)₄*, Toluol, 135 °C, 2 d; b) *NBS*, Kieselgel (0.063-0.200 mm), *CHCl₃*, 0 °C auf RT, 24 h.

Die weitere Charakterisierung der Monomere **DT_{OD}-BT**, **DT_{OD}-ffBT**, **DT_{OD}-BT-Br** und **DT_{OD}-ffBT-Br** erfolgte durch die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃), welche in Abbildung 27 dargestellt sind.

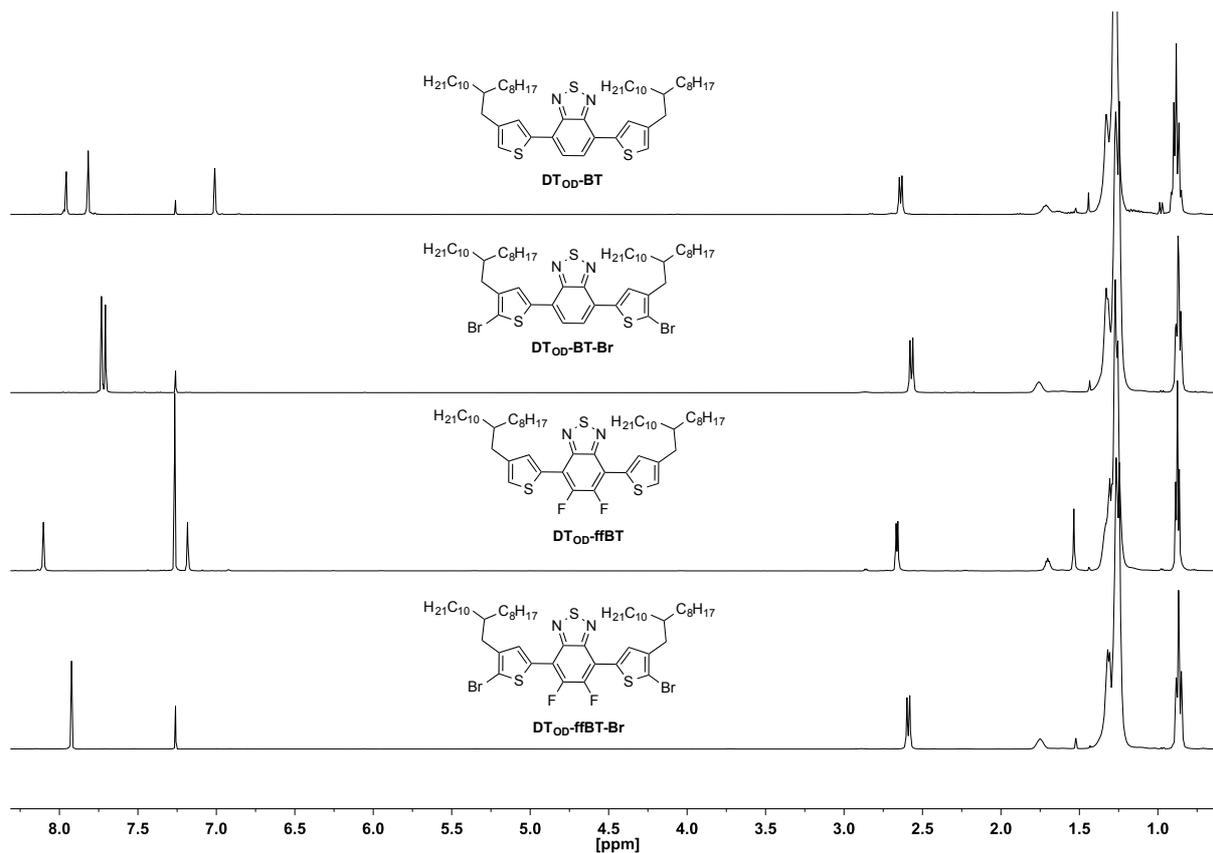


Abbildung 27: ¹H-NMR Spektren von DT_{OD}-BT (oben), DT_{OD}-BT-Br (Mitte, oben), DT_{OD}-ffBT (Mitte, unten) und DT_{OD}-ffBT-Br (unten) in CDCl₃.

Die aromatischen Protonen bilden drei bzw. zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:2 für **DT_{OD}-BT** bzw. 2:2 für das fluorierte **DT_{OD}-ffBT** aus. Dabei sind die Signale der Protonen der alkylierten Thiophen-Bausteine in 3-Position am weitesten im Tieffeld gelegen und werden als Dublett bei 7.98 ppm für **DT_{OD}-BT** bzw. bei 8.10 ppm als Singulett für **DT_{OD}-ffBT** erhalten. Das Signal des aromatischen Protons des Benzothiadiazol-Bausteins im **DT_{OD}-BT** ist bei einer chemischen Verschiebung von 7.83 ppm zu finden. Für die verbleibenden aromatischen Protonen werden ebenfalls als Dublett bei 7.03 ppm (**DT_{OD}-BT**) bzw. als Singulett bei 7.18 ppm (**DT_{OD}-ffBT**) beobachtet. Durch die Bromierung in 5-Position bilden die aromatischen Protonen zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:2 für **DT_{OD}-BT-Br** ($\delta = 7.76, 7.71$ ppm) bzw. ein Signal ($\delta = 7.90$ ppm) für **DT_{OD}-ffBT-Br** aus. In allen vier Verbindungen bilden die benzylicischen Protonen der Alkylkette ein Dublett bei ca. 2.60 ppm und die Protonen der CH-Gruppen ein Multiplett im Bereich von 1.70 ppm aus. Die Signale der zugehörigen Kohlenstoffatome sind in den ¹³C{H}-NMR-Spektren, im Vergleich zu den anderen aliphatischen Kohlenstoffatomen der verzweigten Alkylkette, ins Tieffeld verschoben ($\delta = 39.0, 35.0$ ppm). Im aliphatischen Bereich werden in den ¹H-NMR-Spektren für alle vier

Verbindungen unterhalb von 1.50 ppm und in den $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren unter 34.0 ppm die typischen Signale für die CH_2 - und CH_3 -Gruppen der verzweigten Alkylkette erhalten. Die Anzahl der aromatischen Kohlenstoffatome von allen vier Zielverbindungen stimmt mit der Zahl der Signale in den $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren überein. Durch die Bromierung in 5-Position werden die Signale der jeweiligen C-Br-Bindung leicht ins Tieffeld verschoben (**DT_{OD}-BT**: 126.1 ppm, **DT_{OD}-BT-Br**: 128.8 ppm, **DT_{OD}-ffBT**: 128.3 ppm, **DT_{OD}-ffBT-Br**: 131.2 ppm).

3.2.2 Synthese der Dithiophen-basierten Monomere

Abbildung 28 zeigt den Syntheseweg für das Dithiophen-basierte, distannylierte Monomer **DT-Sn**, das über eine Stannylierung des kommerziell erhältlichen 2,2'-Dithiophens (**48**) unter Verwendung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA), *n*-Butyllithium und Trimethylsilylchlorid (Me_3SiCl) synthetisiert wurde.^[90-92] **DT-Sn** konnte in einer Ausbeute von 84 % (farblose Nadeln) isoliert werden.

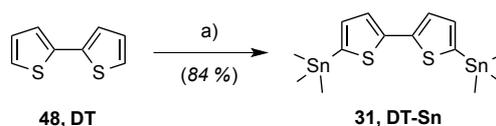


Abbildung 28: Synthese von **DT-Sn**

a) TMEDA, *n*-BuLi (2.3 M in *n*-Hexan), Me_3SnCl (1 M in *n*-Hexan), THF, -78° auf RT, 24 h.

Die Darstellung von **ffDT-Sn** erfolgte über eine sechsstufige Synthese ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,2'-Dithiophen (**48**) (Abbildung 29).

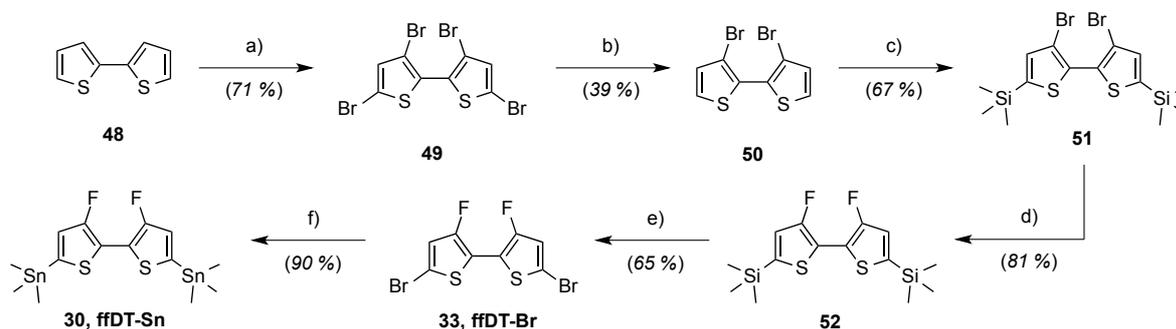


Abbildung 29: Syntheschema für **ffDT-Sn**

a) Br_2 , Eisessig/ CHCl_3 , 0°C auf RT, 24 h; b) Zn-Pulver, 2 M HCl, H_2O , Eisessig, EtOH, 100°C , 6 h; c) LDA, Me_3SiCl , THF, -78°C auf RT, 24 h; d) *n*-BuLi (2.8 M in *n*-Hexan), NFSI, THF, -78°C auf RT, 24 h; e) NBS, Eisessig/ CHCl_3 , 60°C , 24 h; f) *n*-BuLi (2.7 M in *n*-Hexan), Me_3SnCl (1 M in *n*-Hexan), THF, -78°C auf RT,

24 h.

Im ersten Schritt wurde das Dithiophen (**48**) mit elementarem Brom zu 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (**49**) umgesetzt.^[92] Hierbei wurde die Reaktionslösung zunächst 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 24 h bei 80 °C gerührt. Die Positionen 5 und 5' sind im Dithiophen für eine elektrophile Substitution bevorzugt. Durch den mesomeren Effekt der Brom-Substituenten (+M-Effekt)^[81] und Erhöhung der Reaktionstemperatur erfolgt eine Zweitsubstitution in 3- und 3'-Position. Im zweiten Schritt wurde eine reduktive Dehaloginierungsreaktion (in 5- und 5'-Position) unter Verwendung von Zinkpulver in einem Gemisch aus Ethanol, destilliertem Wasser, Eisessig und 2 M Salzsäure durchgeführt.^[93] Das entstandene 3,3'-Dibrom-2,2'-bithiophen (**50**) wurde nach Lithiierung mit Lithiumdiisopropylamin (LDA, hergestellt *in situ* aus Diisopropylamin und *n*-Butyllithium) und Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid (Me₃SiCl) in 5- und 5'-Position geschützt^[94], bevor eine elektrophile Fluorierung mit *N*-Fluorbenzolsulfonimid (NFSI) zu 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-3,3'-dibrom-(2,2'-bithiophen) (**52**) durchgeführt wurde.^[95] Über eine weitere Bromierungsreaktion mit NBS wurde 5,5'-Dibrom-3,3'-difluor-2,2'-bithiophen (**ffDT-Br**) in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 65 % isoliert.^[95] Im letzten Schritt wurde über die Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließender Stannylierung mit Trimethylzinnchlorid (Me₃SnCl) **ffDT-Sn** (farbloser Feststoff) in einer Gesamtausbeute von 9 % (ausgehend von Dithiophen **48**) erhalten.^[95] Die massenspektrometrische Untersuchung (GC-MS) ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 360$ für **ffDT-Br** bzw. von $m/z [M]^+ = 528$ für **ffDT-Sn** für die Molekül-Kationen. Zur weiteren Charakterisierung wurden ¹H-NMR-Spektren in deuteriertem Chloroform aufgenommen, die in Abbildung 30 gezeigt sind.

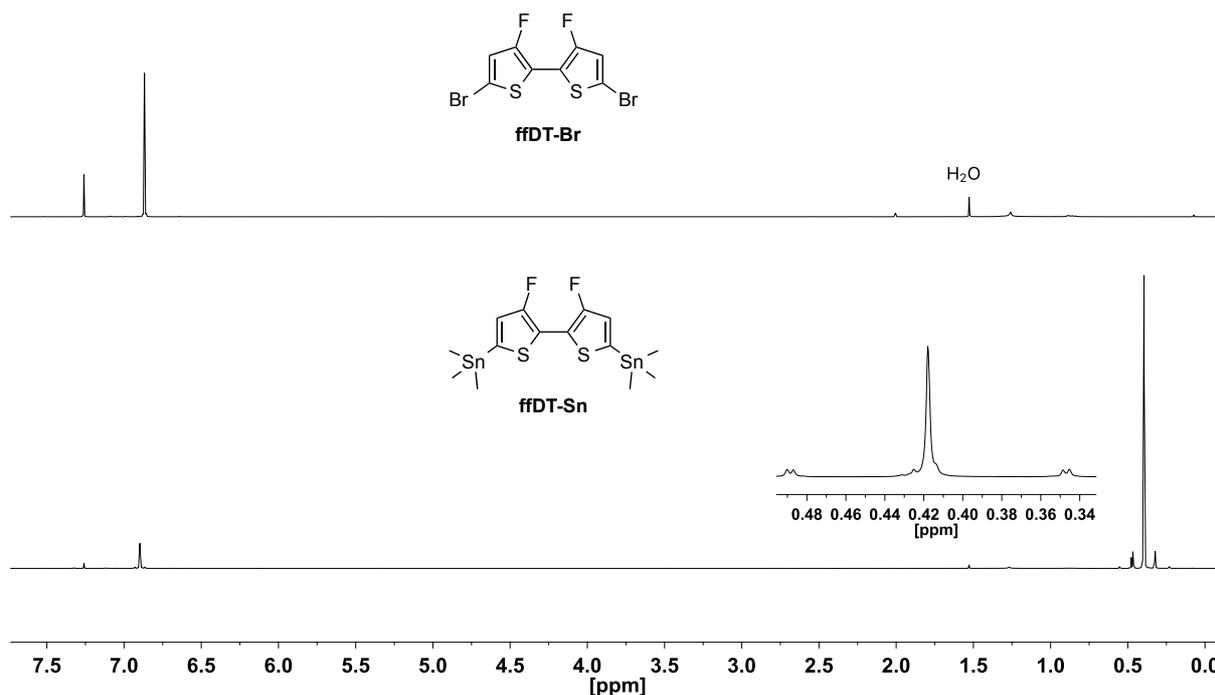


Abbildung 30: ¹H-NMR Spektren von ffDT-Br (oben) und ffDT-Sn (unten) in CDCl₃.

Im ¹H-NMR-Spektrum wird für die beiden aromatischen Protonen in **ffDT-Br** ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 6.87 ppm erhalten. Durch die Einführung der SnMe₃-Substituenten im **ffDT-Sn** verschiebt sich das Signal der aromatischen Protonen leicht ins Tieffeld ($\delta = 6.90$ ppm) und weist die typischen Zinn-Satelliten^[88] von 26 Hz für die ³J_{SnH}-Kopplung auf. Für die Methylgruppen der SnMe₃-Substituenten wird ein Singulett bei 0.39 ppm erhalten, mit einer ²J_{SnH}-Kopplung^[89] von 56 Hz (¹¹⁷Sn) bzw. 58 Hz (¹¹⁹Sn). Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum werden für die aromatischen Kohlenstoffatome im **ffDT-Br** vier Signale bei 120.3 und 111.6 ppm (tertiär) sowie 153.4 und 150.7 ppm (quaternär) erhalten. Im Vergleich dazu sind die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome im **ffDT-Sn** ins Tieffeld verschoben ($\delta = 156.8, 154.2, 136.2, 124.5$ ppm). Das charakteristische Signal für die Kohlenstoffatome der SnMe₃-Substituenten wird bei einer chemischen Verschiebung von -8.31 ppm gefunden und weist Zinn-Satelliten^[96] (¹J_{SnC}) von 359 Hz (¹¹⁷Sn) und 376 Hz (¹¹⁹Sn) auf.

3.2.3 Synthese der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

Abbildung 31 zeigt das Syntheschema für die Copolymere **PBTff4T-2OD** (aus **DT_{OD}-BT-Br** und **ffDT-Sn**) und **PffBT4T-2OD** aus (**DT_{OD}-ffBT-Br** und **DT-Sn**), die über eine Stille-Kreuzkupplung unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator in Chlorbenzol bei 145 °C hergestellt wurden.^[39]

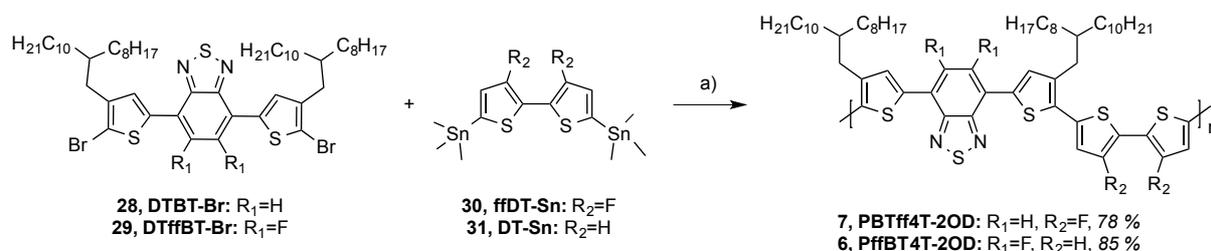


Abbildung 31: Syntheschema der Stille-Kupplung zur Darstellung von PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

a) Pd(PPh₃)₄, CB, 145 °C, 3 d.

Die Copolymere wurden nach wässriger Aufarbeitung und Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 78 % (**PBTff4T-2OD**, Chloroform-Fraktion) bzw. 85 % (**PffBT4T-2OD**, Chloroform-Fraktion) mit zahlenmittleren Molekulargewichten von $M_n = 25.0$ kDa (für **PBTff4T-2OD**) bzw. $M_n = 29.8$ kDa (für **PffBT4T-2OD**) erhalten.

Die weitere Charakterisierung von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** wird im folgenden Kapitel 3.3 im Vergleich mit den über die DArP hergestellten Copolymeren aufgezeigt.

3.3 DArP-Synthese der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

3.3.1 Synthesestrategie 1

Abbildung 32 zeigt zur Übersicht die retrosynthetische Überlegung für die beiden Copolymere **PBTff4T-2OD** (R₁=H, R₂=F) und **PffBT4T-2OD** (R₁=F und R₂=H) über die Direktarylierungs-Polykondensation (Synthesestrategie 1) als moderne Kupplungsmethode sowie für die BT-basierten Monomere **DT_{OD}-BT** und **DT_{OD}-ffBT**.

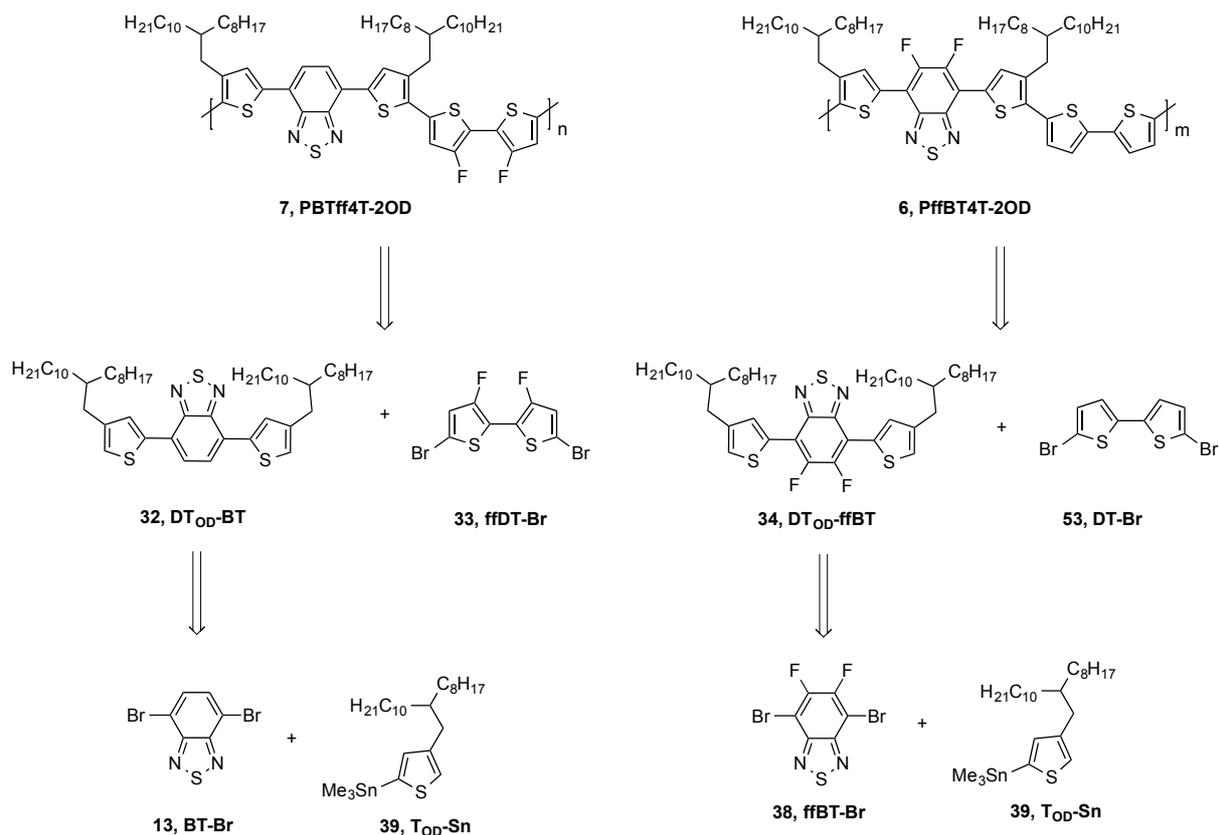


Abbildung 32: Retrosynthetische Überlegung zu den Copolymeren PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD (Synthesestrategie 1)

Die Synthese der Monomere **DT_{OD}-BT**, **DT_{OD}-ffBT** und **ffDT-Br** wurden bereits in Kapitel 3.2 (vgl. Abbildung 23 und Abbildung 26) beschrieben, die Synthese des dibromierten Dithiophen-Bausteins (**DT-Br**) ist in Abbildung 33 dargestellt.

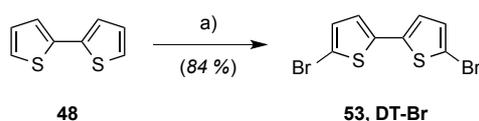


Abbildung 33: Synthese von DT-Br

a) NBS, Eisessig, RT, 3 h.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,2'-Dithiophen (**48**) wurde **DT-Br**, unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimid (NBS), in einer Ausbeute von 84 % in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.^[97] Die massenspektrometrische Analyse (GC-MS) ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 324$. Im ¹H-NMR-Spektrum kann bei einer chemischen Verschiebung von 6.96 ppm das Dublett für die Protonen in *meta*-Position zu den Brom-Substituenten beobachtet werden. Das Dublett bei 6.85 ppm wird den Protonen in *ortho*-Position zugeordnet. Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum werden im aromatischen Bereich die

zu erwartenden Signale der tertiären ($\delta = 124.2$ und 111.6 ppm) und quaternären Kohlenstoffatome ($\delta = 137.8$ und 130.7 ppm) erhalten.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung der Copolymere

Abbildung 34 zeigt das allgemeine Syntheschema der Synthesestrategie 1 zur Darstellung der beiden Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** durch Direktarylierungs-Polykondensation.

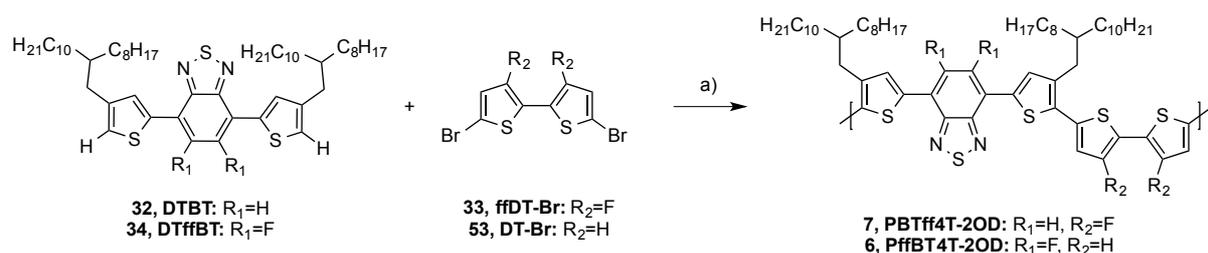


Abbildung 34: Allgemeines Syntheschema der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD durch DArP (Synthesestrategie 1)

a) Pd-Katalysator, Base, Phosphin-Ligand, Additiv, LM, ΔT .

Bei der Polykondensationsreaktion wurden die unsubstituierten Monomere **DT_{OD}-BT** und **DT_{OD}-ffBT** mit den bromfunktionalisierten Comonomeren **DT-Br** bzw. **ffDT-Br** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht. Hierbei wurden die Art und die Menge an Palladiumkatalysator und/oder Ligand, der Zusatz von Additiven (wie Pivalinsäure (PivOH)) und Basen, sowie Lösemittel und Reaktionszeit in zahlreichen Ansätzen variiert. Die Reaktionsparameter für die Direktarylierungs-Polykondensation folgen den in der Literatur beschriebenen Beispielen.^[59, 98-105] Tabelle 3 gibt einen Überblick über die verschiedenen Reaktionskomponenten und Reaktionsparameter der DArP für die Synthesestrategie 1 (zeigt jedoch nicht die vollständigen Reaktionsbedingungen der durchgeführten Reaktionen).

Tabelle 3: Überblick über die Reaktionsparameter der DArP für die Synthesestrategie 1

Katalysatoren	Liganden	Additiv	Basen	Lösemittel	Reaktionszeit
Pd(OAc) ₂	P(<i>o</i> -OMePh) ₃	PivOH	Cs ₂ CO ₃	DMAc	13-72 h
Hermann-Beller-Kat.	PCy ₃ ·HBF ₄	KOAc	K ₂ CO ₃	DMAc/CB	
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	P(<i>o</i> -tolyl) ₃			THF	
PdCl ₂ (MeCN) ₂				Toluol	

Für die DARp (Synthesestrategie 1) zur Darstellung der Polymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** wurden als Katalysatoren Palladium(II)acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), *trans*-Bis(acetat)bis[*o*-(di-*o*-toloylphosphin)benzyl]palladium(II) (Hermann-Beller-Katalysator), Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) ($\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$) und Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) eingesetzt. In verschiedenen Reaktionsansätzen wurde diese mit Tris(2-dimethylaminophenyl)phosphin ($\text{P}(o\text{-OMePh})_3$), Tricyclohexylphosphin (PCy_3HBF_4) oder Tri(*o*-tolyl)phosphin ($\text{P}(o\text{-tolyl})_3$) als Liganden kombiniert. Der Zusatz von Additiven (PivOH und KOAc) und die Art der Base (Cs_2CO_3 und K_2CO_3) wurden hierbei ebenfalls verändert. Bei allen Reaktionsansätzen wurden neben den Lösemitteln (DMAc, DMAc/CB, THF und Toluol) auch die Länge der Reaktionszeiten (13-72 h) modifiziert. DMAc wird in der Literatur oft als effektives Lösemittel in der DARp beschrieben und verwendet, wohingegen CB bei Stille-Kreuzkupplungen bevorzugt wird.^[104, 105] Nach wässriger Aufarbeitung und Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion konnten bei dem größten Teil der Reaktionsansätze jedoch keine Polymere isoliert werden (Rückgewinnung der Ausgangsmaterialien oder Erhalt von Oligomeren mit niedrigen Molekulargewichten). Nur unter Verwendung der in Tabelle 4 aufgelisteten Reaktionsparameter konnten für die beiden Polymere höhermolekulare Fraktionen erhalten werden. Die Reaktionsbedingungen der Ansätze folgen den Experimenten der Direktarylierungs-Polykondensation von Ozawa *et al.*^[105]

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen für die DARp zur Darstellung von PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

Ansatz	Katalysator	Ligand	Base	Additiv	Lösemittel	Zeit
PBTff4T-2OD	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	$\text{P}(o\text{-OMePh})_3$	K_2CO_3	PivOH	DMAc/CB	13 h
PffBT4T-2OD	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	$\text{P}(o\text{-OMePh})_3$	K_2CO_3	PivOH	DMAc	24 h

Die Synthese von **PBTff4T-2OD** erfolgte in Gegenwart von $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ als Katalysator und $\text{P}(o\text{-OMePh})_3$ als Ligand sowie K_2CO_3 als Base und PivOH als Additiv in einem Gemisch aus Dimethylacetamid (DMAc) und Chlorbenzol (CB) (Verhältnis 1:1) bei einer Reaktionszeit von 13 h und einer Temperatur von 120 °C.^[105] Nach wässriger Aufarbeitung und Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion wurde das Polymer in einer Gesamtausbeute von 11 % erhalten. Analog dazu wurde **PffBT4T-2OD** ebenfalls unter Verwendung von $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ und $\text{P}(o\text{-OMePh})_3$ sowie K_2CO_3 und PivOH gewonnen. Die Reaktion erfolgte in DMAc als einzigem Lösemittel für 24 h bei 120 °C.^[105] Das Polymer wurde nach wässriger Aufarbeitung und Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion in einer Gesamtausbeute von 9 %

erhalten. Bei beiden Reaktionsansätzen verblieb nach der Soxhlet-Extraktion mit *o*-Dichlorbenzol der größte Teil als unlöslicher Rückstand im Filter (ca. 54 %).

Tabelle 5: Ausbeuten, Molekulargewichte M_n und M_w (ermittelt über GPC mit Chloroform als Eluent) und PDIs für die unterschiedlichen Fraktionen von PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

Polymer	Fraktion	Ausbeuten [%]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI (M_w/M_n)
PBTff4T-2OD	<i>n</i> -Hexan	5	8.7	10.8	1.3
	DCM	3	10.0	12.3	1.2
	Chloroform	3	12.2	31.4	2.6
PffBT4T-2OD	DCM	4	7.2	8.9	1.2
	Chloroform	5	9.7	17.2	1.8

Für das Copolymer **PBTff4T-2OD** wurden vergleichsweise hohe zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n) von 12.2 kDa (PDI = 2.6) und entsprechend lange Polymerketten (ca. 11 Wiederholungseinheiten, bezogen auf M_n) für die Chloroform-Fraktion erhalten. Die anderen Fraktionen die Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** zeigen geringere Molekulargewichte von ≤ 10.0 kDa und eine engere Verteilung (PDI < 2.0).

Da eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Copolymere aufgrund der geringen Ausbeuten nicht möglich war, werden im Folgenden nur die Absorptions-Eigenschaften von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** analysiert. Tabelle 6 fasst die ermittelten Werte der Absorptionsmaxima (in *o*-DCB und im Film) der Chloroform-Fractionen der Polymere, synthetisiert über die klassische Stille-Kreuzkupplung und DArP, zusammen.

Tabelle 6: Absorptionsmaxima ($\lambda_{max. Abs.}$) der Chloroform-Fractionen von PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD in *o*-DCB und im Film

Polymer	$\lambda_{max. Abs.}$ [nm] in <i>o</i> -DCB (Schulter)	$\lambda_{max. Abs.}$ [nm] im Film (Schulter)
PBTff4T-2OD-DArP	405, 510	431, 531, (685)
PBTff4T-2OD-Stille	407, 558, (705)	441, 624, (679)
PffBT4T-2OD-DArP	406, 491	406, 491, (660)
PffBT4T-2OD-Stille	455, 623, (685)	443, 630, (690)

Abbildung 35 zeigt das normierte Absorptionsspektrum von **PBTff4T-2OD** (links) und **PffBT4T-2OD** (rechts) in Lösung (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie) synthetisiert über die Direktarylierungs-Polykondensation. Für **PBTff4T-2OD** wird im Absorptionsspektrum in *o*-Dichlorbenzol ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 510 nm mit einem weiteren lokalen Maximum bei 405 nm mit deutlich geringerer Intensität erhalten. Im Film sind die Maxima verbreitert und bathochrom verschoben ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 431 \text{ nm}$ und 531 nm mit einer leicht ausgeprägten Schulter bei 685 nm). Für **PffBT4T-2OD** wird ein langwelliges Maximum bei 491 nm mit einem weiteren lokalen Maximum bei 406 nm mit nur leicht geringerer Intensität beobachtet. Im Film ist keine bathochrome Verschiebung sichtbar, nur eine Verbreiterung der Bande und eine Zunahme der Intensität des lokalen Maximums.

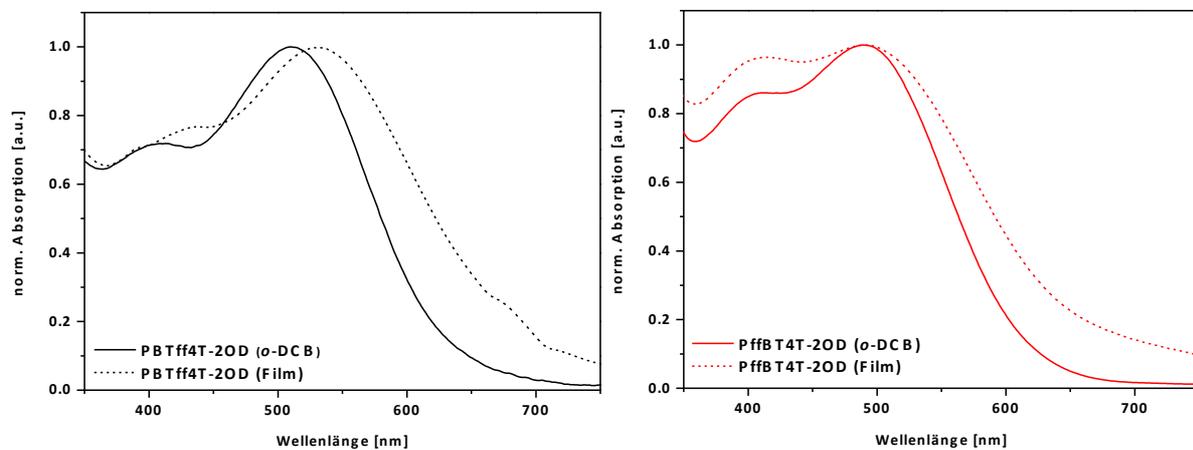


Abbildung 35: Normierte Absorptionsspektren der höchstmolekularen Fraktionen von **PBTff4T-2OD** (links) und **PffBT4T-2OD** (rechts) in *o*-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie) durch DArP

Beim Vergleich mit den Absorptions-Eigenschaften für **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD**, durch Stille-Kreuzkupplung (Abbildung 36) hergestellt, zeigen sich deutliche Unterschiede zu den oben beschriebenen Absorptionsspektren der Copolymere, die über die DArP (vgl. Abbildung 35) erhalten wurden. Für **PBTff4T-2OD** (links) wird bei Raumtemperatur (durchgezogene Linie) ein langwelliges Maximum bei 558 nm mit einer Schulter bei 705 nm (in *o*-DCB) erhalten. Im Film (gestrichelte Linie) ist das absolute Absorptionsmaximum des Stille-Polymers im Vergleich zu dem DArP-Polymer deutlich bathochrom zu 624 nm verschoben. Zudem nimmt die Intensität der Schulter bei 679 nm sehr stark zu. Für **PffBT4T-2OD** (rechts) ist bei Raumtemperatur in *o*-Dichlorbenzol (durchgezogene Linie) ein langwelliges Maximum bei 623 nm zu finden. Im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des DArP-Polymers ist diese somit stark bathochrom verschoben und bildet bereits in Lösung eine Schulter um 685 nm aus. Im Film (gestrichelte Linie) werden beiden Banden deutlich

schmäler und leicht zu langwelligeren Wellenlängen verschoben ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 630 \text{ nm}$, 690 nm).

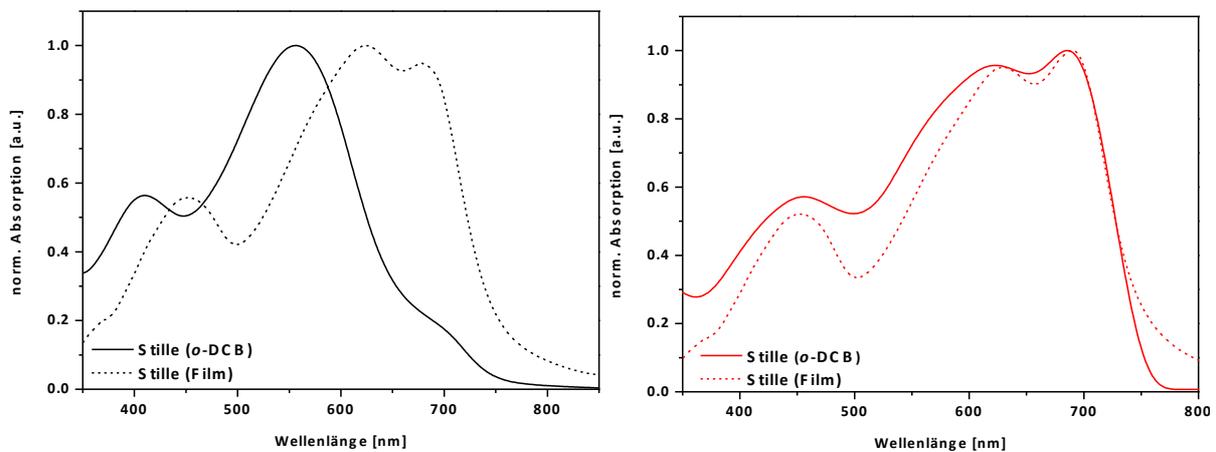


Abbildung 36: Absorptionsspektren in *o*-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie) von *PBTff4T-2OD* (links) und *PffBT4T-2OD* (rechts) durch Stille-Kreuzkupplung

Die beiden Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD**, die über die Stille-Kreuzkupplung hergestellt wurden, zeigen somit im Vergleich zu den beiden durch Direktarylierung hergestellten Copolymeren eine deutliche Rotverschiebung der langwelligen Absorptionsbanden sowie die Ausbildung einer Schulter um 700 nm . *Liu et al.*^[33] führen die Schulter des langwelligen Absorptionsmaximums auf das Aggregationsverhalten der Polymerketten in Lösung und im Film zurück. Die optimalen Aggregationsverhalten werden nach *Liu et al.*^[33] mit zahlenmittleren Molekulargewichten von $M_n > 47.0 \text{ kDa}$ erhalten. Polymere mit niedrigeren zahlenmittleren Molekulargewichten ($M_n < 16.0 \text{ kDa}$), wie sie auch bei der Synthese von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** über die DArP erhalten wurden ($M_n < 12.2 \text{ kDa}$), zeigen eine deutlich geringere Aggregation. Die Intensität der Schulter um 700 nm ist hierbei nur gering ausgeprägt oder gar nicht vorhanden (vgl. Abbildung 35).

Um höhere Molekulargewichte und damit einhergehende Veränderung in den Absorptionsspektren für **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** zu untersuchen bzw. zu erzielen, wurden die beiden Copolymere über eine zweite Synthesestrategie in einer Direktarylierungs-Polykondensation hergestellt.

3.3.3 Synthesestrategie 2

Die Idee der zweiten Synthesestrategie zur Darstellung von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** besteht darin, die beiden unsubstituierten Quaterthiophen-Bausteine 3'',4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**ffQT_{OD}**) und 3,3''-Bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**QT_{OD}**) mit den entsprechenden BT-Bausteinen **BT-Br** und **ffBT-Br** über die Direktarylierung zu verknüpfen (Abbildung 37). In Anlehnung an die erste Strategie wurden für die Reaktionsbedingungen der Direktarylierungs-Polykondensation die weiterentwickelten Ansätze von den Arbeitsgruppen um *Ozawa*^[65] und *Fagnou*^[50] verwendet. Weiterführend wurden zwei sterisch anspruchsvolle Phosphin-Liganden nach *Leclerc*^[73] synthetisiert und für die DARp eingesetzt.

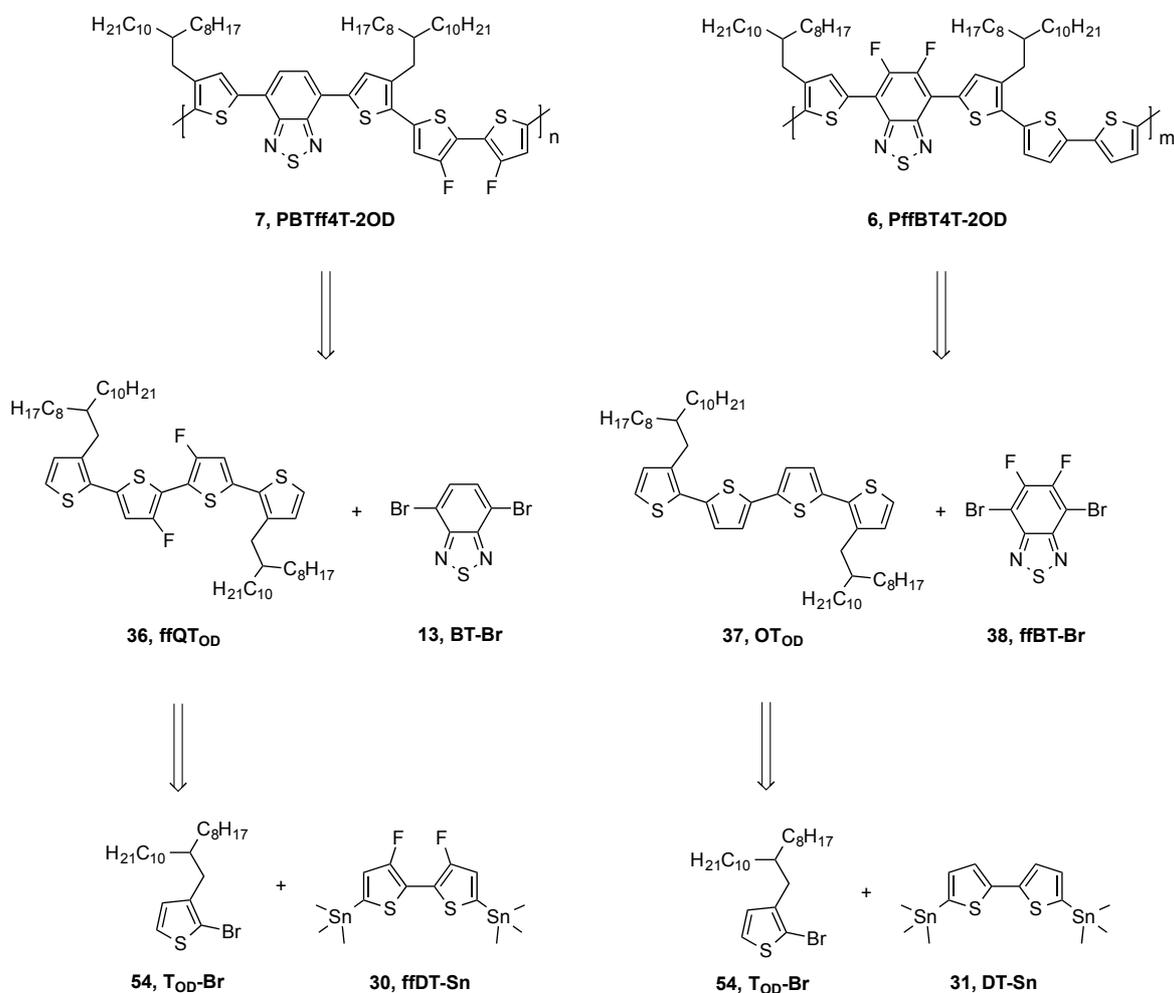


Abbildung 37: Retrosynthetische Überlegung zu den Copolymeren PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD (Synthesestrategie 2)

Die Synthese der Monomere **BT-Br**, **ffBT-Br**, **ffDT-Sn** und **DT-Sn** wurde bereits in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben, die Synthese des bromierten Thiophen-Bausteins 2-Brom-3-(2-octyldodecyl)thiophen (**T_{OD}-Br**) ist in Abbildung 38 dargestellt. Durch Umsetzung von 3-(2-Octyldodecyl)thiophen (**47**) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) wird **T_{OD}-Br** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 92 % erhalten.^[108]

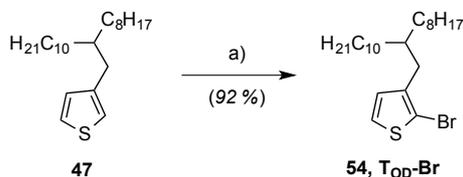


Abbildung 38: Syntheschema für T_{OD}-Br

a) NBS, Eisessig/CHCl₃, 0 °C auf RT, 2 h.

Für das Molekül-Kation ergab sich bei der massenspektrometrischen Untersuchung (GC-MS) ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 444$. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes zeigt nach erfolgreicher Bromierung im aromatischen Bereich zwei Dubletts ($\delta = 7.18$ und 6.77 ppm) für die verbleibenden aromatischen Protonen. Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum ist das Signal des Kohlenstoffatoms der C-Br-Bindung im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial (**47**, C-H, $\delta = 120.6$ ppm) hochfeldverschoben ($\delta = 109.6$ ppm).

3.3.3.1 Synthese der Quaterthiophen-basierten Monomere

Abbildung 39 zeigt das Syntheschema zur Herstellung der Quaterthiophen-Bausteine 3'',4'-Difluor-3,3'''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**ffQT_{OD}**) aus 2-Brom-3-(2-octyldodecyl)thiophen (**T_{OD}-Br**) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-3,3'-difluor-(2,2'-bithiophen) (**ffDT-Sn**) sowie 3,3'''-Bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**QT_{OD}**) aus **T_{OD}-Br** und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**DT-Sn**) jeweils über eine Standard Stille-Kupplung^[39] unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator.

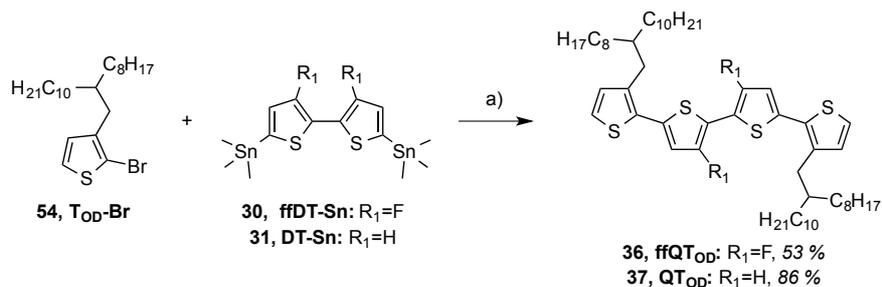


Abbildung 39: Syntheschema für ffQTOD und QTOD

a) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 135 °C, 12 h.

QTOD und ffQTOD konnten als gelbe Öle in einer Ausbeute von 86 % bzw. 53 % isoliert werden. Die massenspektrometrische Analyse (APCI) ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von m/z [M+H]⁺ = 927.5783 (ffQTOD) bzw. m/z [M+H]⁺ = 891.5984 (QTOD) für die Molekül-Kationen. Zur weiteren Charakterisierung wurden ¹H-NMR-Spektren in deuteriertem Tetrachlorethan aufgenommen (Abbildung 40).

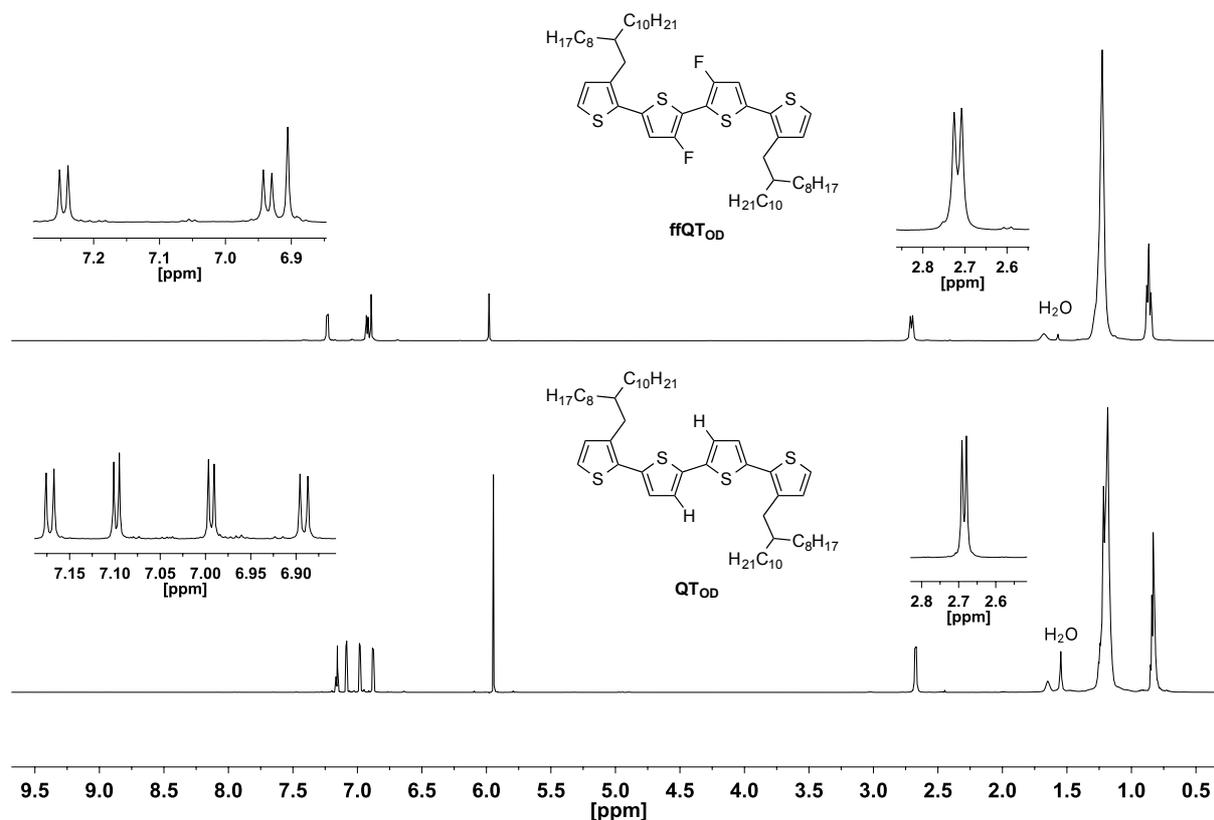


Abbildung 40: ¹H-NMR Spektren von ffQTOD (oben) und QTOD (unten) in C₂D₂Cl₄.

Die aromatischen Protonen bilden drei bzw. vier Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:1 für **ffQT_{OD}** bzw. 2:2:2:2 für das nicht-fluorierte **QT_{OD}** aus. Hierbei sind die Protonen der alkylierten Thiophen-Bausteine im **ffQT_{OD}** am weitesten ins Tieffeld verschoben ($\delta = 6.93$ und 7.25 ppm), während die Signale der Protonen in *ortho*-Position zum Fluor-Substituenten der Thiophen-Bausteine als Singulett bei 6.91 ppm zu finden sind. Für **QT_{OD}** werden für die Protonen der unsubstituierten Thiophen-Bausteine zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 6.99 und 7.10 ppm beobachtet. Für die verbleibenden beiden aromatischen Protonen werden bei 6.89 und 7.18 ppm ebenfalls zwei Dubletts erhalten. In beiden Verbindungen bilden die benzylichen Protonen der Alkylkette ein Dublett um 2.70 ppm und die Protonen der CH-Gruppen ein breites Singulett um 1.70 ppm aus. Die Signale der zugehörigen Kohlenstoffatome sind im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, im Vergleich zu den aliphatischen Kohlenstoffatomen der verzweigten Alkylkette ins Tieffeld verschoben ($\delta = 39.2, 39.2$ ppm). Im aliphatischen Bereich werden im ^1H -NMR-Spektrum unterhalb von 1.50 ppm und im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterhalb von 34.0 ppm die typischen Signale für die CH_2 - und CH_3 -Gruppen der verzweigten Alkylkette erhalten. Mit Hilfe des DEPT-Spektrums konnten für **ffQT_{OD}** und **QT_{OD}** jeweils die zu erwartenden vier Signale für die tertiären und vier Signale für die quaternären aromatischen Kohlenstoffatome beobachtet werden.

3.3.4 Synthese der Phosphin-Liganden

Leclerc^[73] und Mitarbeiter entwickelten 2017, wie in der Einleitung beschrieben, eine neue Generation von sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden. Diese sind eine Weiterentwicklung des kommerziell erhältlichen Tris(*o*-methoxyphenyl)phosphin-Liganden (**L_{Ref}**, Abbildung 41 links) und unterscheiden sich in ihren *o*-Substituenten an den Phenylringen. Von den entwickelten Phosphin-Liganden sollen nach den Arbeitsvorschriften von *Leclerc*^[73] zwei Liganden synthetisiert und bei der Direktarylierungs-Polykondensation eingesetzt werden. Die beiden ausgewählten Phosphin-Liganden Tris[2-(cyclopentyloxy)phenyl]phosphin (**L1**) und Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) gehören zu den sperrigen Liganden, bei denen eine Erhöhung der Selektivität beobachtet und sogar die Bildung von Homokupplungs-Defekten vollständig verhindert werden konnten. (Abbildung 41 mitte, rechts).

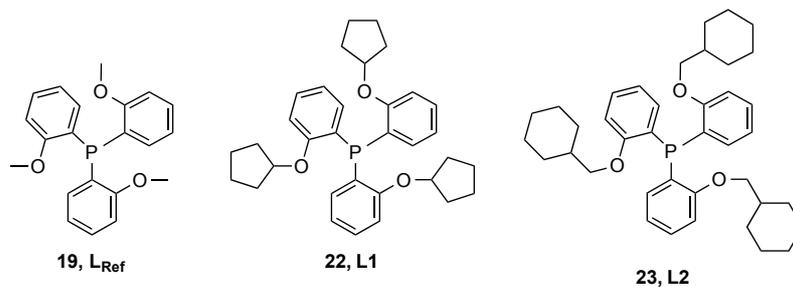


Abbildung 41: Strukturen des Referenzliganden (L_{Ref}, links) und der Phosphin-Liganden L1 (mitte) und L2 (rechts)

Die Synthese von Tris[2-(cyclopentyloxy)phenyl]phosphin (**L1**) verläuft in zwei Reaktionsschritten, ausgehend vom kommerziell erhältlichem 2-Bromphenol (**55**) (Abbildung 42). Dieses wird mit Kaliumcarbonat und Bromcyclopentan (**56**) in einer Williamson'schen-Veretherungsreaktion zu 1-Brom-2-(cyclohexylmethoxy)benzol (**57**) umgesetzt.^[71] Im nächsten Reaktionsschritt wird **57** zunächst mit *n*-Butyllithium und anschließend mit Phosphortrichlorid versetzt.^[73] Tris[2-(cyclopentyloxy)phenyl]phosphin (**L1**) wurde in Form eines farblosen Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 8 % (ausgehend von 2-Bromphenol) erhalten.

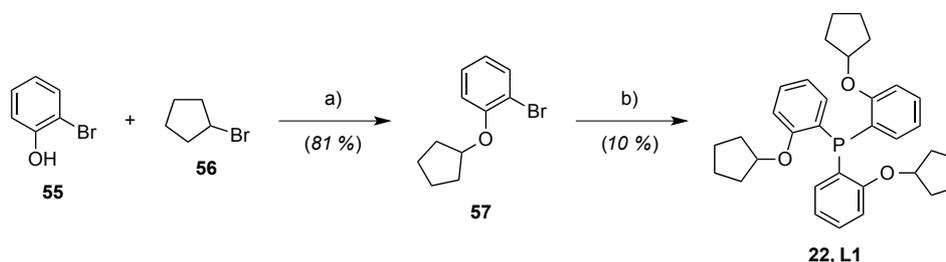


Abbildung 42: Syntheschema zur Darstellung von L1

a) K₂CO₃, ACN, RT auf 115 °C, 16 h; b) *n*-BuLi, DEE, PCl₃, THF, -40 °C auf RT, 16 h.

Für das Molekül-Kation ergab sich bei der massenspektrometrischen Untersuchung (GC-MS) ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 515$. Im ¹H-NMR-Spektrum wird durch die C₃-Symmetrie für die Protonen in *alpha*-Position zum Phosphoratom ein Multipllett im Bereich von 7.23-7.25 ppm gefunden. Die verbleibenden aromatischen Protonen bilden ein Multipllett mit einem Integral von 9H bei einer chemischen Verschiebung von 6.76-6.86 ppm aus. Für die Protonen der CH-Gruppe in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom wird ebenfalls ein Multipllett erhalten ($\delta = 4.68$ -4.71 ppm). Im aliphatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums werden für die übrigen Protonen des Cyclopentan-Rings drei Multipletts mit einem Integral von 6H beobachtet. Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum ist das Signal des aromatischen Kohlenstoffatoms der C-O-Bindung ($\delta = 160.1$ ppm) am weitesten im Tieffeld gelegen. Für

die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome werden im Bereich von 134.9-112.4 ppm insgesamt fünf Signale und für die verbleibenden aliphatischen Kohlenstoffatome unterhalb von 80.0 ppm drei Signale erhalten.

Die Synthese von Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) verläuft in Analogie zur Darstellung von Tris[2-(cyclopentylloxy)phenyl]phosphin (**L1**) (Abbildung 43). Ausgehend von 2-Bromphenol (**55**) wurde in einer Williamson'schen-Veretherungsreaktion mit Kaliumcarbonat und Bromcyclopentan (**58**) in 1-Brom-2-(cyclohexylmethoxy)benzol (**59**) überführt.^[71] Die Umsetzung mit *n*-Butyllithium und Phosphortrichlorid lieferte Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) in Form eines farblosen Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 10 % (ausgehend von 2-Bromphenol).^[73]

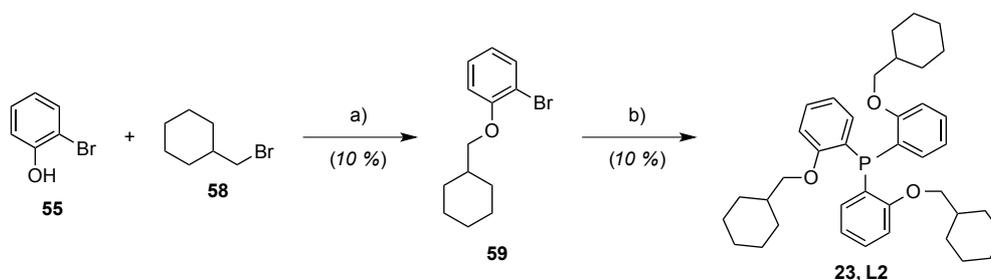


Abbildung 43: Syntheschema zur Darstellung von L2

a) K_2CO_3 , ACN, RT auf $115^\circ C$, 16 h; b) *n*-BuLi, DEE, PCl_3 , THF, $-40^\circ C$ auf RT, 16 h.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung (APCI) ergab sich ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M+H]^+ = 598.7946$ für das Molekül-Kation. Im Vergleich zu dem 1H -NMR-Spektrum von Tris[2-(cyclopentylloxy)phenyl]phosphin (**L1**) wird für Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) für die Protonen der CH-Gruppe in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom ein Dublett ($\delta = 3.63$ ppm) erhalten. Im aliphatischen Bereich des 1H -NMR-Spektrums werden für die Protonen der Cyclohexan-Ringe drei Multipletts und im $^{13}C\{H\}$ -NMR-Spektrum für die Kohlenstoffatome der CH_2 -Gruppen und der verbleibenden aliphatischen Kohlenstoffatome unterhalb von 74.0 ppm insgesamt fünf Signale beobachtet.

3.3.5 Synthese der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

Abbildung 44 zeigt das allgemeine Syntheschema zu Synthesestrategie 2 zur Darstellung der beiden Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** durch Direktarylierungs-Polykondensation.

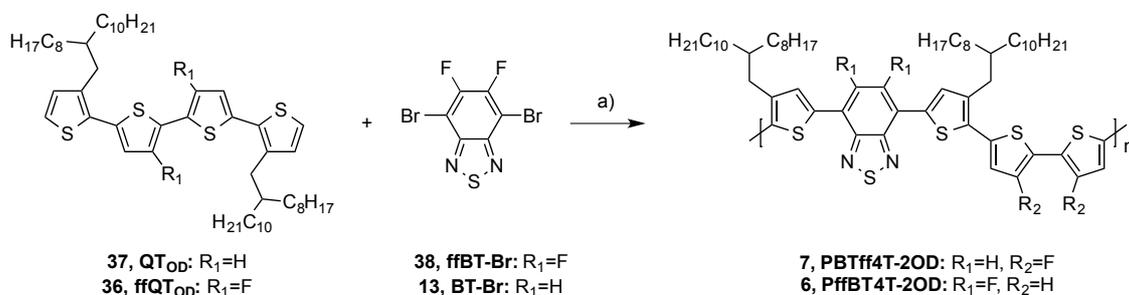


Abbildung 44: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung der Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD durch DARp (Synthesestrategie 2)

a) Pd-Kat., Base, Phosphin-Ligand, PivOH, LM, 120 °C.

Bei der Polykondensationsreaktion wurden die beiden unsubstituierten Monomere **QT_{OD}** und **ffQT_{OD}** mit den entsprechenden BT-basierten Comonomeren **BT-Br** bzw. **ffBT-Br** bei verschiedenen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht. Hierbei wurden zunächst die Reaktionsparameter für die Direktarylierungs-Polykondensation aus Synthesestrategie 1 wiederholt (vgl. Tabelle 4). Nach wässriger Aufarbeitung und Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion konnten jedoch für **PBTff4T-2OD** (vgl. Tabelle 7) und **PffBT4T-2OD** (vgl. Tabelle 8) im Mittel nur Trimere mit niedrigen Molekulargewichten ($M_n \geq 3.5$ kDa) isoliert werden. In weiteren Ansätzen wurden $Pd(OAc)_2$ oder der Hermann-Beller-Katalysator verwendet, K_2CO_3 oder Cs_2CO_3 als Base zugesetzt und die Monomere in unterschiedlichen polaren Lösemitteln bei 120 °C umgesetzt (Tabelle 7 und Tabelle 8). Die Zugabe von kommerziell erhältlichem $P(o-MeOPh)_3$, PivOH oder neuartigen Liganden (nach *Leclerc*^[73]: **L1**, **L2**, vgl. Abbildung 16) wurde hierbei systematisch variiert.

Tabelle 7 fasst die Reaktionsbedingungen der DARp zur Darstellung des Copolymers **PBTff4T-2OD** zusammen. Die Reaktionsbedingungen der Ansätze A1-A3 folgen den Experimenten der Direktarylierungs-Polykondensation von **PCPDTBT**^[59] (Struktur vgl. Abbildung 15, Kapitel 1.2.3).

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen zur Darstellung des Copolymers PBTff4T-2OD

Ansatz	Katalysator	Ligand/Additiv	Base	LM	Zeit [h]	Ausbeute [%]
DARp Strategie 1	PdCl ₂ (MeCN) ₂	P(<i>o</i> -MeOPh) ₃	K ₂ CO ₃	DMAc/CB	13	3 ^a
A0	PdCl ₂ (MeCN) ₂	P(<i>o</i> -MeOPh) ₃	K ₂ CO ₃	DMAc/CB	13	15 ^b
A1	Pd(OAc) ₂	-	K ₂ CO ₃	Toluol	72	0
A2	Pd(OAc) ₂	P(<i>o</i> -MeOPh) ₃	K ₂ CO ₃	Toluol	24	0
A3	Hermann-Beller-Kat.	P(<i>o</i> -MeOPh) ₃	K ₂ CO ₃	Toluol	24	0
A4	Pd(OAc) ₂	P(<i>o</i> -MeOPh) ₃	K ₂ CO ₃	DMAc/CB	72	18 ^a
A5	Pd(OAc) ₂	L1 , PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluol	72	14 ^a
A6	Pd(OAc) ₂	L2 , PivOH	Cs ₂ CO ₃	Toluol	48	18 ^a

^aAusbeute bezieht sich auf die Menge der höhermolekularen Chloroform-Fraktion, ^b Ausbeute bezieht sich auf die Menge der Ethylacetat-Fraktion

Unter Phosphin-freien Bedingungen mit Pd(OAc)₂ als Katalysator und K₂CO₃ als Base in Toluol (Ansatz A1) konnten nach 72 h Reaktionszeit nur die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen werden. Der Zusatz von P(*o*-MeOPh)₃ als Ligand wurde in Ansatz A2 untersucht, resultierte jedoch nur in der Bildung von niedermolekularen Oligomeren (M_n < 10.0 kDa). Auch unter Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Hermann-Beller-Katalysators (Ansatz A3) konnte nur die Bildung von Oligomeren (M_n < 10.0 kDa) beobachtet werden. Bei der Verwendung eines Gemisches aus DMAc/CB (Verhältnis 1:1) konnte **PBTff4T-2OD** in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 18 % (Chloroform-Fraktion) mit einem deutlich höheren Molekulargewicht (M_n > 23.1 kDa, vgl. Kapitel 3.4.1) erhalten werden (Ansatz A4). Mit den von *Leclerc*^[73] entwickelten Liganden **L1** und **L2** (vgl. Kapitel 3.3.4) wurde in den Ansätzen A5 und A6 in Anwesenheit von Pd(OAc)₂ als Katalysator, Cs₂CO₃ als Base und PivOH als Additiv in Toluol **PBTff4T-2OD** in einer Ausbeute von 14 % (Ansatz A5) bzw. 18 % (Ansatz A6) erhalten (M_n ≈ 20 kDa, vgl. Kap. 3.4.1).

Im Vergleich zur Synthesestrategie 1 (vgl. auch Tabelle 7) konnte das Copolymer **PBTff4T-2OD** über die Synthesestrategie 2 der DARp somit mit deutlich verbesserten Ausbeuten und zahlenmittleren Molekulargewichten erhalten werden. Die Zugabe von

kommerziell erhältlichem $P(o\text{-MeOPh})_3$, PivOH oder neuartigen Liganden (nach *Leclerc*^[73]: **L1**, **L2**) ist bei der DArP entscheidend.

Abgeleitet aus den Ergebnissen zur Darstellung von **PBTff4T-2OD** wurden bei der Synthese von **PffBT4T-2OD** neben den Reaktionsparameter der Synthesestrategie 1 (vgl. Tabelle 4) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Katalysator in Kombination mit den *Leclerc*^[73] Phosphin-Liganden (**L1**, **L2**) verwendet. Tabelle 8 fasst die Ergebnisse der Polykondensationsreaktionen für **PffBT4T-2OD** zusammen.

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen zur Darstellung des Copolymers PffBT4T-2OD

Ansatz	Katalysator	Ligand/Additiv	Base	LM	Zeit [h]	Ausbeute [%]
DArP Strategie 1	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	$P(o\text{-MeOPh})_3$	K_2CO_3	DMAc	24	5 ^a
B0	$\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$	$P(o\text{-MeOPh})_3$	K_2CO_3	DMAc	24	12 ^b
B1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	L1 , PivOH	Cs_2CO_3	Toluol	16	25 ^a
B2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	L2 , PivOH	Cs_2CO_3	Toluol	16	37 ^a

^aAusbeute bezieht sich auf die Menge der höhermolekularen Chloroform-Fraktion, ^bAusbeute bezieht sich auf die Menge der Ethylacetat-Fraktion

Wie bereits oben beschrieben, konnten unter Anwendung von $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ als Katalysator und $P(o\text{-MeOPh})_3$ nur Trimere mit niedrigen Molekulargewichten ($M_n \geq 3.5$ kDa, Ethylacetat-Fraktion) isoliert werden (Ansatz B0). Bei der Verwendung von **L1** (Ansatz B1) wurde **PffBT4T-2OD** in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 25 % (Chloroform-Fraktion) erhalten. Unter Anwendung von **L2** (Ansatz B2) konnte das Copolymer in einer Ausbeute von 37 % (Chloroform-Fraktion) gewonnen werden. Das Molekulargewicht der höhermolekularen Chloroform-Fractionen konnte ebenfalls im Vergleich zur Synthesestrategie 1 ($M_n = 9.7$ kDa, vgl. Kap. 3.4.2) für **PffBT4T-2OD** verdoppelt werden ($M_n = 18.0$ kDa, vgl. Kap. 3.4.2) und die Ausbeuten um mehr als das 5-fache gesteigert werden (vgl. Tabelle 8).

3.4 Charakterisierung und Vergleich der Copolymere durch Stille-Kupplung und Direktarylierungs-Polykondensation

Abbildung 45 zeigt die in dieser Arbeit synthetisierten Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD**. Die Darstellung erfolgte über die klassische Stille-Kreuzkupplung (vgl. Kapitel 3.2.3) und die moderne Synthesemethode der Direktarylierungs-Polykondensation (vgl. Kapitel 3.3.5).

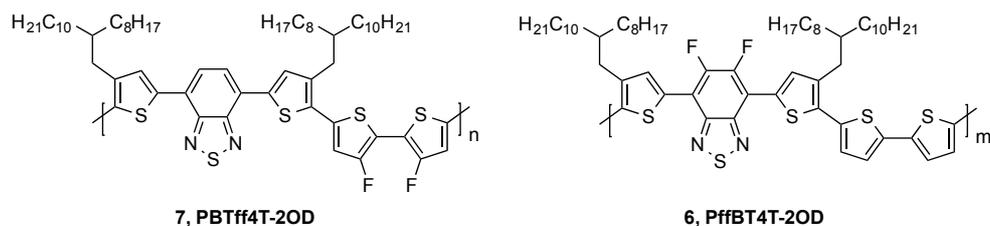


Abbildung 45: Strukturen der Copolymere Polymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD

Im Folgenden werden über die beiden Synthesemethoden dargestellten Copolymere in Hinblick auf die Molekulargewichte, strukturellen Fehlverknüpfungen und optischen sowie elektronischen Eigenschaften miteinander verglichen.

3.4.1 Charakterisierung und Vergleich der durch Stille-Kupplung und DArP hergestellten PBTff4T-2OD-Copolymere

Tabelle 9 fasst die Molekulargewichte (M_n und M_w) und Polydispersitätsindizes (PDIs) der einzelnen Reaktionsansätze (vgl. Tabelle 7) der Chloroform-Fractionen für **PBTff4T-2OD** zusammen.

Tabelle 9: Molekulargewichte M_n und M_w (ermittelt über HT-GPC mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent bei 160 °C) und PDIs für die Ansätze zur Herstellung von PBTff4T-2OD (jeweils Chloroform-Fraktion)

Ansatz	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI [M_w/M_n]
DArP Strategie 1	12.2	31.4	2.6
Stille	25.0	37.5	1.5
DArP-A4 Strategie 2	23.1	46.2	2.0
DArP-A5 Strategie 2	21.1	48.5	2.3
DArP-A6 Strategie 2	19.4	50.4	2.6

Für **PBTff4T-2OD** werden sowohl für den Ansatz der klassischen Stille-Kupplung als auch für die DArP-Ansätze nach Synthesestrategie 2 (A4-A6) hochmolekulare Materialien mit vergleichbaren zahlenmittleren Molekulargewichten erhalten ($M_n = 19-25$ kDa). Die Molekulargewichtsverteilung hingegen ist bei den DArP-Ansätzen mit einem $PDI \geq 2.2$ (Stille: $PDI = 1.5$) durch die hohen gewichtsmittleren Molekulargewichte $M_w = 46-50$ kDa (Stille: $M_w = 37.5$ kDa) breiter. Im Vergleich zur Synthesestrategie 1 ($M_n = 12.2$ kDa) konnten für **PBTff4T-2OD** somit höhere Molekularmassen erreicht werden.

Zur weiteren Charakterisierung und zum Vergleich wurden die Absorptionsspektren der Polymermaterialien in *o*-DCB und im Film aufgenommen. Die Werte der Absorptionsmaxima der Polykondensationsansätze von **PBTff4T-2OD** (jeweils Chloroform-Fractionen) sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Absorptionsmaxima ($\lambda_{max. Abs.}$) für die Chloroform-Fractionen von PBTff4T-2OD in *o*-DCB und im Film

Ansatz	$\lambda_{max. Abs.}$ [nm] in <i>o</i> -DCB (Schulter)	$\lambda_{max. Abs.}$ [nm] im Film (Schulter)
Stille	407, 558, (705)	451, 624, (679)
DArP Strategie 1	405, 510	431, 531, (685)
DArP-A4 (Strategie 2)	404, 528	431, 569
DArP-A5 (Strategie 2)	400, 541	421, 578, (700)
DArP-A6 (Strategie 2)	407, 558, (707)	443, 629, (690)

Abbildung 46 zeigt die normierten Absorptionsspektren des Stille-Polymers und der DArP-Polymere aus Synthesestrategie 1 und Synthesestrategie 2 (Ansatz A6) in Lösung (in *o*-DCB, durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie).

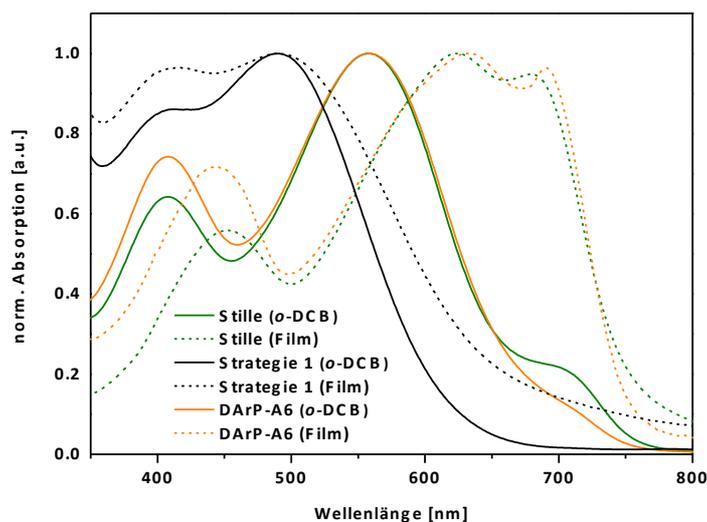


Abbildung 46: Normierte Absorptionsspektren des Stille-Polymers und der DARP-Polymere (Synthesestrategie 1, DARP-A6) in *o*-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie)

Für das über Synthesestrategie 1 hergestellte DARP-Copolymer ist zu erkennen, dass das absolute Absorptionsmaximum in *o*-Dichlorbenzol (schwarze durchgezogene Linie) bei 510 nm und im Film (schwarze gestrichelte Linie) bei 531 nm zu finden ist. Im Film-Spektrum sind die Banden stark verbreitert und die Intensität des lokalen Maximums bei 405 nm erhöht. Der Vergleich der Spektren der Copolymere nach Stille (durchgezogene grüne Linie) und durch DARP aus Synthesestrategie 2 (Ansatz A6, orange durchgezogene Linie) zeigt in Lösung eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zu Synthesestrategie 1 sowie eine identische Lage der absoluten Maxima bei 558 nm für das Stille- und DARP-Polymer aus Synthesestrategie 2 (Ansatz A6). Insgesamt können in den Absorptionsspektren in Lösung somit nur geringe Unterschiede für das Stille- und DARP-Polymer aus Synthesestrategie 2 (Ansatz A6) verzeichnet werden. Nur die Schulter um 700 nm weist für das Stille-Polymer (durchgezogene grüne Linie) eine deutlich größere Intensität auf. Bei dem Übergang um 400 nm werden im Vergleich zu dem über Synthesestrategie 1 (durchgezogene schwarze Linie) synthetisierten DARP-Copolymer geringere Intensitäten erhalten.

Für die Messungen im Film zeigt sich im Gegensatz zu dem Absorptionsspektrum des Polymers nach Synthesestrategie 1 eine starke bathochrome Verschiebung des absoluten Maximums zu 629 nm für das DARP-Polymer nach Synthesestrategie 2 (Ansatz A6, orange gestrichelte Linie) bzw. 624 nm für das Stille-Polymer (grüne gestrichelte Linie). Die Intensität der Schulter um 700 nm nimmt für das Stille- und DARP-Polymer aus Synthesestrategie 2 (Ansatz A6) deutlich zu.

Die Absorptions-Eigenschaften der nach Stille bzw. über DArP aus Synthesestrategie 2 (Ansatz A6) synthetisierten Copolymere spiegeln die Ergebnisse in der Literatur von *Liu et al.*^[33] wieder. Die Arbeitsgruppe beschreibt für das von ihnen hergestellte identische Copolymer in Lösung (*o*-DCB) ein charakteristisches langwelliges Absorptionsmaximum bei 620 nm und eine Schulter bei 700 nm mit hoher Intensität. Die Schulter weist auf eine starke Aggregation der Polymerketten hin und ist ein entscheidendes strukturelles Merkmal für die Copolymere mit verzweigten Alkylgruppen (2OD) in 2-Position der Quaterthiophen-Einheiten (4T-2OD). Diese ermöglichen während des filmbildenden Prozesses die Ausbildung einer sehr guten Morphologie mit hochkristallinen und dennoch kleinen Polymerdomänen. Im Vergleich zu den oben abgebildeten Absorptionsspektren (vgl. Abbildung 46) für die über Stille- bzw. DArP (Synthesestrategie 2, Ansatz A6) dargestellten Copolymere ist die Aggregation in **PBTff4T-2OD** von *Liu et al.*^[33] jedoch deutlich stärker ausgeprägt.

Durch die beschriebenen Unterschiede in den Absorptionsspektren und im Aggregationsverhalten (vgl. Abbildung 46 und Kapitel 3.3.2) liegt die Vermutung nahe, dass ein möglicher Grund dafür im Molekulargewicht, d.h. der Anzahl der Wiederholungsheiten im Polymer liegen könnte. Das DArP-Polymer, hergestellt über Synthesestrategie 1, weist ein niedrigeres zahlenmittleres Molekulargewicht ($M_n = 12.2$ kDa) auf als das DArP-Polymer nach Synthesestrategie 2 (Ansatz A6, $M_n = 19.4$ kDa) bzw. das Stille-Polymer ($M_n = 25.0$ kDa) (vgl. Tabelle 9). Um den Zusammenhang weiter zu diskutieren, wurden die Molekulargewichte der einzelnen Extraktions-Fractionen des DArP-Ansatzes A6 (Synthesestrategie 2) von **PBTff4T-2OD** analysiert.

In Tabelle 11 sind die Molekulargewichte und Absorptionsmaxima der einzelnen Fractionen des Copolymers dargestellt.

Tabelle 11: Molekulargewichte M_n und M_w und Absorptionsmaxima ($\lambda_{max. Abs.}$) in *o*-DCB und im Film der einzelnen Fractionen von **PBTff4T-2OD (Ansatz DArP-A6)**

Fraktion	M_n [kDa]	M_w [kDa]	$\lambda_{max. Abs.}$ [nm] <i>o</i> -DCB (Schulter)	$\lambda_{max. Abs.}$ [nm] im Film (Schulter)
<i>n</i> -Hexan	4.7 ^a	6.6	404, 546	432, 584
Dichlormethan	6.5 ^a	8.6	404, 546	438, 613, (680)
Chloroform	19.4 ^b	50.4	407, 558, (707)	443, 629, (690)

^a Bestimmt über GPC mit Chloroform als Eluent, ^b Bestimmt über HT-GPC mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent bei 160 °C

Die niedrigsten zahlenmittleren Molekulargewichte werden erwartungsgemäß für die *n*-Hexan-Fraktion ($M_n = 4.7$ kDa) und die höchsten zahlenmittleren Molekulargewichte für die Chloroform-Fraktion (M_n von 19.4 kDa) von **PBTff4T-2OD** erhalten.

Die Lösungs- (durchgezogene Linie) und Filmabsorptionsspektren (gestrichelte Linie) der drei Fraktionen sind in Abbildung 47 dargestellt. Für die niedermolekularen Fraktionen (*n*-Hexan- und Dichlormethan-Fraktion) werden in Lösung (schwarze und rote durchgezogene Linie) jeweils ein absolutes Maximum bei 546 nm (*o*-DCB) beobachtet. Mit Zunahme der Molekulargewichte und damit einhergehenden Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems zeigt sich neben der bathochromen Verschiebung des absoluten Maximums (12 nm) die Ausbildung einer Schulter bei 707 nm für das Copolymer der Chloroform-Fraktion (orange durchgezogene Linie). Für die Messungen im Film (gestrichelte Linie) wird ein ähnlicher Trend beobachtet. Mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems der Polymerketten verschiebt sich das langwelligste absolute Absorptionsmaximum bathochrom von 584 nm (*n*-Hexan-Fraktion, schwarze gestrichelte Linie) zu 629 nm (Chloroform-Fraktion, orange gestrichelte Linie). Die Ausbildung der energetisch niedrigen Absorptionsschulter wird vom Copolymer der *n*-Hexan-Fraktion bis hin zur Chloroform-Fraktion deutlich ausgeprägter und gewinnt an Intensität.

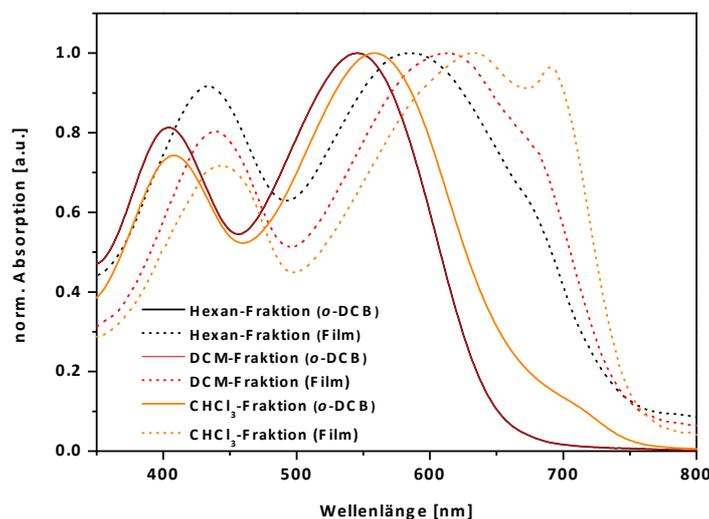


Abbildung 47: Normierte Absorptionsspektren der einzelnen Fraktionen von **PBTff4T-2OD** durch **DArP** in *o*-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie)

Es kann somit gezeigt werden, dass für die beschriebenen Ergebnisse in Hinblick auf die Absorptions-Eigenschaften des Copolymers **PBTff4T-2OD** ein Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten und dem Aggregationsverhalten besteht. Bei einer bestimmten Anzahl

an Wiederholungseinheiten (bezogen auf M_n) im Polymer wird das Aggregationsverhalten der Polymerketten begünstigt.

Abbildung 48 zeigt die normierten Absorptionsspektren der DArP-Polymere von Ansatz A4-A6 (Strategie 2) in Lösung (*o*-DCB, durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie).

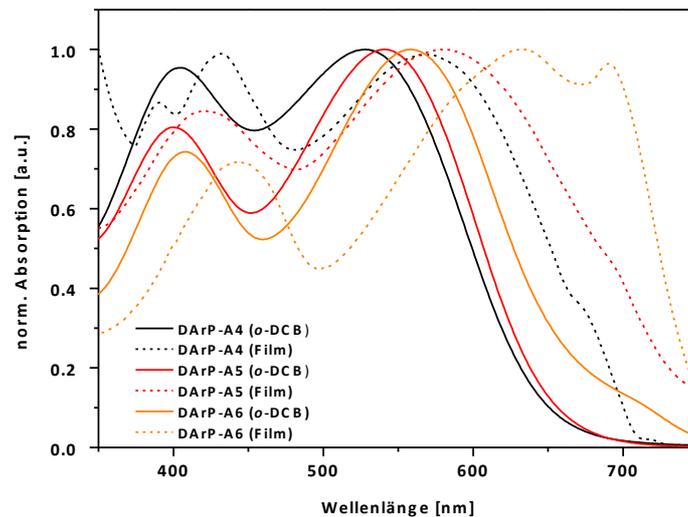


Abbildung 48: Normierte Absorptionsspektren der DArP-Polymere von Ansatz A4, Ansatz A5 und Ansatz A6 in *o*-DCB (gestrichelte Linie) und im Film (durchgezogene Linie)

Die Lösungsspektren für **PBTff4T-2OD** weisen eine ähnliche Form auf und zeigen im Bereich von 510 bis 541 nm jeweils ein absolutes Absorptionsmaximum für die DArP-Copolymere (Ansätze A4-A6). Die lokalen Maxima um 400 nm zeigen eine nahezu identische Form und Lage, wobei die Intensitäten der Banden stark variieren. Für das DArP-Polymer von Ansatz A6 (orange durchgezogene Linie) wird zusätzlich eine Schulter um 700 nm beobachtet. Im Vergleich zu den Lösungsspektren sind die Filmspektren bathochrom verschoben und weisen deutliche Unterschiede auf. Für das DArP-Polymer von Ansatz A4 (schwarze gestrichelte Linie) wird ein lokales Maximum bei 370 nm und ein starker Anstieg der Intensität um 350 nm verzeichnet. Das absolute Maximum für das DArP-Polymer von Ansatz A6 (orange gestrichelte Linie) ist am weitesten bathochrom verschoben und zeigt eine Schulter um 700 nm. Diese ist im Vergleich zu den anderen Filmspektren von **PBTff4T-2OD** am deutlichsten ausgeprägt und weist die höchste Intensität auf.

Eine mögliche Erklärung für die beschriebenen Unterschiede in Hinblick auf die optischen Eigenschaften der drei DArP-Ansätze könnte, wie oben bereits beschrieben, ein Unterschied in den Molekulargewichten sein. Der Vergleich der zahlenmittleren Molekulargewichte zeigt

jedoch, dass ähnliche Molekulargewichte (DArP-A4: $M_n = 23.1$ kDa, DArP-A5: $M_n = 21.1$ kDa und DArP-A6: $M_n = 19.4$ kDa, vgl. Tabelle 9) erhalten wurden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass neben den Molekulargewichten ein weiterer Parameter Einfluss auf den Zusammenhang zwischen dem Absorptionsverhalten und dem Aggregationsverhalten nimmt.

Aus diesem Grund wurden zur weiteren Charakterisierung des Copolymers **PBTff4T-2OD** NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 49 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (aromatischer Bereich, gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 80°C) der über die Stille-Kreuzkupplung und DArP synthetisierten Copolymere (Ansatz A4, A5 und A6).

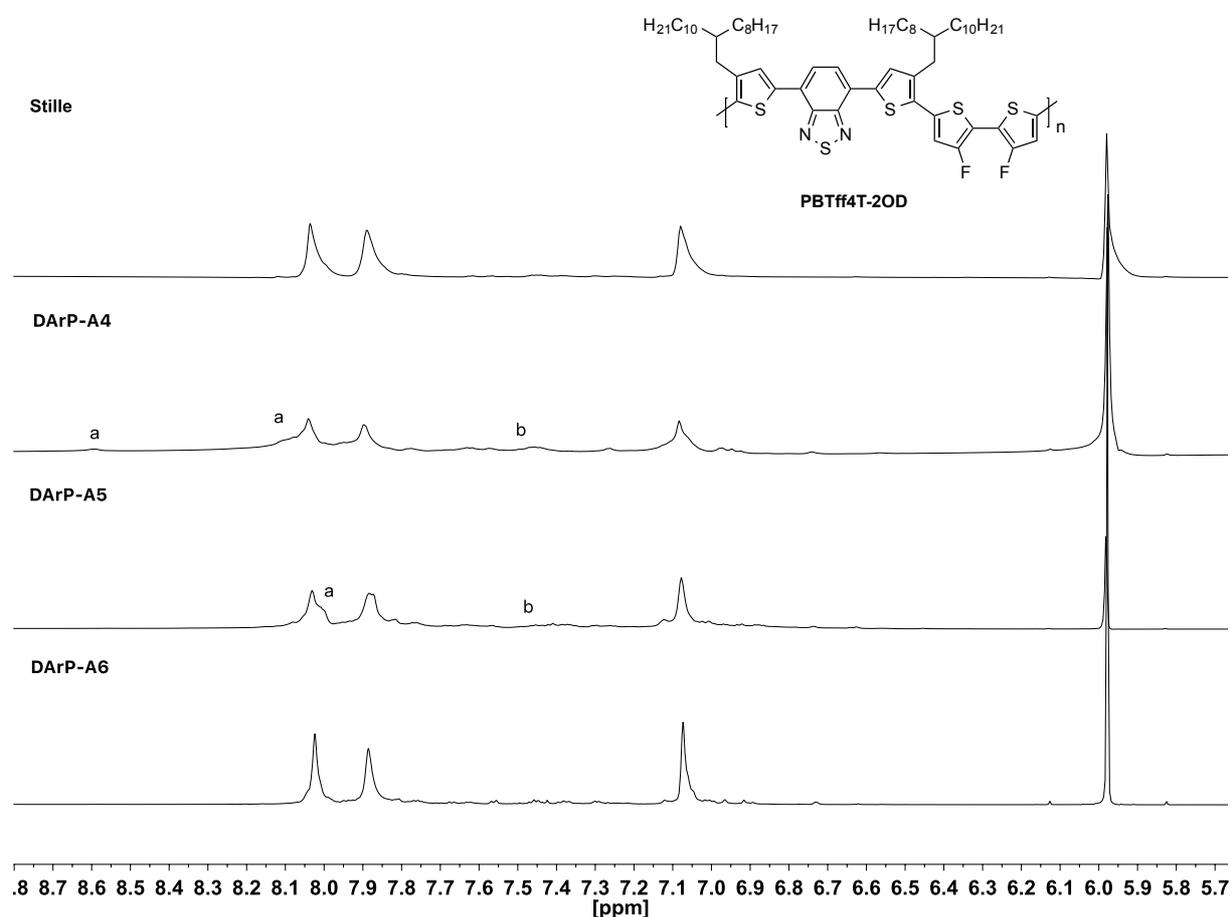


Abbildung 49: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PBTff4T-2OD** über Stille, DArP-A4, DArP-A5 und DArP-A6 (von oben nach unten) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen bei 80°C

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Stille-Polymers (oben) können die drei Signale der aromatischen Protonen in einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1 beobachtet werden, wobei das Signal bei 8.01 ppm den Benzothiadiazol-Protonen zugeordnet wird. Die Signale der Protonen der

Alkylthiophene ($\delta = 7.87$ ppm) und des fluorierten Dithiophens ($\delta = 7.06$ ppm) sind im Vergleich hochfeldverschoben.

Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere **PBTff4T-2OD**, die über eine Direktarylierungs-Polykondensation (Ansatz DArP-A4) synthetisiert wurden, zeigt zu dem Stille-Polymer im aromatischen Bereich das Auftreten von zusätzlichen Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 8.1 und 8.6 ppm (a) sowie im Bereich von 7.2-7.8 ppm (b). Die zusätzlichen Signale deuten auf die Anwesenheit struktureller Defekte in der Polymerkette hin, wobei die Signale bei über 8.0 ppm auf die Homokupplung der 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol-Einheiten^[59] und die Signale im Bereich von 7.2-7.8 ppm auf die Homokupplung der Quaterthiophen-Einheiten zurückgeführt werden können.^[109] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des DArP-Polymers, das unter Verwendung des Phosphin-Liganden **L1** (Ansatz DArP-A5) synthetisiert wurde, zeigt ebenfalls eine Verbreiterung bzw. zusätzliche Signale in diesem Bereich ($\delta = 7.2-7.7, 8.0$ ppm). Durch den Einsatz von **L2** (Ansatz DArP-A6) hingegen werden nahezu keine zusätzlichen NMR-Signale beobachtet, sodass das Auftreten von Homokupplungsdefekten hier ausgeschlossen werden kann.

Es kann somit zusammenfassend gesagt werden, dass unter Berücksichtigung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen das Aggregationsverhalten auch sehr empfindlich auf die Anwesenheit von strukturellen Defekten, hauptsächlich Homokupplungs-Defekte, reagiert (vgl. Abbildung 48, DArP-A4). Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen der Direktarylierungs-Polykondensation hinsichtlich der Verringerung der strukturellen Defekte (vgl. Abbildung 48, DArP Ansatz A6) erhöht den Grad der Prä-Organisation der Polymere mit der damit einhergehenden stärkeren Aggregation der Polymerketten bei vergleichbaren Molekulargewichten in Lösung. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Copolymers **PBTff4T-2OD** zeigten in Hinblick auf die Absorptions-Eigenschaften zudem einen Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten und dem Aggregationsverhalten. Bei einer Anzahl von ca. 17 Wiederholungseinheiten (bezogen auf M_n , DArP-A6: $M_n = 19.4$ kDa) im Copolymer ist das Aggregationsverhalten deutlich ausgeprägter als bei Polymeren mit kleineren Molekulargewichten ($M_n < 10$ kDa). Das optimierte, über die DArP (Synthesestrategie 2, Ansatz A6) synthetisierte Copolymer zeigt Absorptions-Eigenschaften, die vergleichbar mit dem Referenzmaterial, sind das über die klassische Stille-Kreuzkupplung synthetisiert wurde (vgl. Abbildung 46). Die Absorptionsspektren zeigen sehr ähnliche absolute Absorptionsmaxima in Lösung (*o*-DCB) bei 558 nm, sowie im Film bathochrom verschobene und verbreiterte Banden mit einem Maximum um 630 nm. Sowohl in Lösung als

auch im Film werden stark ausgeprägte Absorptionsschultern um 700 nm beobachtet, die jedoch im Vergleich zu dem in der Literatur beschriebenen Copolymer **PBTff4T-2OD** von *Liu et al.*^[33] eine geringere Intensität aufweisen.

3.4.2 Vergleich und Charakterisierung PffBT4T-2OD durch Stille-Kupplung und Direktarylierungs-Polykondensation

Tabelle 12 fasst die Molekulargewichte (M_n und M_w) und Polydispersitätsindizes (Chloroform-Fractionen) für die einzelnen Reaktionsansätze (vgl. Kapitel 3.3.5) für **PffBT4T-2OD** zusammen.

Tabelle 12: Molekulargewichte M_n und M_w (ermittelt über HT-GPC mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent bei 160 °C) und PDIs der Chloroform-Fractionen für die Ansätze von PBTff4T-2OD

Ansatz	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI [M_w/M_n]
DArP Strategie 1	9.7	17.2	1.8
Stille	29.8	44.7	1.5
DArP-B1 (Strategie 2)	17.7	26.6	1.5
DArP-B2 (Strategie 2)	21.1	29.5	1.4

Für **PffBT4T-2OD** werden für das Stille-Polymer die höchsten zahlenmittlere (29.8 kDa) und gewichtsmittlere Molekulargewichte (44.7 kDa) erhalten, was einer Anzahl von 28 Wiederholungseinheiten (bezogen auf M_n) entspricht. Für die DArP-Polymere (Synthesestrategie 2, Ansatz B1 und B2) werden zahlenmittlere Molekulargewichte von < 22.0 kDa ermittelt. Im Vergleich zu dem über die DArP hergestelltem Polymer über die Synthesestrategie 1 können jedoch deutlich höhere Molekulargewichte erzielt werden ($M_n = 9.7$ kDa). Alle Copolymere zeigen enge Molekulargewichtsverteilungen mit PDIs ≤ 1.8 .

Zur weiteren Charakterisierung des Copolymers **PffBT4T-2OD** wurden ebenfalls NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 50 sind die ^1H -NMR-Spektren (aromatischer Bereich, gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 80 °C) der Copolymere, die über die Stille-Kreuzkupplung bzw. die DArP (Synthesestrategie 2, Ansatz B1 und B2) hergestellt wurden, abgebildet.

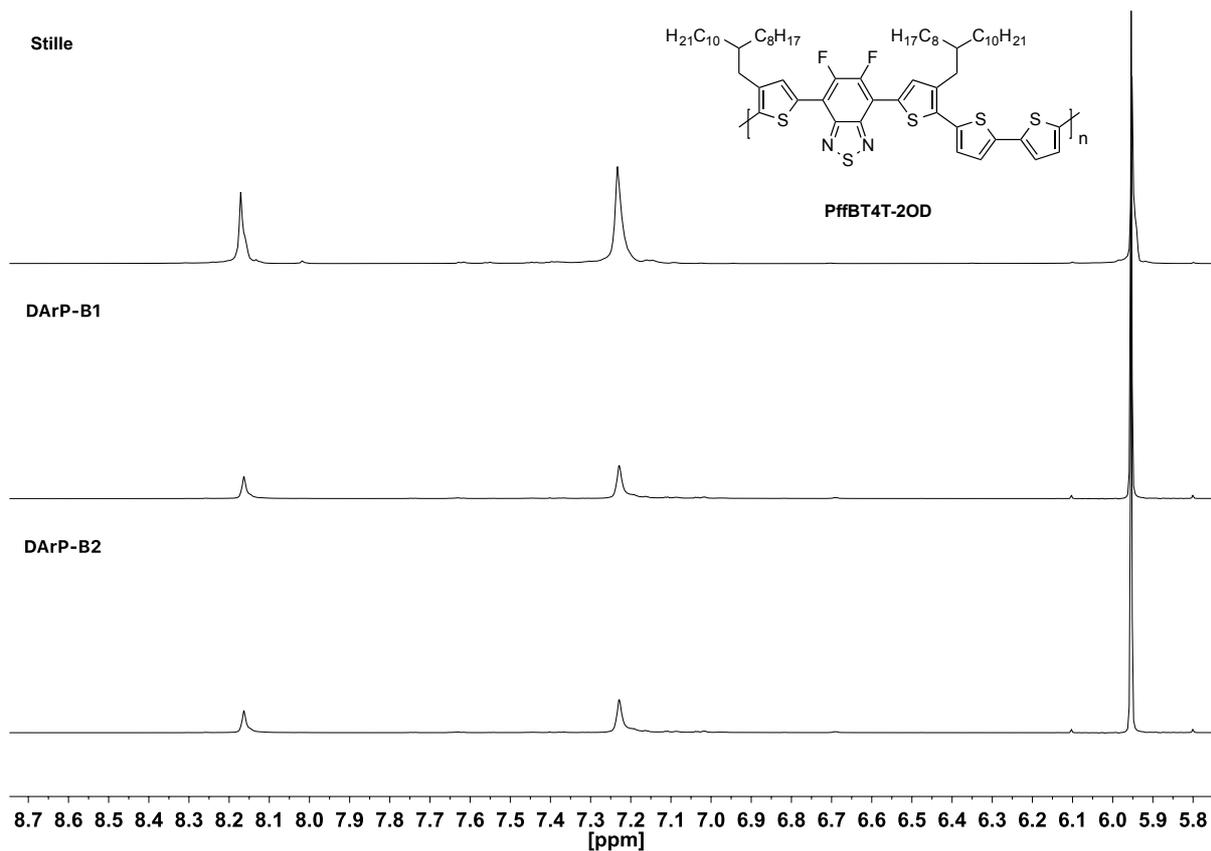


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PffBT4T-2OD** über *Stille* (oben), *DARp-B1* (mitte) und *DARp-B2* (unten) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Am weitesten im Tieffeld gelegen sind die Signale der aromatischen Protonen, die in einem Intensitätsverhältnis von 1:2 auftreten, wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 8.18 ppm den aromatischen Protonen der alkylierten Thiophen-Einheit zugeordnet werden kann. Im Vergleich dazu ist weiter im Hochfeld um 7.20 ppm das Signal der Protonen der Bithiophen-Einheit zu finden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der zwei über die *DARp* Synthesestrategie 2 (Ansatz B1 und B2) synthetisierten Ansätze zeigen keine zusätzlichen Signale für Homokupplungs-Defekte und sind nahezu identisch mit dem Spektrum des *Stille*-Polymers (Abbildung 50 mitte, unten).

Für die Untersuchung und den Vergleich der Absorptions-Eigenschaften wurden Spektren in Lösung (*o*-DCB) und im Film aufgenommen. Die Werte der normierten Absorptionsmaxima von **PffBT4T-2OD**, das über die *Stille*-Kreuzkupplung bzw. eine *DARp* hergestellt wurden sind in Tabelle 13 zusammengefasst (Betrachtung der hochmolekularen Chloroform-Fractionen).

Tabelle 13: Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max. Abs.}}$) für die Chloroform-Fractionen von PffBT4T-2OD in Lösung (in *o*-DCB) und im Film

Ansatz	$\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] in <i>o</i> -DCB (Schulter)	$\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] im Film (Schulter)
DArP (Strategie 1)	406, 491	406, 491, (675)
Stille	455, 623, (688)	453, 630, (690)
DArP-B1 (Strategie 2)	409, 564, (702)	448, 628, (690)
DArP-B2 (Strategie 2)	409, 564, (702)	447, 627, (681)

Abbildung 51 zeigt die normierten Absorptionsspektren des Stille-Polymers und der DArP-Polymere in *o*-Dichlorbenzol (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie).

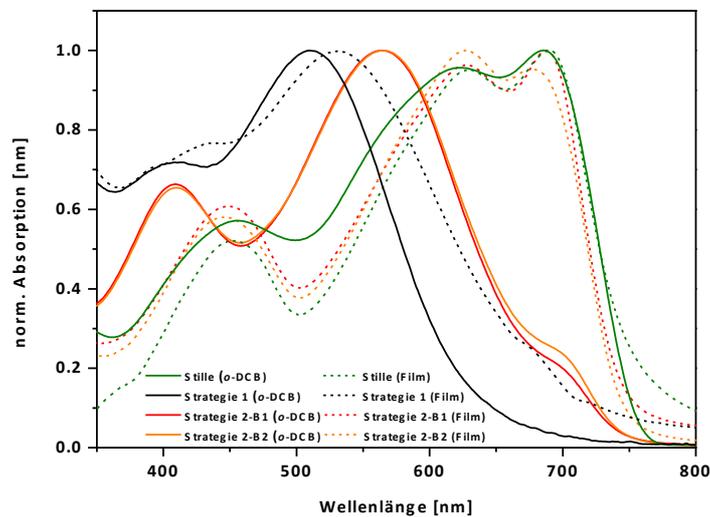


Abbildung 51: Normierte Absorptionsspektren des Stille-Polymers und der DArP-Polymere in *o*-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie)

Das Absorptionsspektrum für das PffBT4T-2OD über Synthesestrategie 1 hergestellte DArP-Polymer, zeigt in Lösung (schwarze, durchgezogene Linie) und vor allem im Film (schwarze, gestrichelte Linie) deutliche Unterschiede zu den über Synthesestrategie 2 (Ansätze B1 und B2) hergestellten Copolymer. Für Synthesestrategie 1 wird in Lösung bei 491 nm ein absolutes Absorptionsmaximum und ein lokales Maximum bei ca. 400 nm beobachtet. Im Filmspektrum verschieben sich die Banden leicht bathochrom und es wird eine kleine Schulter bei 675 nm erhalten. Im Vergleich dazu sind bei den DArP-Copolymeren der Synthesestrategie 2 (Ansatz B1: rote durchgezogene Linie, Ansatz B2: orange, durchgezogene Linie) in Lösung die absoluten Absorptionsmaxima deutlich bathochrom um 73 nm verschoben, während die Lage des lokalen Maximums um 400 nm nahezu identisch ist.

Die Absorptionsspektren der Copolymere der beiden nach Synthesestrategie 2 (B1 und B2) hergestellten DArP-Copolymere zeigen kaum Unterschiede zueinander und weisen bereits in Lösung eine Schulter um 700 nm auf. Im Filmspektren wird eine bathochrome Verschiebung des gesamten Spektrums ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 628 \text{ nm}$ Ansatz B1, $\lambda_{\text{max. Abs.}} = 627 \text{ nm}$ Ansatz B2) und eine sehr starke Zunahme der Intensität der Schulter um 700 nm beobachtet. Verglichen mit dem Filmspektren des Stille-Polymers sind die Spektren sehr ähnlich. In Lösung wird für das Stille-Polymer (grüne durchgezogene Linie) eine stark ausgeprägte Aggregation beobachtet. Die Schulter um 700 nm besitzt dabei die höchste Intensität.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Analyse der Absorptionseigenschaften (vgl. Abbildung 51) für **PffBT4T-2OD**, hergestellt über die Stille-Kreuzkupplung bzw. die DArP-Synthesestrategie 2 (Ansatz B1 und B2) nur geringe Unterschiede im Absorptionsverhalten in Lösung (in *o*-DCB) beobachtet werden können. Die deutlich stärkere ausgeprägte Aggregation der Polymerketten des Stille-Polymers in Lösung ist vermutlich auf das höhere Molekulargewicht ($M_n = 29.8 \text{ kDa}$) zurückzuführen. In der Literatur beschreiben *Liu et al.*^[33] Absorptionsbanden im Film bei 630 nm und eine stark ausgeprägte Schulter um 700 nm mit hoher Intensität. Die über Synthesestrategie 2 (Ansatz B1 und B2) synthetisierten DArP-Polymere zeigen somit Absorptionseigenschaften im Film, die vergleichbar mit dem Referenzmaterial aus der Literatur sind. Das über Synthesestrategie 1 dargestellte DArP-Polymer zeigt, wie durch die geringen Molekulargewichte zu erwarten ($M_n = 9.7 \text{ kDa}$, vgl. Tabelle 12), einen niedrigen Grad an Prä-Organisation und damit einhergehende Aggregation sowohl in Lösung als auch im Film. Unter Berücksichtigung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Abbildung 50) kann die Anwesenheit von strukturellen Homokupplungs-Defekten für **PffBT4T-2OD** hergestellt über die Stille-Kreuzkupplung bzw. die DArP-Synthesestrategie 2 (Ansatz B1 und B2), ausgeschlossen werden.

Im Folgenden werden die Lage der Grenzorbitale und optischen Banden der beiden Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** analysiert, um deren Potential für die Anwendung als aktive Materialien in elektronischen Bauelementen (z. B. OSCs) zu untersuchen. Die optischen Bandlücken wurden über die langwelligste Bande der Absorptionsspektren der jeweiligen Polymerfilme abgeschätzt (vgl. Kapitel 3.4.1 und 3.4.2) und die Lage der HOMOs wurde unter Verwendung der Photoelektronenspektroskopie (unter Atmosphärenbedingungen) bestimmt.

Zur Bestimmung der Lage der jeweiligen LUMOs wurde Formel (1) verwendet ^[110, 111]:

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{g}}^{\text{opt}} + E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

Tabelle 14 fasst die Energien der optischen Bandlücken ($E_{\text{g}}^{\text{opt}}$), sowie der HOMO- und LUMO-Energieniveaus von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** zusammen.

*Tabelle 14: Optische Bandlücken ($E_{\text{g}}^{\text{opt}}$), Energien des höchsten besetzten Molekülorbitals (E_{HOMO}) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (E_{LUMO}) von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD***

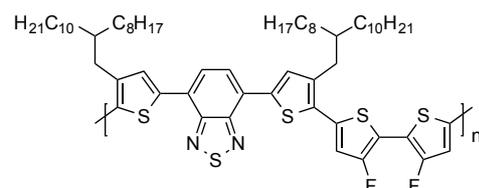
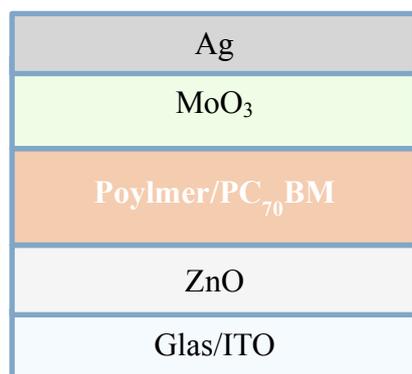
Polymer	Ansatz	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
PBTff4T-2OD	Stille	1.96	-5.10	-3.14
	DArP-A6	1.95	-5.11	-3.16
PffBT4T-2OD	Stille	1.95	-5.09	-3.14
	DArP-B2	1.97	-5.07	-3.10

Für beide Copolymere werden, unabhängig von der Synthesestrategie, vergleichbare optische Bandlücken (E_{g}) im Bereich von 1.95-1.97 eV erhalten. Sie gehören damit, wie in der Einleitung beschrieben, zu den sogenannten low-bandgap Polymeren. Diese sind in der Lage, einen möglichst großen Teil des einfallenden Sonnenlichts zu absorbieren, sodass potentiell bei Anwendungen in organischen Solarzellen hohe Stromdichten (I_{SC}) erwartet werden können.^[21] Die Lage der LUMOs ($E_{\text{LUMO}} \approx -3.1$ eV) und der jeweiligen HOMOs ($E_{\text{HOMO}} \approx -5.1$ eV) ist für beide Polymere ebenfalls nahezu identisch und ebenfalls unabhängig von der Synthesestrategie.

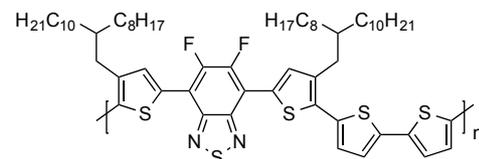
3.4.3 Anwendung in organischen Solarzellen

Die Bauelement-Eigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** (hergestellt über die Stille-Kreuzkupplung bzw. Direktarylierungs-Polykondensation) wurden nach der Analyse der optischen Eigenschaften durch den Einbau in invertierte, organische Solarzellen untersucht. Die Herstellung der invertierten „bulk-heterojunction“ Solarzellen erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe für Elektronische Bauelemente von Professor Dr. Thomas Riedl an der Bergischen Universität Wuppertal.

Der Aufbau der verwendeten invertierten „bulk-heterojunction“ Solarzellen ist in Abbildung 52 dargestellt. Auf ein mit ITO (ITO – indium tin oxide) beschichtetes Glassubstrat wurde mittels Spincoating die Elektronenextraktionsschicht Zinkoxid (ZnO, Fa. Infinity PV) aufgebracht. Die photoaktive Schicht bestand aus den Copolymeren **PBTff4T-2OD** bzw. **PffBT4T-2OD** als Donor-Materialien und dem Fulleren-Derivat PC₇₀BM als Akzeptormaterial. Das jeweilige Polymer wurde zusammen mit PCBM (Verhältnis 9:10.8) in einer Lösung aus Chlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol (Volumenanteile 1:1, 20 mg/mL) angemischt und für 3 h bei 110 °C gerührt. Da die beiden Polymere bei einer Temperatur von 85 °C deaggregieren, wurden die Polymer:Fulleren-Filme aus einer warmen Lösung (~ 110 °C) auf ein ebenfalls vorgeheiztes ITO-Substrat prozessiert. Die Zugabe von 3 % DIO (DIO – 1,8-Diiodoktan) als Additiv führte, wie in der Literatur^[22] beschrieben, zu einer Verbesserung der Effizienz der Bauelemente durch Optimierung der Heterophasen-Morphologie. Zum Auftragen der Schicht auf das vorgeheizte ITO-Substrat wurde ein Spin-Coater (Beschichtungsdauer: 60 s) bei einer Drehgeschwindigkeit von 500 rpm verwendet. Direkt nach dem Auftragen der photoaktiven Schicht wurde das beschichtete Substrat bei 85 °C für 10 min getempert. Diese Wärmebehandlung führt dazu, dass die Polymerketten sich umorientieren und somit besser definierte Phasengrenzen für die Exzitonendissoziation zu den Extraktionsschichten geschaffen werden.^[112, 113] Zuletzt wurde als Löcherextraktionsschicht MoO₃ und als Kathode eine Silberschicht bei einem Druck von 10⁻⁷ mbar thermisch aufgedampft.^[33]



7, PBTff4T-2OD



6, PffBT4T-2OD

Abbildung 52: Schematischer Aufbau einer invertierten „bulk-heterojunction“ Solarzelle und Strukturen der Donor-Materialien

Zur Bestimmung der Zellparameter und der Effizienz (Tabelle 15) wurde die fertige Zelle unter Bestrahlung mit dem terrestrischen AM1.5 Sonnenspektrum (direkte und diffuse Strahlung) bei eingestrahelter Leistung von 100 mW/cm^2 vermessen.

Tabelle 15: Zellencharakteristik der invertierten Solarzellen von PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD durch Stille-Kupplung und DArP (Prozessierung bei $\sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$)

Polymer	PCE [%]	V_{OC} [V]	I_{SC} [mA/cm^2]	FF [%]
PBTff4T-2OD (Stille)	3.6	0.63	10	58
PBTff4T-2OD (DArP-A6)	1.1	0.83	2.7	48
PffBT4T-2OD (Stille)	7.4	0.73	14.5	70
PffBT4T-2OD (DArP-B2)	1.1	0.67	3.4	47

Für das Copolymer **PffBT4T-2OD**, synthetisiert über die Stille-Kreuzkupplung, wird die höchste Energieumwandlungseffizienz (PCE) von 7.4 % mit einem Füllfaktor (FF) von 70 % gemessen. Eine niedrigere Energieumwandlungseffizienz von 3.6 % mit einem Füllfaktor von 58 % wird für das Polymer **PBTff4T-2OD** (Stille) erhalten. Für die beiden DArP-Polymere werden im Vergleich dazu deutlich geringere Füllfaktoren (FF: $< 50 \%$) und, trotz der wie in Kapitel 3.4.4.1 beschriebenen geringen Bandlücken $< 2.0 \text{ eV}$, geringere Stromdichten ($I_{SC}: \leq 3.4 \text{ mA/cm}^2$) gemessen. Der gemessene Füllfaktor ist hierbei der Quotient aus der maximalen Leistung der Solarzelle (P_{MPP}) und dem Produkt aus der Leerlaufspannung V_{OC} und dem Kurzschlussstrom I_C (Formel (2)). Dieser wird stark durch die Morphologie der Donor- und Akzeptormaterialien beeinflusst.^[114, 115]

$$FF = \frac{P_{MPP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (2)$$

Da sich die Effizienz (PCE, vgl. Formel (3)) einer Solarzelle aus dem Produkt der Leerlaufspannung (V_{OC}), dem Kurzschlussstrom (I_{SC}) sowie dem Füllfaktor (FF) und der Leistung der einfallenden Strahlung (P_{in} , genormt auf 1000 W/m^2) zusammensetzt, werden für die über die DArP hergestellten Copolymere deutlich geringere Effizienzen (PCE = 1.1 %) erhalten.^[114, 115]

$$PCE = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3)$$

In der Literatur werden neben dem in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Zusammenhang des Molekulargewichtes und dem Grad der Aggregation auch dessen Auswirkungen auf die Leistung der OSC diskutiert.^[33] Im Fall von **PffBT4T-2OD** zeigten die Fraktionen mit höheren Molekulargewichten ($M_n = 47.5$ kDa, $M_w = 93.7$ kDa, PCE: > 10 %) eine stärkere Aggregationsbildung und eine höhere Effizienz als solche mit niedrigerem Molekulargewicht ($M_n = 16.6$ kDa, $M_w = 29.5$ kDa, PCE: 7.7 %).^[33] Beeinflusst wird die OSC-Leistung, wie oben bereits beschrieben, hauptsächlich durch die Morphologie des Polymer:Fulleren-Blends, die beiden untersuchten Copolymeren maßgeblich durch die Prä-Aggregation gesteuert wird.

Die über die Stille bzw. DArP (Synthesestrategie 2, Ansatz A6 und B2) hergestellten Copolymere zeigen in den optischen Eigenschaften (Tabelle 10 und Tabelle 12) nur einen geringen Grad an Prä-Aggregation in Lösung, was eine Erklärung für die geringere Leistung der OSCs geben könnte (vgl. Tabelle 16).

Da das Aggregationsverhalten der Polymerketten von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** nach den Ergebnissen von *Liu et al.*^[33] auch von der Temperatur abhängig ist, wurden die Polymer:Fulleren-Schichten weiterführend bei verschiedenen Temperaturen auf ITO-Substrate prozessiert, um den Grad der Prä-Aggregation in Lösung während des Prozessierungsprozesses zu erhöhen und Ausrichtung der Hauptkette des Polymers in der aktiven Schicht zu verbessern. Die Ergebnisse der invertierten Solarzellen für **PffBT4T-2OD** (DArP-B2 Synthesestrategie 2) sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Zellencharakteristika der invertierten Solarzellen von PffBT4T-2OD durch DArP (Prozessierung bei unterschiedlichen Temperaturen)

Temperatur	PCE [%]	V_{OC} [V]	I_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]
110 °C	1.1	0.67	3.4	47
90 °C	2.1	0.68	6.4	49
70 °C	2.1	0.68	6.2	49
RT	2.4	0.64	7.9	47

Durch Erniedrigung der der Proezessierungstemperatur der Polymer:Fulleren-Lösung und des ITO-Substrates kann eine Verdopplung der Energieumwandlungseffizienz auf 2.4 % beobachtet werden. Grund hierfür ist der höhere gemessene Kurzschlussstrom (I_{SC}) der Zelle. Sowohl die Leerlaufspannung (V_{OC}) als auch der Füllfaktor zeigen keine Veränderungen.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von *Liu et al.*^[33] (PCE: > 10 %) sind die ermittelten Energieumwandlungseffizienzen der invertierten „bulk-heterojunction“ Solarzellen für die Copolymere **PffBT4T-2OD** und **PBTff4T-2OD** immer noch deutlich niedriger. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass durch Änderung der Prozessierungstemperatur die elektronischen Eigenschaften der aktiven Schicht beeinflusst werden können, wobei der Kurzschlussstrom bzw. die PCE erhöht werden. Hierbei sollten die Ausrichtung der Hauptketten der Copolymere in der aktiven Schicht und damit die Blend-Morphologie entscheidend sein.^[116] Um den Wirkungsgrad der Solarzelle weiter zu erhöhen, müssen alle darin enthaltenen Variablen (Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und Füllfaktor) in weiteren Untersuchungen optimiert und zudem die zahlenmittleren Molekulargewichte der Copolymere erhöht werden.

4 Ergebnisse der Copolymere PBnDT-DT_{EH}ffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT

4.1 Synthesestrategie

Die Mitarbeiter von You^[25] synthetisierten, wie in der Einleitung bereits beschrieben, 2011 ein Polymer bestehend aus einem 4,8-Bis(3-butylnonyl)4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (BnDT) als Donor- und 5,6-Difluor-4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol-Baustein (DT_{EH}ffBT) als Akzeptor-Einheit (PBnDT-DT_{EH}ffBT, Abbildung 53).

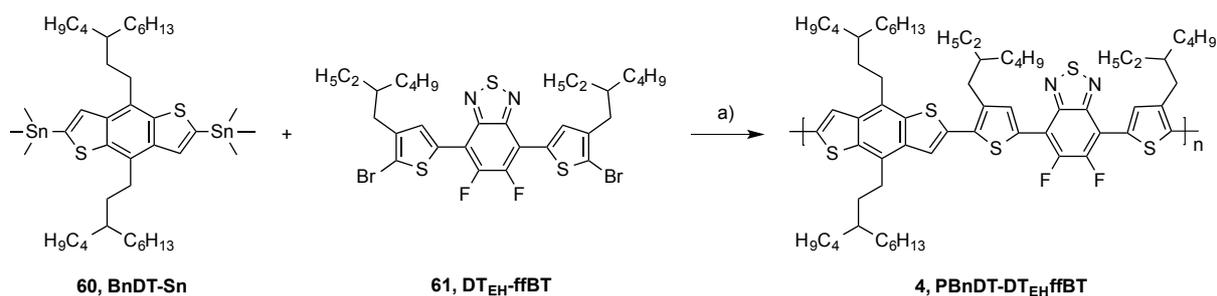


Abbildung 53: Synthese von PBnDT-DT_{EH}ffBT nach Morin et al.^[25]

a) Pd(dba)₂, P(o-tolyl)₃, CB, 145 °C, 2 d.

Das Copolymer PBnDT-DT_{EH}ffBT weist eine ähnliche Grundstruktur wie die beiden Copolymere PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD (vgl. Kapitel 3.1, Abbildung 19) auf. Aus diesem Grund wird auch PBnDT-DT_{EH}ffBT in dieser Dissertation, abgeleitet aus den Ergebnissen zur Darstellung von PBTff4T-2OD und PffBT4T-2OD, unter Verwendung der von der Arbeitsgruppe von Leclerc^[73] neu designten, sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden über die Direktarylierungs-Polykondensation synthetisiert (Abbildung 54 links). Außerdem werden die für dieses System optimierten Reaktionsbedingungen für die DArP zur Herstellung des Copolymers PBDT-DT_{R1}ffBT (Abbildung 54 rechts, R₁ = Ethex, Hex) mit unterschiedlichen Seitenketten am BDT-Baustein, entwickelt von der Gruppe um Jiang^[32], übertragen. Die Bausteine 4,8-Bis[(2-alkyl)oxy]-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (BDT)-basierten Bausteine setzen sich aus dem Grundgerüst Benzodithiophen und zwei verzweigten Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppen zusammen.

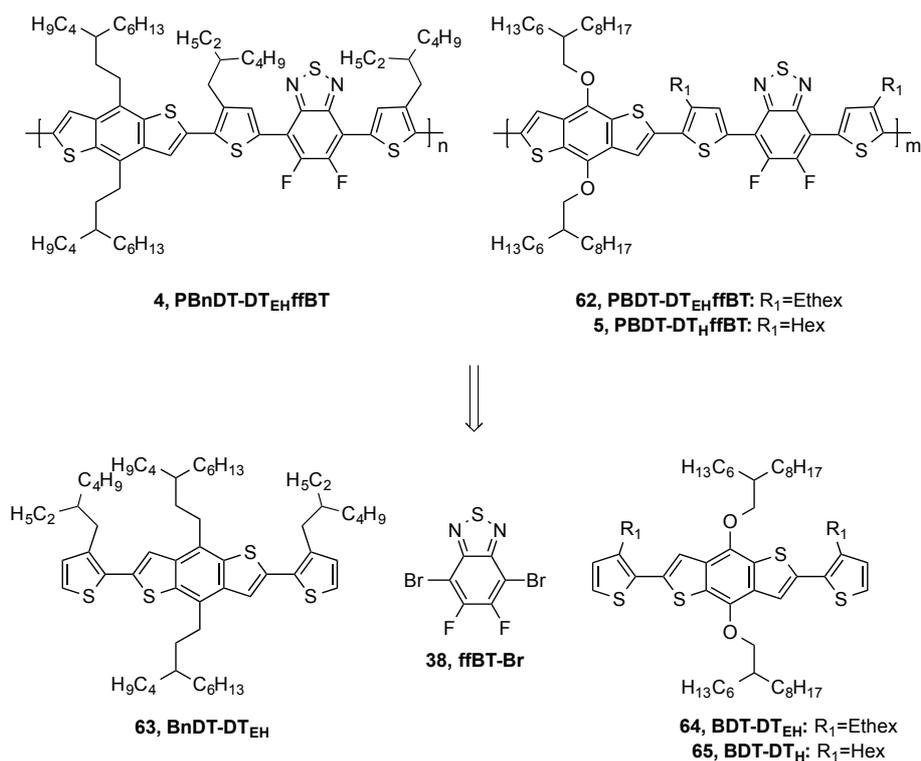


Abbildung 54: Retrosynthese zur Darstellung von PBnDT-DT_{EH}ffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT

Der untere Teil von Abbildung 54 zeigt die Strukturen der Monomere, die für die Synthese von Poly{[4,8-bis(3-butylnonyl)-benzo(1,2-*b*:4,5-*b'*)-dithiophen-*alt*-4,7-bis[3-(2-ethylhexyldithien-2-yl)]-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol]} (**PBnDT-DT_{EH}ffBT**) und Poly{4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo(1,2-*b*:4,5-*b'*)-dithiophen-*alt*-4,7-bis[4-(2-alkylthienyl)]-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol]} (**PBDT-DT_{R1}ffBT**) verwendet werden. Neben **ffBT-Br** (vgl. Kapitel 3.2.1) werden das BnDT-basierte Monomer (**BnDT-DT_{EH}**) und das BDT-basierte Monomer **BDT-DT_{R1}** (R₁ = Ethex, Hex) für die DArP verwendet. In der Literatur ist bekannt, dass Seitenketten eine Schlüsselrolle bei bestimmten Eigenschaften konjugierter Polymere wie z. B. Molekulargewichten oder bei der Festkörper-Morphologie in aktiven Schichten spielen.^[117, 118] Aus diesem Grund wurde **PBDT-DT_{R1}ffBT** mit einer verzweigten (R₁ = Ethex) und einer linearen (R₁ = Hex) Alkylkette hergestellt. Des Weiteren werden die drei Polymere, analog zu den Arbeiten von Zhou *et al.*^[25] und Wang *et al.*^[32] über die klassische Stille-Kreuzkupplung (vgl. Abbildung 53) synthetisiert und denen aus der Direktarylierungs-Polykondensation gegenübergestellt.

4.2 Klassische Synthese der Copolymere PBnDT-DT_{EH}ffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT (Stille-Kupplung)

Abbildung 55 zeigt zur Übersicht die retrosynthetische Betrachtung für die drei Copolymere PBnDT-DT_{EH}ffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT (R₁ = Ethex, Hex) über die klassische Kupplungsmethode nach Stille sowie des BT-basierten Monomers DT_{R1}ffBT-Br.

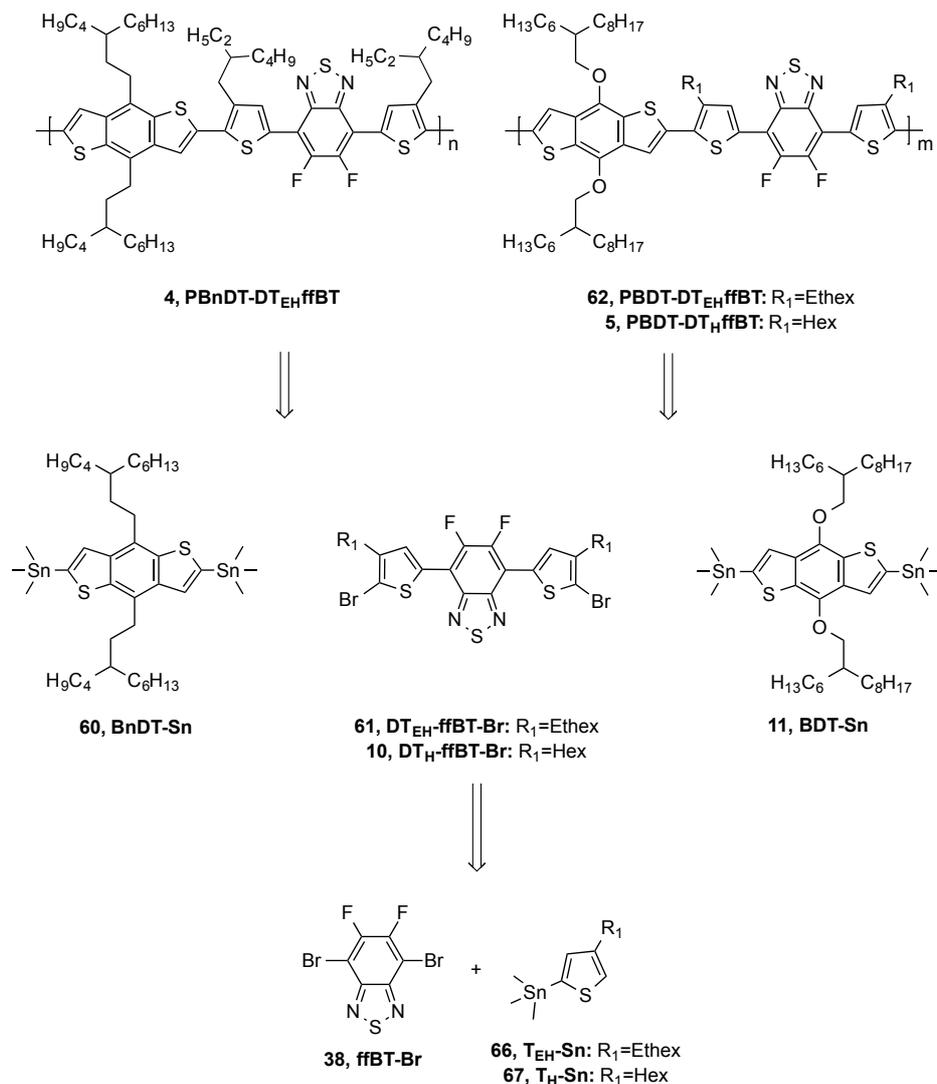


Abbildung 55: Retrosynthetische Überlegung zu den Copolymeren PBnDT-DT_{EH}ffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT

Die Synthese der Copolymere erfolgte über die Umsetzung der Monomere (4,8-Bis(3-butylnonyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BnDT-Sn**) bzw. 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(hexyldecyloxy)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BDT-Sn**) mit dem entsprechenden DT_{R1}ffBT-Baustein (4,7-Bis(5-Brom-4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl)-5,6-difluorbenzo[*c*]-2,1,3-thiadiazol (R₁ = Ethex), 5,6-Difluor-4,7-bis(4-hexylthien-2-yl)-benzo[*c*]-2,1,3-thiadiazol (R₁ = Hex)). Für die Herstellung des BT-basierten Monomers wird 2-Trimethylstannyl-(4-

hexylthiophen (**T_H-Sn**) bzw. 2-Trimethylstannyl-4-(2-ethylhexyl)thiophen (**T_{EH}-Sn**) analog zu Kapitel 3.2.3 über eine Kupplung nach Stille mit dem Baustein **ffBT-Br** umgesetzt.^[39]

4.2.1 Synthese der BT-basierten Monomere

Abbildung 56 zeigt das Syntheschema zur Herstellung des alkylierten Thiophen-Bausteins **T_{EH}-Sn**, ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-Ethylhexan-1-ol (**68**).

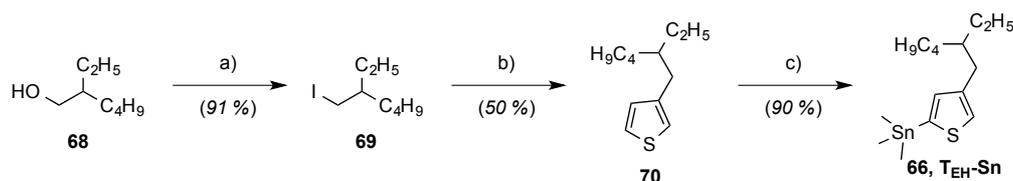


Abbildung 56: Syntheseroute von T_{EH}-Sn

a) *1H*-Imidazol, PPh₃, I₂, DCM, 0 °C auf RT, 24 h; b) 3-Bromthiophen, CoBr₂, P(*o*-tolyl)₃, Mn-Pulver, DMAc/Pyridin, TFA, 70 °C, 24 h; c) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), Me₃SnCl (1 M in *n*-Hexan), THF, -78 °C auf RT, 24 h.

In einer Appel-artigen Reaktion wurde unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an elementarem Iod in Gegenwart von *1H*-Imidazol und Triphenylphosphin die Verbindung 3-(Iodmethyl)heptan (**69**) hergestellt.^[118] Durch die anschließende Umsetzung mit 3-Bromthiophen, Cobaltbromid und Tri(*o*-tolyl)phosphin wurde in einem reduktivem Alkylierungsmechanismus das gewünschte Alkylthiophen (**70**) erhalten.^[119] Bei der Umsetzung von **T_{EH}** mit *n*-Butyllithium und Trimethylzinnchlorid (Me₃SnCl) wurde **T_{EH}-Sn** als farblose Flüssigkeit in einer Gesamtausbeute von 41 % (ausgehend vom Alkohol **68**) gewonnen.^[87]

Die massenspektrometrische Analyse (GC-MS) lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 360$ (**T_{EH}-Sn**) für das Molekül-Kation. Die Untersuchung mittels NMR-spektroskopischer Analysen zeigt im ¹H-NMR-Spektrum für die aromatischen Protonen von **T_{EH}-Sn** bei einer chemischen Verschiebung von 7.08 und 7.54 ppm zwei Dubletts mit einer ⁴J_{HH}-Kopplung von 4.7 Hz. Für die benzylicischen Protonen der CH₂-Gruppe wird ein Dublett bei 2.57 ppm und in einem Bereich von 1.55-1.60 ppm das Signal für die Protonen der CH-Gruppe erhalten. Unterhalb von 1.50 ppm werden erwartungsgemäß die Signale für die CH₂- und CH₃-Gruppen der verzweigten Alkylkette beobachtet. Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum wird für **T_{EH}-Sn** bei -7.8 ppm das Signal der Kohlenstoffatome der SnMe₃-Substituenten mit typischen Zinn-Sateliten^[96] (¹J_{117SnC} = 355 Hz, ¹J_{119SnC} = 374 Hz) erhalten. Die Anzahl der

Signale der verbleibenden aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffatome stimmen mit den Daten in der Literatur^[121] überein.

Die Stannylierung von 3-Hexylthiophen (**71**) erfolgte in Analogie zur Herstellung von **T_{EH}-Sn**, angelehnt an die Arbeitsvorschriften von *Li et al.*^[87] (Abbildung 57).

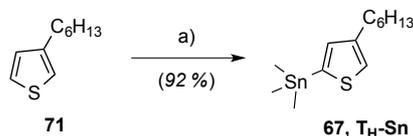


Abbildung 57: Umsetzung von 3-Hexylthiophen zu T_H-Sn

a) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), Me₃SnCl (1 M in *n*-Hexan), -78 °C auf RT, 24 h.

Im Vergleich zu **T_{EH}-Sn** werden im ¹H-NMR-Spektrum von **T_H-Sn** unterhalb von 2.70 ppm drei Multipletts mit einem Integralverhältnis von 2:2:6 für die Protonen der CH₂-Gruppen und ein Tripletts bei 0.92 ppm für die Protonen der CH₃-Gruppe erhalten. Weiterhin wird den Protonen der Methylgruppen der SnMe₃-Substituenten das Singulett bei 0.37 ppm zugeordnet. Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum werden im aliphatischen Bereich die erwarteten drei Signale für die Kohlenstoffatome beobachtet. Die massenspektrometrische Analyse (GC-MS) lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M]^+ = 332$ (**T_H-Sn**) für das Molekül-Kation.

In Anlehnung an das Monomer **DT_{OD}-ffBT-Br** (vgl. Kapitel 3.2, Abbildung 26) wurden die beiden Monomere 4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis-[3-(2-ethylhexylthiophen-2-yl)]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**DT_{EH}-ffBT-Br**) und 4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis-(3-hexylthiophen-2-yl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**DT_H-ffBT-Br**) (Abbildung 58) analog zu der Vorschriften von *Liu et al.*^[33] und *Intemann et al.*^[77] in einer zweistufigen Synthese in einer Stille-Kreuzkupplung zwischen **T_{EH}-Sn** bzw. **T_H-Sn** und **ffBT-Br** und anschließender Bromierung hergestellt. **DT_{EH}-ffBT-Br** und **DT_H-ffBT-Br** werden als orange gefärbte Feststoffe in einer Gesamtausbeute von < 10 % erhalten.

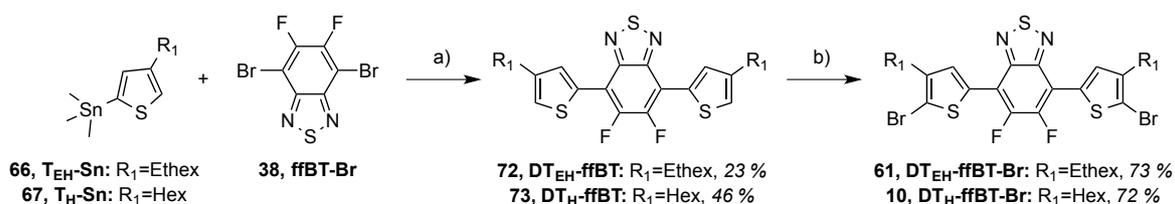


Abbildung 58: Syntheschema zur Darstellung für DT_{EH}-ffBT-Br und DT_H-ffBT-Br

a) Pd(PPh₃)₄, Toluol, 135 °C, 2 d; b) NBS, CHCl₃, 0 °C auf RT, 24 h.

Die massenspektrometrische Analyse (APCI) ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M+H]^+ = 662.9806$ (**DT_H-ffBT**) bzw. $m/z [M+H]^+ = 719.0421$ (**DT_{EH}-ffBT**) für die Molekül-Kationen. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 59) wird für die aromatischen Protonen beider Verbindungen durch die vorliegende C₂-Symmetrie jeweils ein Singulett um 7.90 ppm erhalten. Für die benzylichen Protonen der Alkylkette wird jeweils ein Dublett bei ca. 2.60 ppm beobachtet. Im aliphatischen Bereich werden für die restlichen Protonen der Alkylketten drei Multipletts mit einem Intensitätsverhältnis von 4:12:6 (für **DT_H-ffBT**) bzw. 2:16:12 (für **DT_{EH}-ffBT**) erhalten. Die Signale der Kohlenstoffatome im ¹³C{H}-NMR-Spektrum stimmen mit den Daten aus der Literatur überein.^[122, 123]

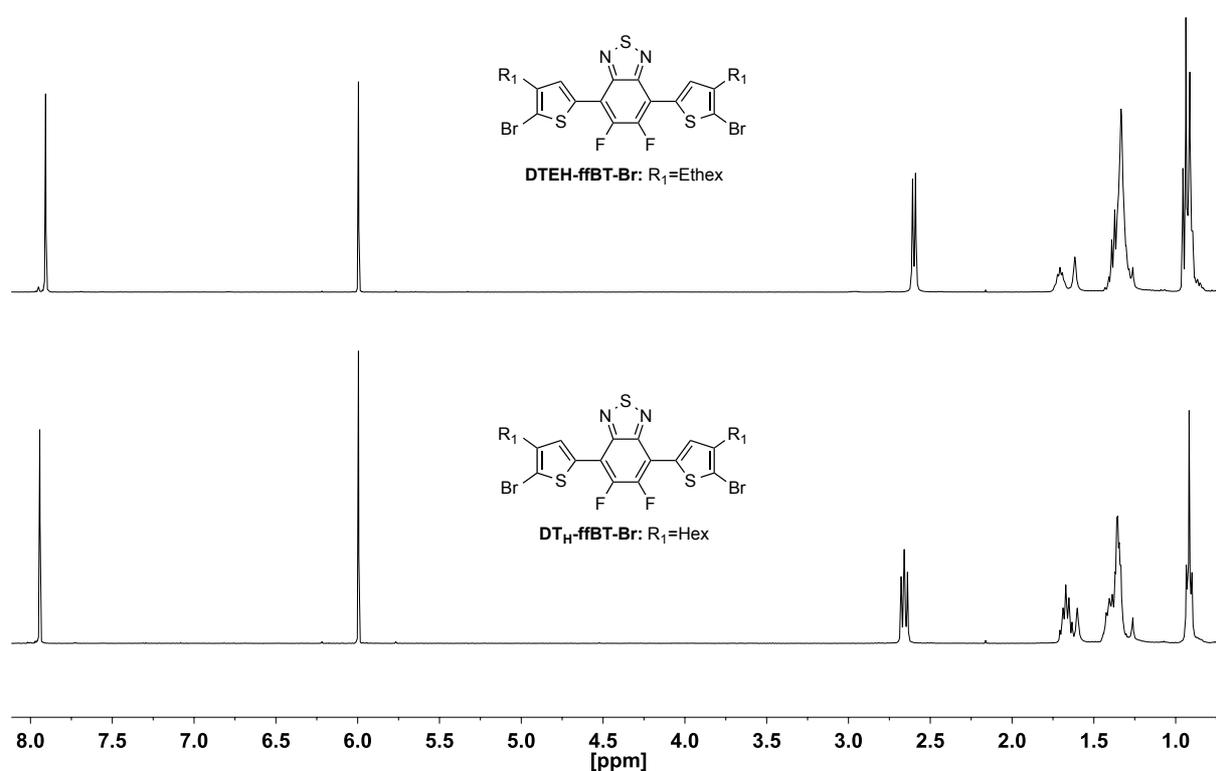


Abbildung 59: ¹H-NMR-Spektrum von **DT_{EH}-ffBT-Br** und **DT_H-ffBT-Br** in C₂D₂Cl₄

4.2.2 Synthese des BnDT-basierten Monomers

Abbildung 60 zeigt die dreistufige Synthese zur Herstellung von Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (**77**), ausgehend von der kommerziell erhältlichen Thiophen-3-carbonsäure (**74**). Diese wurde zu Beginn mit Oxalylchlorid ((COCl)₂) und einer katalytischen Menge Dimethylformamid (DMF) zum entsprechenden Säurechlorid (**75**) umgesetzt und ohne weitere Aufarbeitung unter Verwendung von Diethylamin in das *N,N'*-Diethylthiophen-

3-carbonsäureamid (**76**) überführt.^[122] Zum Aufbau des BDT-Grundgerüsts wurde das Amid **76** mit *n*-Butyllithium versetzt. Nach Abspaltung der Diethylamin-Anionen und einem intramolekularem, nucleophilen Angriff wird Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (**77**) gebildet.^[125] Das Chinon wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 80 % erhalten (ausgehend von der Thiophencarbonsäure **74**) und für die Herstellung der Monomere **BnDT** und **BDT** und deren stannylierten Analoga verwendet.

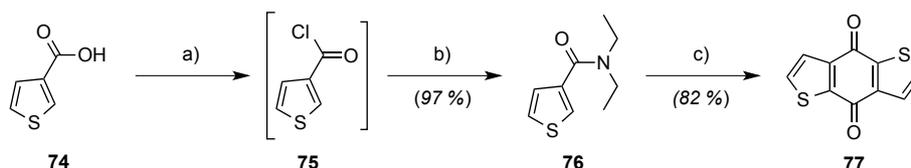


Abbildung 60: Synthese von 77

a) $(\text{COCl})_2$, DMF, DCM, 0 °C auf RT, 24 h; b) DEA, DCM, 0 °C auf 30 °C, 30 min;
c) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), THF, -78 °C auf RT, 24 h.

Für die Darstellung von **BnDT** bzw. dem stannylierten Analogon **BnDT-Sn** wird im ersten Schritt der drei- bzw. vierstufigen Synthese Hept-1-in (**78**) mit *n*-Butyllithium und 1-Bromhexan zu 5-Ethynylundecan (**79**) umgesetzt (Abbildung 61).^[126, 127] Der Aufbau des BnDT-Grundgerüsts erfolgte im nächsten Schritt durch Umgrignardierung des Alkins **79** mit Isopropylmagnesiumchlorid und Zugabe von Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion.^[125, 126] Unter Wasserstoffatmosphäre wird 4,8-Bis(3-butylnon-1-yn-1-yl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**80**) mit Palladium/Aktivkohle (Pd-C (10 %)) zu **BnDT** reduziert.^[126, 127] Die Stannylierung des BnDT-Grundbausteins **81** erfolgte nach der Vorschrift von Gedefaw *et al.*^[126] mit der 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(3-butylnonyl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BnDT-Sn**) unter Bildung eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Gesamtausbeute von < 10 %, ausgehend von Hept-1-in (**78**).

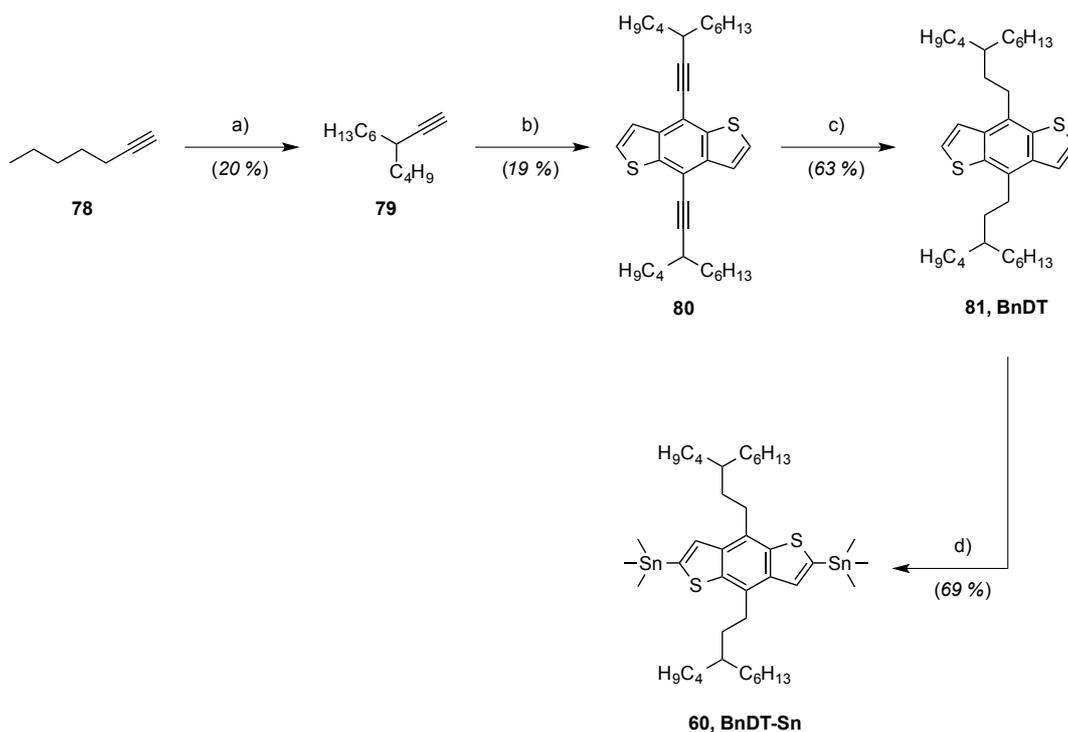


Abbildung 61: Syntheschema des BnDT-basierten Monomers BnDT-Sn

a) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), C₆H₁₃Br, *n*-Hexan, RT, 48 h; b) (CH₃)₂CHMgCl, BDT, SnCl₂·H₂O, THF, 55 °C auf RT, 24 h; c) H₂-Atmosphäre, Pd-C (10 %), THF, RT, 24 h; d) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), Me₃SnCl (1 M in *n*-Hexan), THF, -78 °C auf RT, 24 h.

Die massenspektrometrische Analyse (APCI) lieferte ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M+H]^+ = 880.3277$ für das Molekül-Kation. Für **BnDT-Sn** wird im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 7.49 ppm mit einer ³J_{117/119SnH}-Kopplungskonstante von 30 Hz für die Zinn-Satelliten^[88] beobachtet (Abbildung 62, in CDCl₃). Das zugehörige Signal der tertiären Kohlenstoffatome ist im Vergleich zu den verbleibenden Signalen der aromatischen Kohlenstoffatome am weitesten hochfeldverschoben (δ = 127.7 ppm). Für die CH₂-Gruppen in Nachbarschaft zum Aromaten werden im ¹H-NMR-Spektrum zwei Multipletts im Bereich von 3.14-3.18 ppm und 1.72-1.78 ppm erhalten. Die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome (δ = 38.0 und 38.5 ppm) sind in den ¹³C{H}-NMR-Spektren deutlich tieffeldverschoben. Im aliphatischen Bereich der ¹H-NMR-Spektren sind unterhalb von 1.40 ppm die Signale der verbleibenden 46 Protonen der verzweigten Alkylkette zu finden. Das Signal für die Protonen der Methylgruppe der SnMe₃-Substituenten wird als Singulett bei einer chemischen von 0.38 ppm beobachtet (Zinnsatelliten^[89]: ²J_{117SnH} = 55 Hz, ²J_{119SnH} = 56 Hz). Bei -8.4 ppm zeigt sich im ¹³C{H}-NMR-Spektrum das Signal der entsprechenden Kohlenstoffatome mit den typischen Zinnsatelliten mit einer ¹J_{SnC}-Kopplungskonstanten^[96] von 355 Hz (¹¹⁷Sn) bzw. 374 Hz

(^{119}Sn). Die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome werden unterhalb von 34.0 ppm beobachtet.

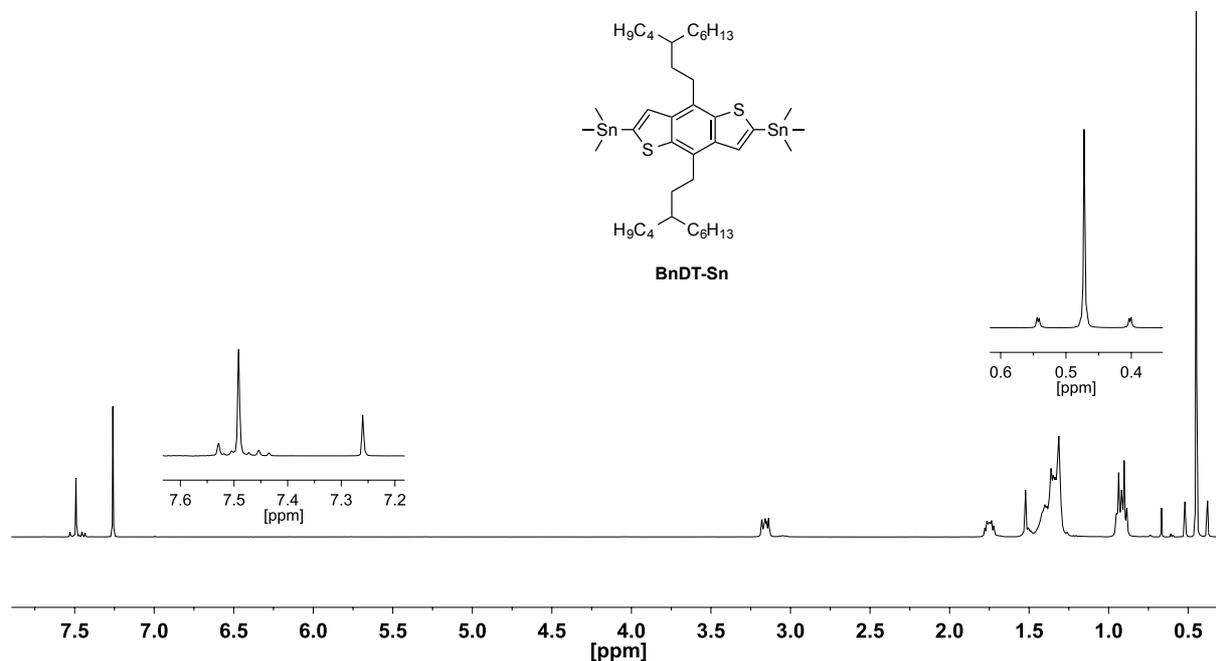


Abbildung 62: ^1H -NMR-Spektrum von *BnDT-Sn* in CDCl_3

4.2.3 Synthese des BDT-basierten Monomers

Die Synthese des BDT-Monomers 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(hexyldecyloxy)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BDT-Sn**) geht vom kommerziell erhältlichen 2-Hexyldecan-1-ol (**82**) aus und ist in Abbildung 63 aufgezeigt. Im ersten Schritt wird über eine nucleophile Substitution mit Methansulfonylchlorid und Triethylamin die OH-Gruppe als funktionelle Gruppe von **82** in eine bessere Abgangsgruppe (Mesylat) überführt (**83**).^[32] In einer zweistufigen Reaktion reagiert Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion zunächst mit elementarem Zink zum entsprechenden Hydrochinon und wird im Anschluss in einer nucleophilen Substitution mit 2-Hexyldecylmethansulfonat zu **BDT** umgesetzt.^[32] Die Stannylierung des BDT-Bausteins **84** erfolgte in Analogie zur Herstellung von **BnDT-Sn**.^[32, 123] 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(hexyldodecyloxy)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen konnte in Form eines farblosen Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 61 % (ausgehend vom Alkohol **82**) erhalten werden.

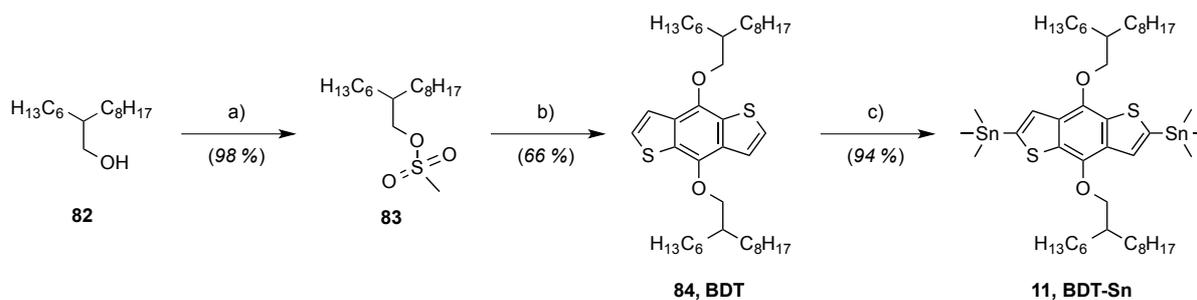


Abbildung 63: Syntheseroute des Monomers BDT-Sn

a) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, NEt_3 , DCM, RT, 1 h; b) Zn, NaOH, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBr}$, dest. H_2O , 120 °C, 24 h; c) $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in $n\text{-Hexan}$), Me_3SnCl (1 M in $n\text{-Hexan}$), THF, -78 °C auf RT, 24 h.

Die massenspektrometrische Analyse von **BDT-Sn** ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [\text{M}+\text{H}]^+ = 997.4527$ für das Molekül-Kation. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **BDT-Sn** wird im Vergleich zu dem Spektrum von **BnDT-Sn** für die Protonen der CH_2 -Gruppen in *alpha*-Position zu den Sauerstoffatomen ein Dublett bei 4.18 ppm beobachtet. Die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome ($\delta = 76.0$ ppm) sind im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen in Nachbarschaft zum Aromaten von **BnDT-Sn** und den verbleibenden aliphatischen Signalen von **BDT-Sn** deutlich ins Tieffeld verschoben.

4.2.4 Synthese der Copolymere PBnDT-DTffBT und PBDT-DT_{R1}ffBT

In Abbildung 64 ist die Synthese von **PBnDT-DT_{EH}ffBT** über die Stille-Kreuzkupplung unter Verwendung von Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) als Katalysator und Tri(*o*-tolyl)phosphin als Ligand in Chlorbenzol bei 145 °C aufgezeigt.^[33]

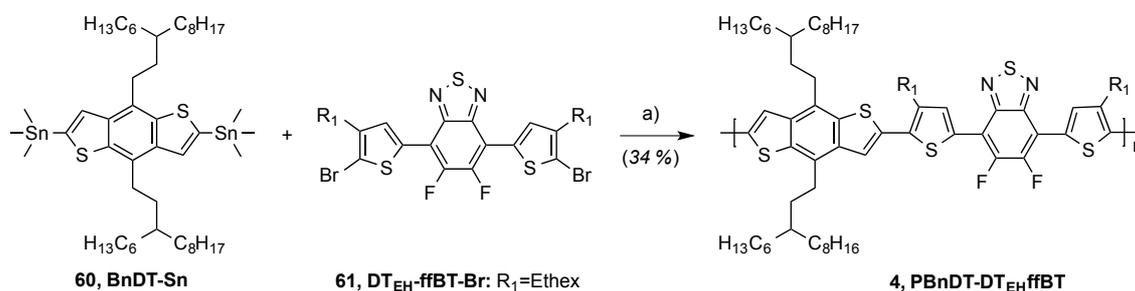


Abbildung 64: Synthese von PBnDT-DTffBT

a) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$, CB, 145 °C, 2 d.

Das Copolymer wurde nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 34 % ($n\text{-Hexan}$ -Fraktion) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $M_n = 10.3$ kDa erhalten.

Abbildung 65 zeigt das Syntheschema zur Darstellung von **PBDT-DT_{R1}ffBT** (R₁ = Ethex, Hex) unter Verwendung von Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) als Katalysator und Tri-(*o*-tolyl)phosphin als Ligand (analog zur Herstellung von **PBnDT-DT_{EH}ffBT**, vgl. Abbildung 64).^[33]

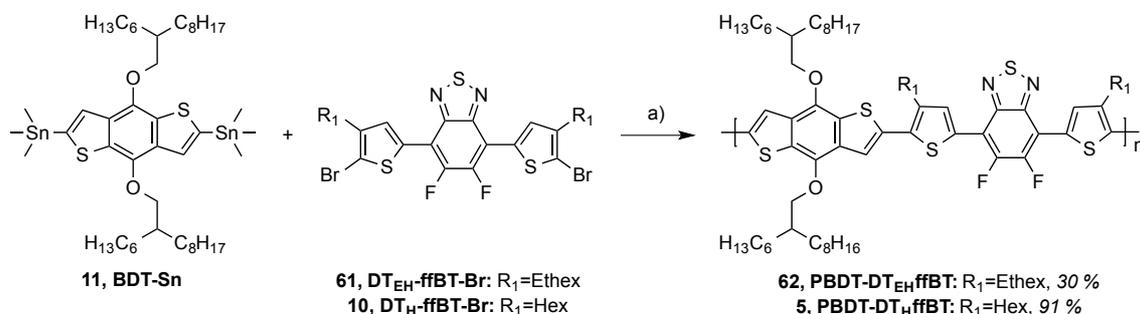


Abbildung 65: Synthese von BDT-DTffBT durch Stille-Kreuzkupplung^[22]

a) Pd(dba)₂, P(*o*-tolyl)₃, CB, 145 °C, 2 d.

Die Copolymere **PBDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_HffBT** wurden nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion in Form von violett gefärbten Feststoffen in Ausbeuten von 30 % (*n*-Hexan-Fraktion) bzw. von 91 % (Chloroform-Fraktion) erhalten. Für **PBDT-DT_{R1}ffBT** wurden zahlenmittlere Molekulargewichte von M_n = 17.8 kDa (R₁ = Ethex) und M_n = 20.1 kDa (R₁ = Hex) ermittelt.

Die weitere Charakterisierung von **PBDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_HffBT** wird in Kapitel 4.4 im Vergleich zu den Copolymeren, die über die Direktarylierungs-Polykondensation hergestellt wurden, aufgezeigt.

4.3 DArP-Synthese der Copolymere **PBnDT-DTffBT** und **PBDT-DTffBT**

Abbildung 66 zeigt zur Übersicht die retrosynthetische Überlegung für die beiden Copolymere **PBnDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_{R1}ffBT** (R₁ = Ethex, Hex) nach der modernen Kupplungsmethode der Direktarylierungs-Polykondensation sowie für die BnDT- und BDT-basierten Monomere. Ziel der Synthesestrategie ist die Verknüpfung der beiden unsubstituierten Bausteine 4,8-Bis(3-butylnonyl)-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BnDT-DT_{EH}**) und 4,8-Bis((2-hexyldecyl)oxy)-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BDT-DT_{R1}** (R₁ = Ethex, Hex)) jeweils mit dem Baustein **ffBT-Br** über die Direktarylierung.

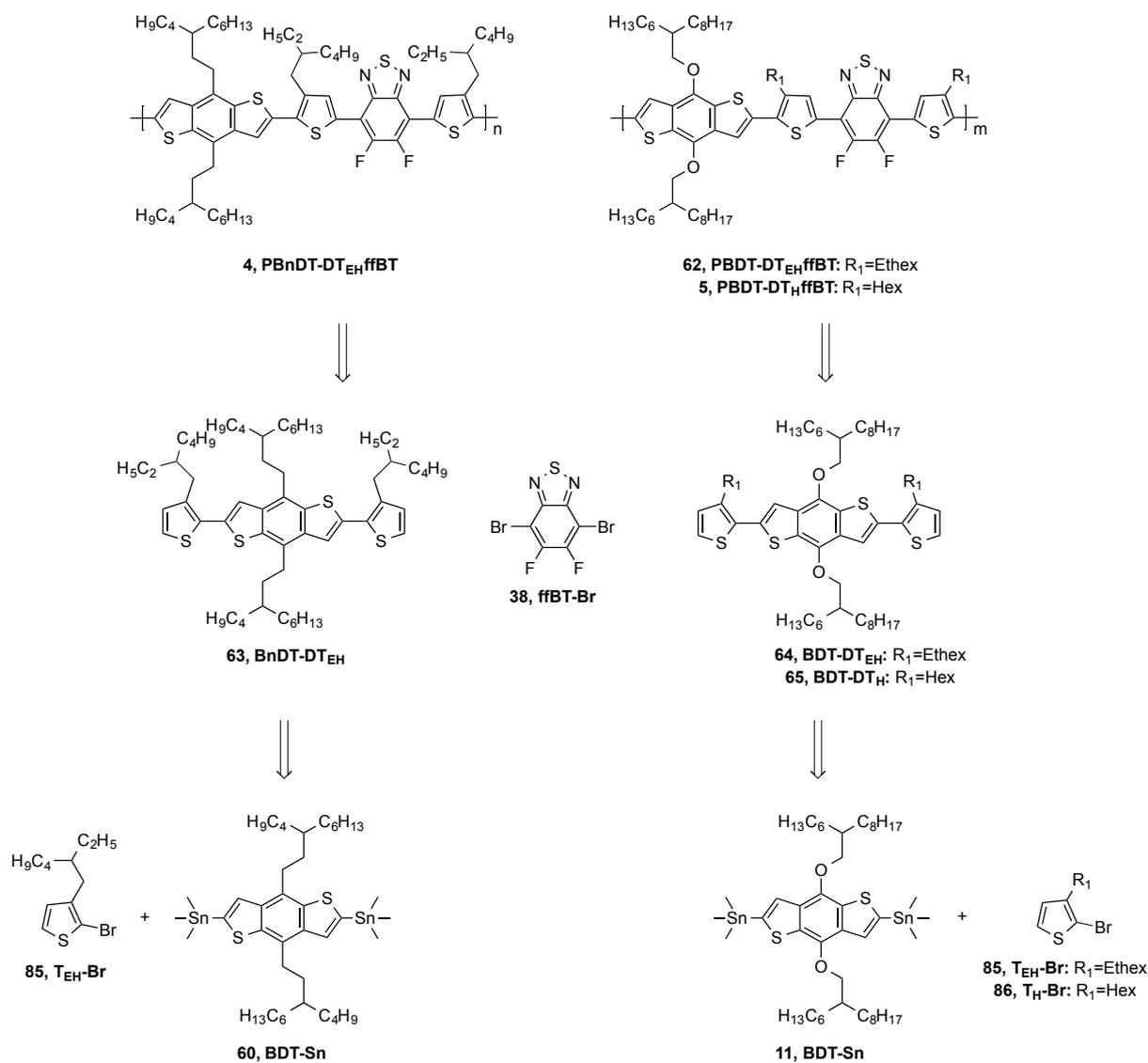


Abbildung 66: Retrosynthetische Überlegung zu den Copolymeren PBnDT_{EH}-DTffBT und PBDT-DT_RffBT

Die Synthese der Monomere ffBT-Br, BnDT und BDT wurden bereits in den Kapiteln 3.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 beschrieben, die Synthese der bromierten Thiophen-Bausteine 2-Brom-3-(2-ethylhexyl)thiophen (T_{EH}-Br) und 2-Brom-3-hexylthiophen (T_H-Br) erfolgte in Analogie zur Herstellung von T_{OD}-Br (vgl. Kapitel 3.3.3, Abbildung 38).^[106] T_{EH}-Br und T_H-Br wurden als farblose Öle in einer Ausbeute von 50 % bzw. 87 % erhalten (Abbildung 67).^[106]

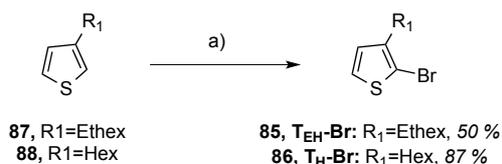


Abbildung 67: Synthese von T_{EH}-Br und T_H-Br

a) NBS, Eisessig/CHCl₃, 2 h, RT.

4.3.1 Synthese der BnDT- und BDT-basierten Monomere

Abbildung 68 zeigt die Synthese von 4,8-Bis(3-butylnonyl)benzo-2,6-bis-[3-(2-ethylhexyl-2-yl)thiophen-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BnDT-DT_{EH}**) über eine Stille-Kreuzkupplung in Toluol bei 135 °C unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator. **BnDT-DT_{EH}** wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 32 % erhalten.^[39]

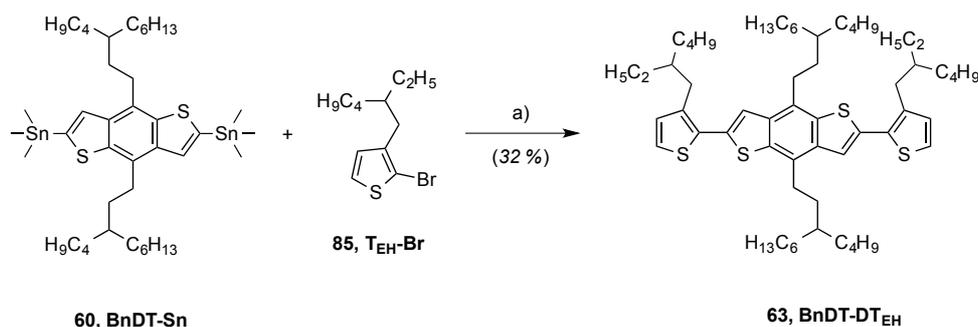


Abbildung 68: Syntheschema zur Darstellung von **BnDT-DT_{EH}**

a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 135 °C, 12 h.

Mit Hilfe massenspektrometrischer Analyse (APCI) konnte für **BnDT-DT_{EH}** ein Masse-Ladungs-Verhältnis von m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 943.7175$ für das Molekül-Kation ermittelt werden. In den NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen sich für die aromatischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 69) ein Singulett und zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis 2:2:2 ($\delta = 7.43, 7.24, 6.98$ ppm). Die zusätzlichen Signale bei einer chemischen Verschiebung von 7.04 ppm (a) und 7.40 ppm (b) sind auf Verunreinigungen zurückzuführen, die durch säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel nicht abgetrennt werden konnten. Anhand des DEPT-Spektrums von **BnDT-DT_{EH}** konnten die Signale der zugehörigen tertiären Kohlenstoffatome im ¹³C{H}-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 120.5, 124.9 und 131.3 ppm eindeutig zugeordnet werden. Die Protonen der benzylichen CH₂-Gruppen am Benzol- bzw. Thiophenbaustein bilden ein Dublett bei 2.83 ppm und ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 3.10-3.11 ppm aus. Weiterhin werden für die restlichen aliphatischen Protonen der Alkylgruppen Multipletts unterhalb von 1.82 ppm beobachtet. Für die korrespondierenden aliphatischen Kohlenstoffatome werden insgesamt 20 Signale im ¹³C{H}-NMR-Spektrum unterhalb von 71.0 ppm erhalten.

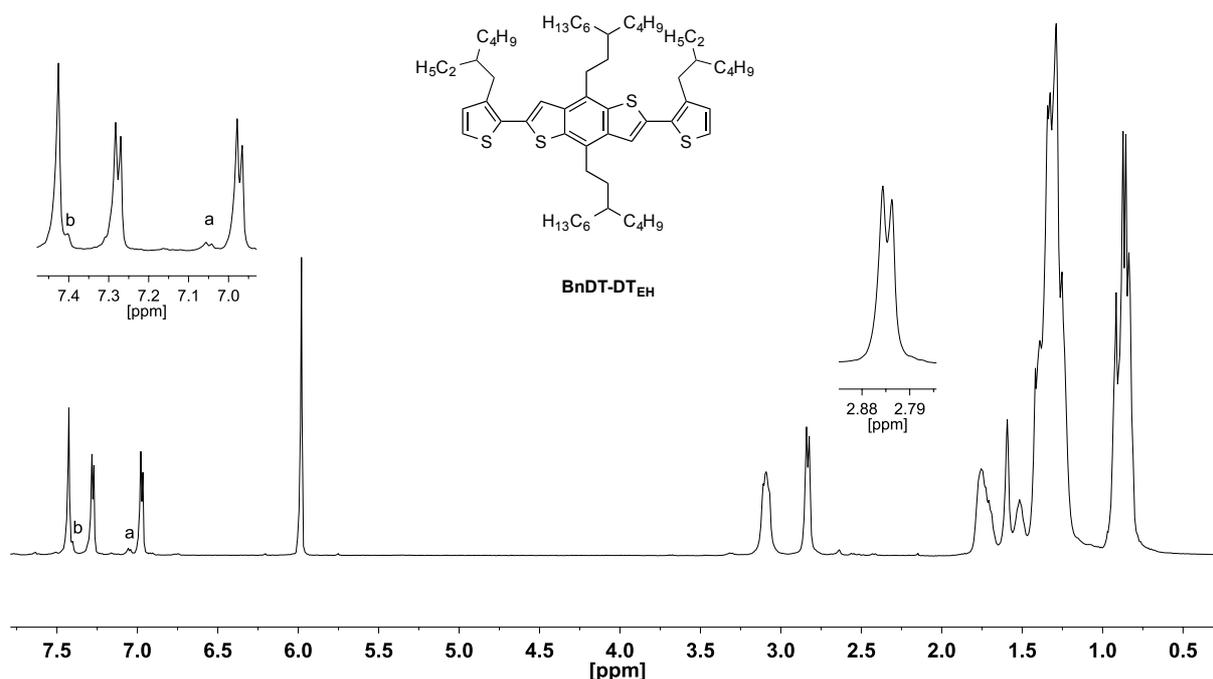


Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{BnDT-DT}_{\text{EH}}$ in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Analog zu der Synthese von $\text{BnDT-DT}_{\text{EH}}$ wurde $\text{BDT-DT}_{\text{R}_1}$ ($\text{R}_1 = \text{Ethex, Hex}$) ebenfalls über eine Stille-Kreuzkupplung mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator in Toluol bei $135\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert (vgl. Abbildung 70).^[39] $\text{BDT-DT}_{\text{R}_1}$ wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 42 % ($\text{R}_1 = \text{Ethex}$) bzw. 40 % ($\text{R}_1 = \text{Hex}$) isoliert.

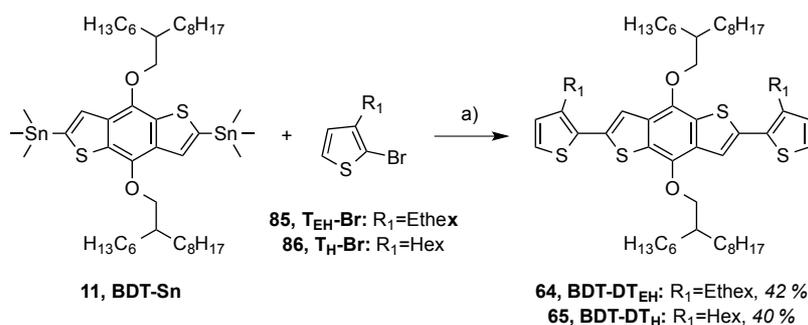


Abbildung 70: Stille-Kreuzkupplung zur Darstellung von $\text{BDT-DT}_{\text{R}_1}$ ^[37]

a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, $135\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h.

Die massenspektrometrischen Analysen (APCI) ergaben Masse-Ladungs-Verhältnisse von $m/z [\text{M}+\text{H}]^+ = 943.6444$ (für $\text{BDT-DT}_{\text{EH}}$) und $m/z [\text{M}+\text{H}]^+ = 1003.6535$ (für BDT-DT_{H}) für die Molekül-Kationen. Im Vergleich zu $\text{BnDT-DT}_{\text{EH}}$ wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im aliphatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von 4.19 ppm für $\text{BDT-DT}_{\text{EH}}$ bzw. 4.20 ppm für BDT-DT_{H} ein Signal für die jeweiligen Protonen in α -Position zu den

Sauerstoffatomen gefunden. Die Protonen der benzylicchen CH₂-Gruppen der äußeren Thiophene bilden jeweils ein Dublett bei 2.63 ppm (für **BDT-DT_{EH}**) bzw. ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 2.87-2.91 ppm (für **BDT-DT_H**) aus. Weiterhin werden für die verbleibenden aliphatischen Protonen Multipletts unterhalb von 1.77 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 4:68:24 für **BDT-DT_{EH}** und unterhalb von 1.86 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 2:64:18 für **BDT-DT_H** beobachtet.

4.3.2 Synthese der Copolymere **PBnDT-DTffBT** und **PBDT-DTffBT**

Abbildung 71 gibt einen Überblick über die Synthese der Copolymere **PBnDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_{R1}ffBT** (R₁ = Ethex, Hex) über eine Direktarylierungs-Polykondensation.

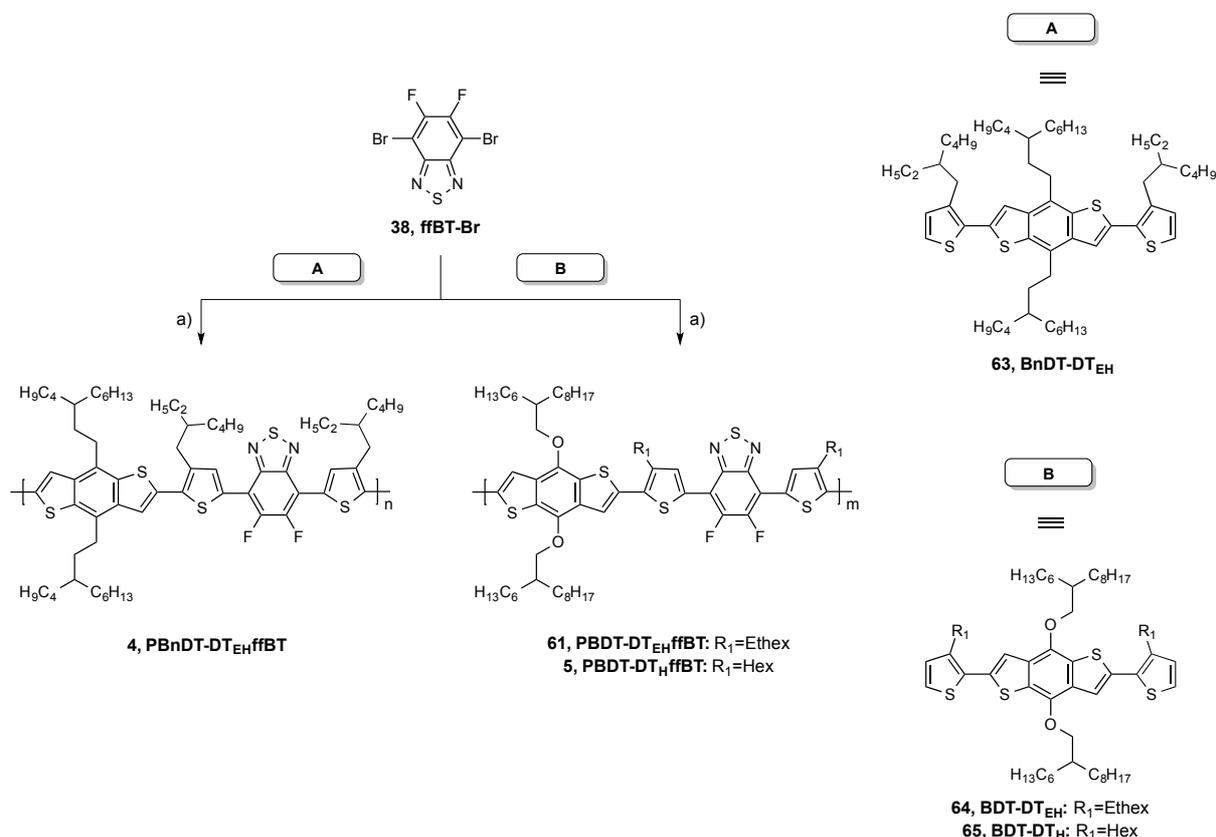


Abbildung 71: Synthese der BnDT- und BDT-basierten Copolymere

a) Pd(OAc)₂, Tris(2-(cyclohexylmethoxy)phenyl)phosphin (**L2**), Cs₂CO₃, PivOH, Toluol, 125 °C, 72 h.

Bei der Polykondensationsreaktion zur Darstellung von **PBnDT-DT_{EH}ffBT** wurde, analog zur erfolgreichen Umsetzung von **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** (vgl. Kapitel 3.4.1 und 3.4.2), das unsubstituierte Monomer **PBnDT-DT_{EH}** mit dem Comonomer **ffBT-Br** in Anwesenheit von Pd(OAc)₂ als Katalysator, Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin

(L2, vgl. Abbildung 16) als Ligand, Cs₂CO₃ als Base und PivOH als Additiv in Toluol bei 125 °C für 72 h umgesetzt.^[73] Das Copolymer wurde nach Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 60 % (Chloroform-Fraktion) erhalten. Die Synthese der Copolymere **PBDT-DT_{R1}ffBT** (R₁ = Ethex, Hex) erfolgte unter Verwendung der unsubstituierten Monomere **BDT-DT_{EH}** bzw. **BDT-DT_H** mit dem Comonomer **ffBT-Br** analog zur Herstellung von **PBnDT-DT_{EH}ffBT**.^[73] Nach Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion wurden die BDT-basierten Copolymere im Form violett gefärbter Feststoffe in Ausbeuten von 79 % (**PBDT-DT_{EH}ffBT**, *n*-Hexan-Fraktion) bzw. 49 % (**PBDT-DT_HffBT**, Chloroform-Fraktion) erhalten.

Die weitere Charakterisierung von **PBDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_HffBT** wird im folgenden Kapitel 4.4 im Vergleich zu den über die Stille-Kreuzkupplung synthetisierten Copolymeren aufgezeigt.

4.4 Charakterisierung und Vergleich **PBnDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_{R1}ffBT** durch Stille-Kupplung und DArP

4.4.1 Copolymer **PBnDT-DT_{EH}ffBT**

Tabelle 17 fasst die Molekulargewichte (M_n und M_w) und Polydispersitätsindizes (PDI) für **PBnDT-DT_{EH}ffBT** der Chloroform-Fractionen, synthetisiert über die Stille-Kreuzkupplung bzw. DArP, zusammen.

*Tabelle 17: Molekulargewichte M_n und M_w und PDIs für die über Stille bzw. DArP synthetisierten Copolymere **PBnDT-DT_{EH}ffBT** (bestimmt über GPC mit Chloroform als Eluent bei 50 °C)*

Ansatz	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI [M_w/M_n]
Stille	10.3	13.4	1.3
DArP	16.5	23.1	1.4

Der Vergleich der Synthesemethoden zeigt, dass über die DArP hergestellte **PBnDT-DT_{EH}ffBT** höhere zahlenmittlere Molekulargewichte von 16.5 kDa und gewichtsmittleren Molekulargewichte von 23.1 kDa erhalten werden konnten, was einer Anzahl von 14-15 Wiederholungseinheiten (bezogen auf M_n) entspricht. Für das Stille-

Polymer werden zahlenmittlere Molekulargewichte von 10.3 kDa ermittelt (9 Wiederholungseinheiten bezogen auf M_n). Beide Copolymere zeigen eine enge Molekulargewichtsverteilung mit einem PDI von ≤ 1.4 .

Zur weiteren Charakterisierung des Copolymers wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 72 zeigt die ^1H -NMR-Spektren von **PBnDT-DT_{EH}ffBT**, die über die Kupplungsmethode nach Stille und über die DArP hergestellt wurden (gemessen in deuteriertem Tetrachlorethan bei 80 °C).

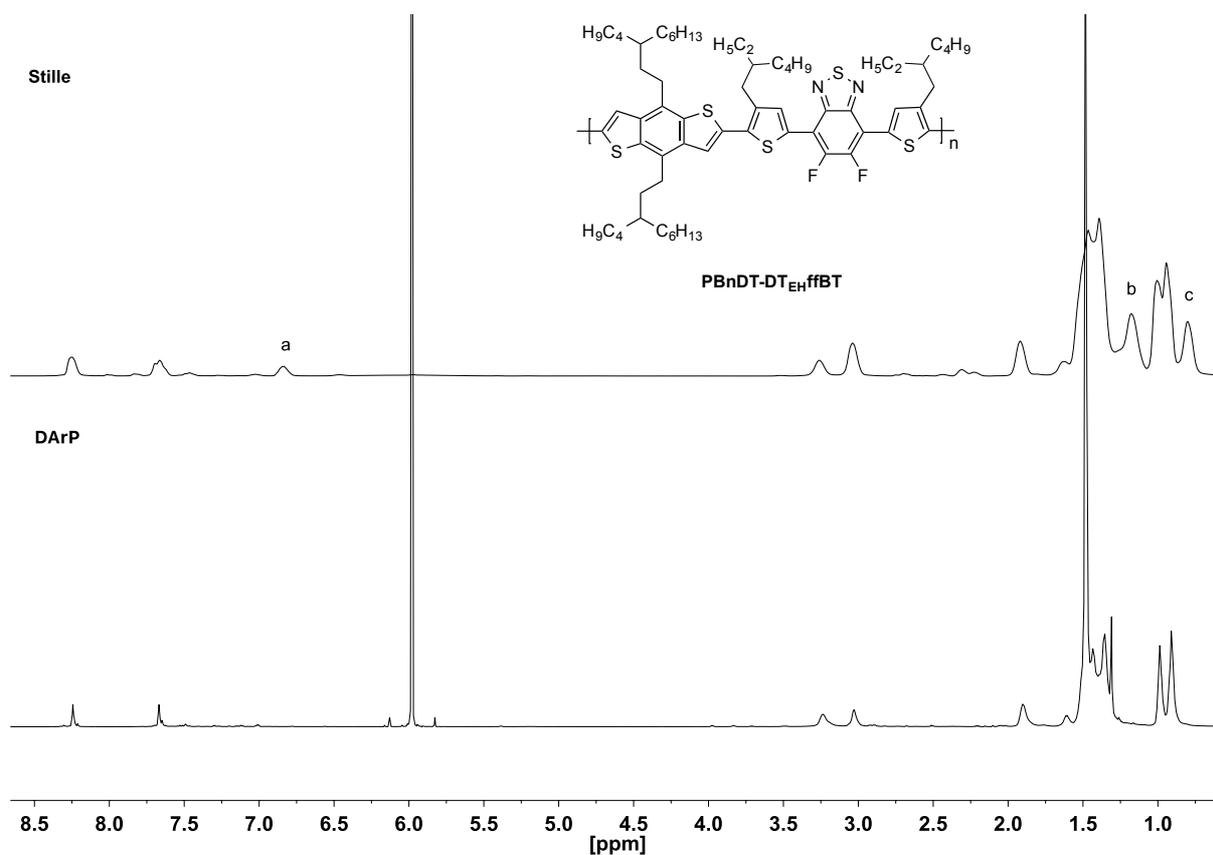


Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektren von **PBnDT-DT_{EH}ffBT** über Stille-Kreuzkupplung (oben) und DArP (unten) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen bei 80 °C

Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums werden jeweils zwei Multipletts (Intensitätsverhältnis 2:2) im Bereich von 8.20-8.27 ppm für die Protonen des BnDT-Bausteins und im Bereich von 7.57-7.70 ppm für die beiden Protonen der Alkylthiophene erhalten und zeigen den erfolgreichen Einbau der Monomere. Für das Stille-Polymer wird zusätzlich ein Signal im Bereich von 6.76-6.86 ppm (a) beobachtet, dessen Zuordnung nicht eindeutig erfolgen kann. Die Protonen der CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft der Benzol- bzw. Thiophenbausteine bilden jeweils zwei Mutipletts in einem Bereich von 3.17-3.30 und

2.94-3.07 ppm (für das Stille-Polymer) bzw. in einem Bereich von 3.12-3.28 und 2.95-3.05 ppm (für das DArP-Polymer). Weiterhin werden für die verbleibenden aliphatischen Protonen der Alkylketten Multipletts unterhalb von 1.90 ppm beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Stille-Polymers weist im Vergleich zu dem DArP-Polymer jedoch mehr Signale für die aliphatischen Protonen (b, c) auf. Auch hier ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich.

Die Absorptions-Eigenschaften der beiden Polykondensationsansätze für **PBnDT-DT_{EH}ffBT** sind in Tabelle 18 zusammengefasst (Betrachtung der Chloroform-Fractionen).

Tabelle 18: Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max.Abs.}}$) der Chloroform-Fractionen von **PBnDT-DT_{EH}ffBT in *o*-DCB und im Film**

Ansatz	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] in Lösung (Schulter)	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] im Film (Schulter)
Stille	400, 548	430, 597, (633)
DArP	407, 555, (673)	430, 608, (666)

Für das Stille-Polymer wird in Lösung (*o*-DCB, schwarze durchgezogene Linie) bei 548 nm ein langwelliges Absorptionsmaximum und ein weiteres lokales Maximum bei 400 nm erhalten (Abbildung 73). Lage und Form der energetisch niedriger liegenden Absorptionsbande sind für das DArP-Polymer nahezu identisch, nur die relative Intensität dieser Bande ist etwas höher. Das langwellige Absorptionsmaximum des DArP-Polymers ist im Vergleich zum Stille-Polymer (rote durchgezogene Linie) leicht bathochrom verschoben und weist eine Absorptionsschulter um 673 nm auf. Diese kann, wie bei den vorherigen Copolymeren **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** (vgl. Kapitel 3.3.2) diskutiert, auf eine Aggregation von Polymerketten zurückgeführt werden.^[33] Im Filmspektrum sind die absoluten Absorptionsmaxima deutlich rotverschoben und zeigen für beide Copolymere eine typische Aggregationsschulter bei höheren Wellenlängen. Die Lage der energetisch niedriger liegenden Schulter unterscheidet sich dabei allerdings um 33 nm und ist für das Stille-Polymer deutlich ausgeprägter, was auf die unterschiedlichen Molekulargewichte zurückgeführt werden kann. Zudem weist die Schulter für das Stille-Polymer eine deutlich höhere Intensität auf als für das DArP-Polymer.

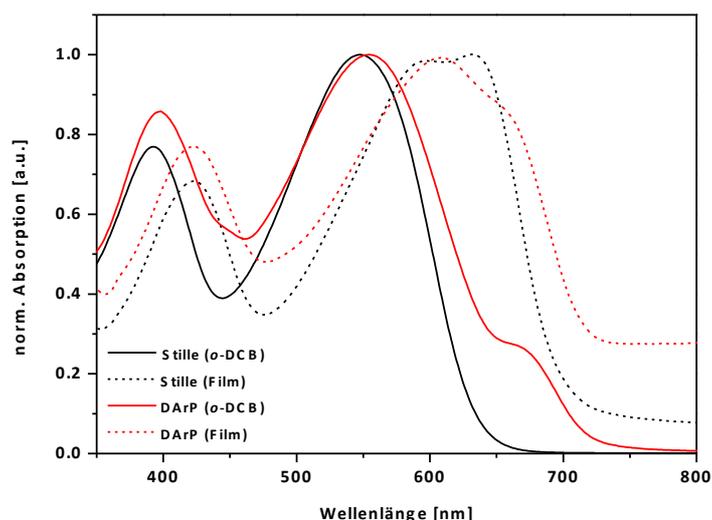


Abbildung 73: Normierte Absorptionsspektren des Stille- (schwarze Linie) und DARp-Polymers (rote Linie) von PBnDT-DT_{EH}ffBT in o-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie)

Zhou *et al.*^[25] beschreiben für das von ihnen synthetisierte Polymer **PBnDT-DT_{EH}ffBT** im Absorptionsspektrum im Film ein absolutes Maximum bei 620 nm mit einer Schulter bei 670 nm. Im Vergleich zu dem DARp-Polymer wird nur eine geringe hypsochrome Verschiebung des absoluten Maximums um 12 nm ($\lambda = 608$ nm) und eine nahezu identische Lage der Aggregationsschulter ($\lambda = 666$ nm) verzeichnet. Die Intensität der Absorptionsschulter ist hierbei allerdings im Vergleich zu dem in der Literatur berichteten **PBnDT-DT_{EH}ffBT** geringer. Dies könnte durch das deutlich geringere zahlenmittlere Molekulargewicht des DARp-Polymers (DARp: $M_n = 16.5$ kDa, Literatur^[25]: $M_n = 33.8$ kDa) erklärt werden, da unsere der NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Anwesenheit von strukturellen Defekten, wie Homokupplungs-Defekten, nahezu ausschließen. Die Unterschiede in Hinblick auf die optischen Eigenschaften des Stille-Polymers sind vermutlich ebenfalls auf die deutlich geringeren Molekulargewichte ($M_n = 10.3$ kDa) zurückzuführen. Insgesamt kann jedoch gezeigt werden, dass **PBnDT-DT_{EH}ffBT**, hergestellt über die Direktarylierungs-Polykondensation unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden **L2**, vergleichbare Absorptions-Eigenschaften wie das Referenzmaterial aus der Literatur zeigt.^[25]

4.4.2 Copolymere PBDT-DT_{R1}ffBT (R₁ = Ethex, Hex)

Tabelle 19 fasst die Werte der Molekulargewichte der über die Stille-Kupplung bzw. die DArP synthetisierten PBDT-DT_{EH}ffBT-Copolymere zusammen. PBDT-DT_{EH}ffBT wurde nach Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion jeweils in den *n*-Hexan-Fractionen isoliert.

*Tabelle 19: Molekulargewichte M_n und M_w und PDIs für die Ansätze von PBDT-DT_{EH}ffBT der *n*-Hexan-Fractionen (bestimmt über GPC mit Chloroform als Eluent bei 50 °C)*

Ansatz	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI [M_w/M_n]
Stille	17.8	24.9	1.4
DArP	17.1	23.9	1.4

Für beide Copolymere werden vergleichbare zahlenmittlere ($M_n > 17.0$ kDa) und gewichtsmittlere Molekulargewichte ($M_w > 23.0$ kDa) mit engen Molekulargewichtsverteilungen (PDI = 1.4) erhalten. Ausgehend von M_n entsprechen die Molekulargewichte ca. 13-14 Wiederholungseinheiten.

Abbildung 74 zeigt die ¹H-NMR-Spektren (aromatischer Bereich) von PBDT-DT_{EH}ffBT oberhalb von 5.90 ppm in C₂D₂Cl₄ (gemessen bei 80 °C), synthetisiert über die Stille-Kupplung (oben) und DArP (unten), im Vergleich.

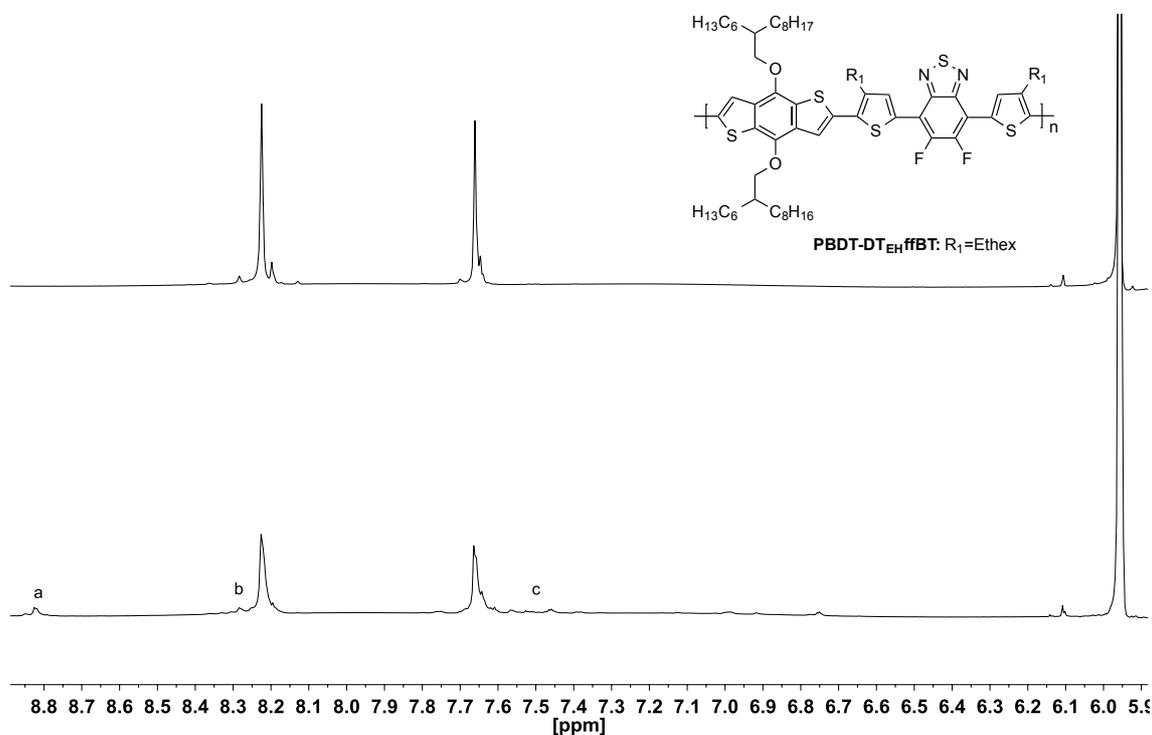


Abbildung 74: ¹H-NMR-Spektren von PBDT-DT_{EH}ffBT durch Stille (oben) und DArP (unten) in C₂D₂Cl₄ gemessen bei 80 °C

Am weitesten im Tieffeld gelegen sind die beiden Signale der aromatischen Protonen in einem Intensitätsverhältnis von 1:1. Das Multiplett in einem Bereich von 8.18-8.24 ppm kann den Protonen des BDT-Bausteins und in einem Bereich von 7.62-7.68 ppm den beiden Protonen der Alkylthiophene zugeordnet werden. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **PBDT-DT_{EH}ffBT** im aromatischen Bereich zeigt das DArP-Polymer zusätzliche Signale mit geringer Intensität bei einer chemischen Verschiebung um 8.3 ppm (a) und um 8.8 ppm (b) sowie im Bereich von 6.7-7.8 ppm (c). Diese zusätzlichen Signale deuten auf die Anwesenheit struktureller Defekte in der Polymerkette hin, wobei die Signale über 8.0 ppm auf die Homokupplung der BT-Einheiten^[59] und die Signale im Bereich von 6.7-7.8 ppm auf die Homokupplung der BDT-DT-Einheiten^[128] zurückgeführt werden können. Zudem sind bei den Signalen der aromatischen Protonen bei beiden Copolymeren weitere Signale vorgelagert. Da diese keinen Homokupplungen zugeordnet werden können, wird vermutet, dass es sich bei den Signalen um Endgruppen-Signale handelt. Die Zuordnung der beiden Signale bei einer chemischen Verschiebung von 7.65 bzw. 8.20 ppm kann nicht eindeutig erfolgen.

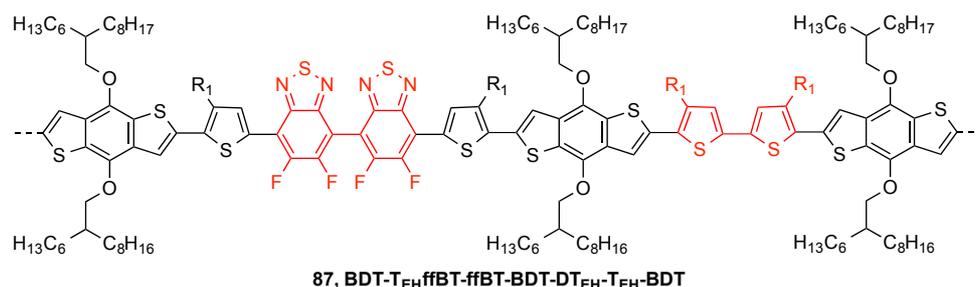


Abbildung 75: Homokupplungsdefekte von BT-BT und BDT-DT-BDT-DT in **PBDT-DT_{EH}ffBT**

Tabelle 20 gibt einen Überblick über die absoluten Absorptionsmaxima von **PBDT-DT_{EH}ffBT** in *o*-Dichlorbenzol und im Film.

Tabelle 20: Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max.Abs.}}$) der *n*-Hexan-Fractionen von **PBDT-DT_{EH}ffBT** in *o*-DCB und im Film

Ansatz	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] in Lösung	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] im Film (Schulter)
Stille	393, 541	427, 587, (623)
DArP	393, 541	418, 586, (623)

Für **PBDT-DT_{EH}ffBT** (schwarze und rote durchgezogene Linie) werden für beide Kupplungsmethoden nahezu identische Lösungsspektren erhalten (Abbildung 76). Bei einer Wellenlänge von 541 nm wird jeweils ein langwelliges Absorptionsmaximum beobachtet.

Diese charakteristische Bande ist auf intermolekulare Ladungstransferwechselwirkungen zwischen elektronen-reichen und -armen Einheiten zurückzuführen. Weiterhin wird ein kurzwelliges lokales Maximum um 400 nm beobachtet, welches den 4,7-Dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol-Einheiten (**DTBT**) zugeordnet werden kann, die oft in **DTBT** enthaltenen Polymeren beobachtet wird.^[25, 129-131] Die Form der Absorptionsbanden sind im Lösungsspektrum identisch, wobei das kurzwellige Absorptionsmaximum des DARp-Polymers eine höhere Intensität aufweist. Die Messungen im Film zeigen eine bathochrome Verschiebung des gesamten Spektrums. In den Filmspektren wird jeweils ein absolutes Absorptionsmaximum um 590 nm beobachtet. Zudem zeigt **PBDT-DT_{EH}ffBT** unabhängig von der Kupplungsmethode eine Schulter bei 623 nm, die wie bei **PBnDT-DT_{EH}ffBT** (vgl. Kapitel 4.4.1) auf die Aggregation der Polymerketten zurückgeführt werden kann. Die Intensität der Aggregationsschulter ist hierbei für das Stille-Polymer höher als für das DARp-Polymer. Da beide Polymere nahezu identische Molekulargewichte aufweisen, sollten diese Unterschiede durch Strukturdefekte im DARp-Polymer hervorgerufen werden.

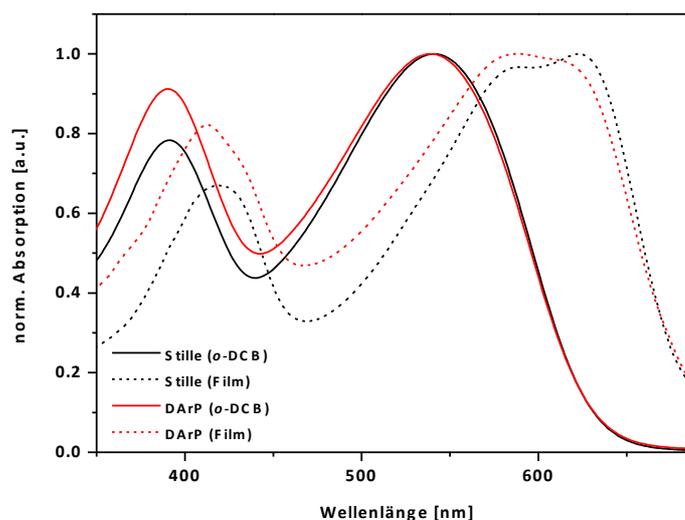


Abbildung 76: Normierte Absorptionsspektren des Stille-Polymers (schwarze Linie) und des DARp-Polymers (rote Linie) in *o*-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das DARp-Polymer vergleichbare Absorptionseigenschaften sowohl in Lösung als auch im Film wie das über die Stille-Kreuzkupplung synthetisierte **PBDT-DT_{EH}ffBT** zeigt und unabhängig von der Kupplungsmethode vergleichbare zahlenmittlere Molekulargewichte erreicht werden können. Die Unterschiede im Aggregationsverhalten können vermutlich, wie schon bei dem Copolymer **PBTff4T-2OD** (vgl. Kapitel 3.4.1) diskutiert, durch die Anwesenheit von strukturellen Defekten (Homokupplungsdefekte der BT- und BDT-DT-Einheiten) in der Polymerkette erklärt werden

(vgl. Abbildung 74). Zur Verringerung der Homokupplungsdefekte müssen für **PBDT-DT_{EH}ffBT** die Reaktionsbedingungen der DArP hinsichtlich geeigneter Katalysatoren, Liganden sowie Additiven und Lösemitteln weiter optimiert werden. Ein Vergleich der Ergebnisse des synthetisierten Copolymers über die verschiedenen Kupplungsmethoden mit Daten aus der Literatur ist an dieser Stelle nicht möglich, da bisher keine Werte für **PBDT-DT_{EH}ffBT** mit einer verzweigten Ethylhexyl-Alkylkette am Dithiophen-Baustein veröffentlicht wurden.

Für das Copolymer **PBDT-DT_HffBT** sind die ermittelten Molekulargewichte (M_n und M_w) sowie die Polydispersitätsindizes der jeweiligen Chloroform-Fraktion in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Molekulargewichte M_n und M_w und PDIs der Reaktionsansätze von PBDT-DT_HffBT (jeweils Chloroform-Fraktion)

Ansatz	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI [M_w/M_n]
Stille	20.1 ^a	48.2	2.4
DArP	16.7 ^b	58.5	3.5

^a Bestimmt über HT-GPC mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent bei 160 °C, ^b Bestimmt über GPC mit Chloroform als Eluent

Die höchsten zahlenmittleren Molekulargewichte wurden für **PBDT-DT_HffBT**, synthetisiert über die Stille-Kupplung ($M_n = 20.1$ kDa), erhalten, was einer Anzahl von ca. 17 Wiederholungseinheiten entspricht. Für das DArP-Polymer wurden etwas geringere zahlenmittlere Molmassen ermittelt ($M_n = 16.7$ kDa), wobei im Vergleich ein größerer Anteil an höhermolekularen Polymerketten gebildet wurde ($M_w = 58.5$ kDa). Bei beiden Synthesestrategie ergeben sich Molekulargewichtsverteilungen mit PDIs ≥ 2.4 .

Die ¹H-NMR-Spektren (aromatischer Bereich) der Chloroform-Fractionen von **PBDT-DT_HffBT** in deuteriertem Tetrachlorethan (gemessen bei 80 °C), synthetisiert über die Stille-Kreuzkupplung (oben) bzw. die DArP (unten), sind in Abbildung 77 dargestellt.

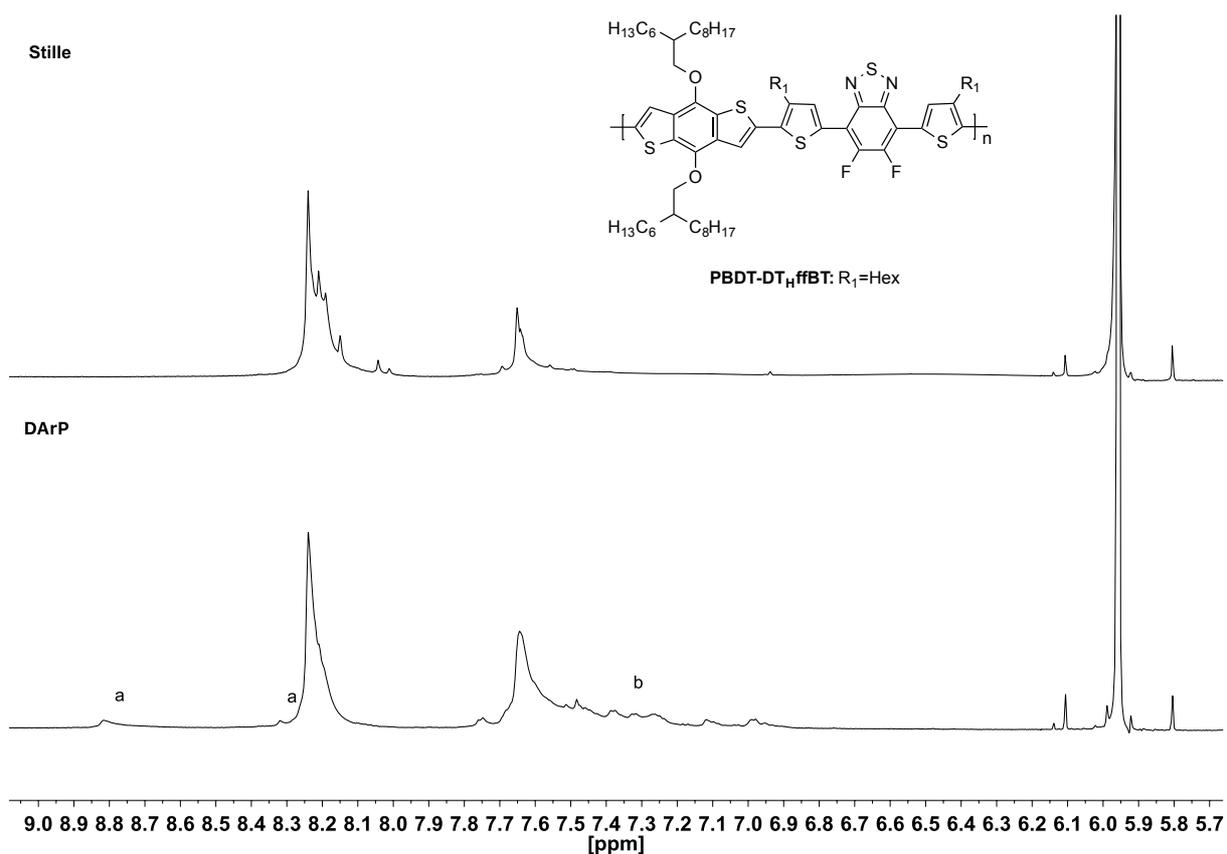


Abbildung 77: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von $\text{PBDT-DT}_n\text{ffBT}$ des Stille-Polymers (oben) und des DArP-Polymers (unten) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Am weitesten im Tieffeld gelegen sind die beiden Signale der aromatischen Protonen in einem Intensitätsverhältnis von 1:1. Das Multiplett im Bereich von 8.10-8.30 ppm kann den Protonen des BDT-Bausteins und im Bereich von 7.53-7.71 ppm den Protonen der Alkylthiophene zugeordnet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PBDT-DT_nffBT**, synthetisiert über die DArP, kann das Auftreten von zusätzlichen Signalen bei einer chemischen Verschiebung um 8.32 und 8.82 ppm (a) und im Bereich von 6.90-7.51 ppm (b) beobachtet werden. Die zusätzlichen Signale deuten, wie bereits beschrieben, auf die Anwesenheit struktureller Defekte in der Polymerkette hin, die auf die Homokupplung der BT-Einheiten^[59] bzw. der BDT-DT-Einheiten^[128] zurückgeführt werden kann.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Absorptionsverhalten sowohl in *o*-Dichlorbenzol als auch im Film analysiert. Tabelle 22 fasst die Werte der Absorptionsmaxima des Stille- und des DArP-Polymers zusammen.

Tabelle 22: Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max.Abs.}}$) der Chloroform-Fractionen von **PBDT-DT_HffBT in *o*-DCB und im Film**

Ansatz	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] in Lösung	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] im Film (Schulter)
Stille	405, 557	432, 622
DArP	405, 562	423, 607, (643)

Für die Messungen in *o*-Dichlorbenzol wird im Absorptionsspektrum sowohl für das Stille-Polymer (schwarze durchgezogene Linie) als auch für das DArP-Polymer (rote durchgezogene Linie) eine nahezu identische Lage und Form der Banden verzeichnet (Abbildung 78). Die absoluten Absorptionsmaxima von **PBDT-DT_HffBT** werden für das Stille-Polymer bei 557 nm und leicht bathochrom verschoben bei 562 nm für das DArP-Polymer beobachtet. Bei einer Wellenlänge um 400 nm wird weiterhin jeweils ein lokales Maximum erhalten. Im Vergleich zu den Spektren in Lösung sind die Absorptionsbanden im Filmspektrum für beide Polymere stark verbreitert und rotverschoben. Für die langwelligeren Maxima ergibt sich eine bathochrome Verschiebung zu 622 nm für das Stille-Polymer (schwarze gestrichelte Linie) und zu 607 nm für das DArP-Polymer (rote gestrichelte Linie). Für das Copolymer **PBDT-DT_HffBT**, hergestellt über die DArP, wird zudem eine leicht ausgeprägte Schulter bei 643 nm beobachtet.

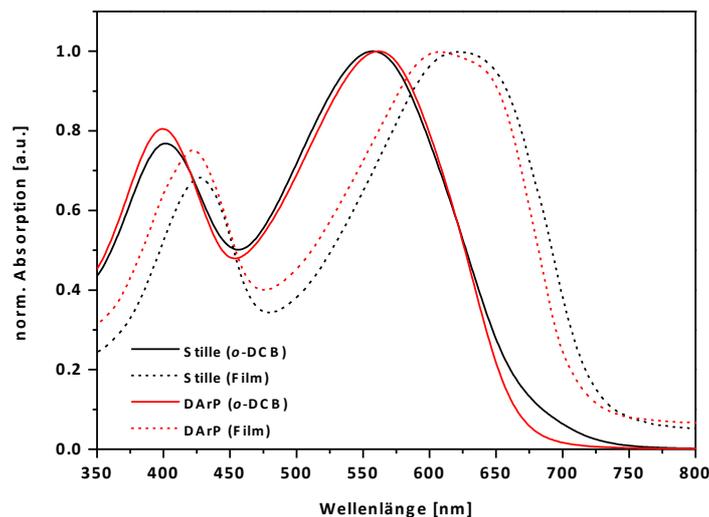


Abbildung 78: Normierte Absorptionsspektren des Stille-Polymers (schwarze Linie) und des DArP-Polymers (rote Linie) in *o*-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie)

Im Vergleich zu dem oben beschriebenen Copolymer **PBDT-DT_{EH}ffBT** ist durch die Modifikation der Struktur zu einer linearen Alkylkette an den Thiophen-Einheiten die Ausbildung einer energetisch niedrigen Absorptionsschulter nur im Ansatz für das DArP-

Polymer im Filmspektrum erkennbar. Das Aggregationsverhalten ist somit deutlich weniger ausgeprägt als bei dem Copolymer **PBDT-DT_{EH}ffBT** mit verzweigter Alkylkette an den Thiophen-Einheiten.

Wang et al.^[32] beschreiben für das von ihnen synthetisierte Copolymer **PBDT-DT_HffBT** ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 550 nm und eine kurzwellige Absorptionsbande um 400 nm in Lösung. Im Filmspektrum beschreibt die Arbeitsgruppe eine Verbreiterung der Banden und eine starke Rotverschiebung des absoluten Absorptionsmaximums ($\lambda = 626$ nm). Die Ergebnisse im Vergleich zu den literaturbekannten Daten zeigen somit für das Stille-Polymer ein vergleichbares Lösungs- und Filmspektrum. Sowohl die Lage als auch die Form der Banden sind identisch. Für das DArP-Polymer zeigen sich geringe Unterschiede im Absorptionsverhalten. Eine mögliche Erklärung könnte in Zusammenhang mit den Homokupplungsdefekten der BT- und BDT-DT-Einheiten diskutiert werden. Beispielsweise zeigen die Untersuchungen in der Dissertation von *Sebastian Kowalski*^[132] zur Synthese von **PCPDTBT** (vgl. Abbildung 11 und Abbildung 12) eine bathochrome Verschiebung des absoluten Absorptionsmaximums beim Vergleich der Ansätze mit und ohne BT-BT-Homokupplungsanteilen. Der Grad der bathochromen Verschiebung ist dabei vom Anteil der homogegekuppelten Einheiten abhängig. Für **PBDT-DT_HffBT** wird beispielsweise ein deutlich höherer Anteil an BT-BT-Fehlverknüpfungen (ca. 4 %) als für **PBDT-DT_{EH}ffBT** (ca. 1 %) verzeichnet, sodass sich die Absorptionseigenschaften für **PBDT-DT_HffBT** im Vergleich zu dem Copolymer, hergestellt über die Stille-Kupplung, bzw. der Literatur mehr unterscheiden. Zur Verringerung der Homokupplungsdefekte bei der DArP für **PBDT-DT_HffBT** müssen, wie für **PBDT-DT_{EH}ffBT**, die Reaktionsbedingungen der Polykondensationsreaktion hinsichtlich geeigneter Katalysatoren, Liganden sowie Additiven und Lösemitteln weiter optimiert werden.

Im Folgenden werden die Lage der Grenzorbitale und optischen Banden der über die Stille-Kupplung und DArP synthetisierten Copolymere **PBnDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_{R1}ffBT** (R1 = Ethex, Hex) miteinander verglichen (Tabelle 23). Die optische Bandlücken wurden, wie in Kapitel 3.4.3, über die langwelligsten Banden der Absorptionsspektren der jeweiligen Polymerfilme abgeschätzt und die Bestimmung der Lage der HOMOs erfolgte über Photoelektronenspektroskopie unter Atmosphärenbedingungen.^[110, 111] Die Lage der LUMOs erfolgte rechnerisch (vgl. Formel (1), vgl. Kapitel 3.4.2).

Tabelle 23: Optische Bandlücken (E_g^{opt}), Energien des höchsten besetzten Molekülorbitals (E_{HOMO}) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (E_{LUMO}) von $PBnDT-DT_{EHffBT}$ und $PBDT-DT_{RffBT}$

Polymer	Ansatz	E_g^{opt} [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
$PBnDT-DT_{EHffBT}$	Stille	2.06	-5.16	-3.10
	DArP	2.05	-5.14	-3.09
$PBDT-DT_{EHffBT}$	Stille	2.11	-5.10	-3.0
	DArP	2.11	-5.10	-3.0
$PBDT-DT_{HffBT}$	Stille	2.0	-4.97	-3.0
	DArP	2.0	-4.95	-3.0

Für **$PBnDT-DT_{EHffBT}$** ergeben sich für beide Synthesestrategien vergleichbare geringe optische Bandlücken (E_g) von 2.06 (Stille) und 2.05 eV (DArP). Das Copolymer zählt somit, wie die beiden Copolymere **$PBTff4T-2OD$** und **$PffBT4T-2OD$** , zu den low-bandgap Polymeren.^[21] Die Lage der LUMOs ($E_{LUMO} \approx -3.10$ eV) und der jeweiligen HUMOs ($E_{HOMO} \approx -5.15$ eV) ist für beide Polymere ebenfalls nahezu identisch.

Für **$PBDT-DT_{EHffBT}$** wurden für das Stille- und das DArP-Polymer identische optische Bandlücken (E_g) von 2.11 eV ermittelt. Die Lage der LUMOs ($E_{LUMO} = -3.0$ eV) und der jeweiligen HOMOs ($E_{HOMO} = -5.10$ eV) ist für beide Polymere ebenfalls identisch. Für **$PBDT-DT_{HffBT}$** wurden für beide Copolymere etwas niedrigere Bandlücken (E_g) von 2.0 eV erhalten. Für die HOMO-Energielevel wurden Werte knapp oberhalb von -5.0 eV ermittelt.

4.4.3 Anwendung in organischen Solarzellen

Die elektronischen Eigenschaften der über die Stille-Kreuzkupplung und Direktarylierungs-Polykondensation synthetisierten Copolymere **$PBnDT-DT_{EHffBT}$** und **$PBDT-DT_{RffBT}$** (R1 = Ethex, Hex) wurden nach der Analyse der optischen Eigenschaften durch den Einbau in invertierten, organischen Solarzellen untersucht. Die Herstellung der invertierten „bulk-heterojunction“ Solarzellen erfolgte erneut in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe für Elektronische Bauelemente von Professor Dr. Thomas Riedl an der Bergischen Universität Wuppertal.

Der Aufbau der verwendeten invertierten „bulk-heterojunction“ Solarzellen ist in Abbildung 79 dargestellt und folgt dem in der Literatur beschriebenen Herstellungsprozess.^[25, 32] Auf ein mit ITO (ITO – indium tin oxide) beschichtetes Glassubstrat wurde mittels Spincoating die Elektronenextraktionsschicht PEDOT:PSS (PEDOT:PSS – Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) aufgebracht. Die photoaktive Schicht bestand aus den Copolymeren **PBnDT-DT_{EH}ffBT** bzw. **PBDT-DT_{R1}ffBT** (R1 = Ethex, Hex) als Donor-Materialien und dem Fulleren-Derivat PC₇₀BM als Akzeptormaterial. Das jeweilige Polymer wurden zusammen mit PCBM (Verhältnis 1:1) in *o*-Dichlorbenzol Lösung (10 mg/mL) angemischt und für 8 h bei 110 °C gerührt. Zur Auftragung der Schicht auf das ITO-Substrat wurde ein Spin-Coater (Beschichtungsdauer: 60 s) bei einer Drehgeschwindigkeit von 500 rpm verwendet. Zum Schluss wurden als Löcherextraktionsschicht Calcium und als Kathode eine Silberschicht bei einem Druck von 10⁻⁷ mbar thermisch aufgedampft.^[25, 32]

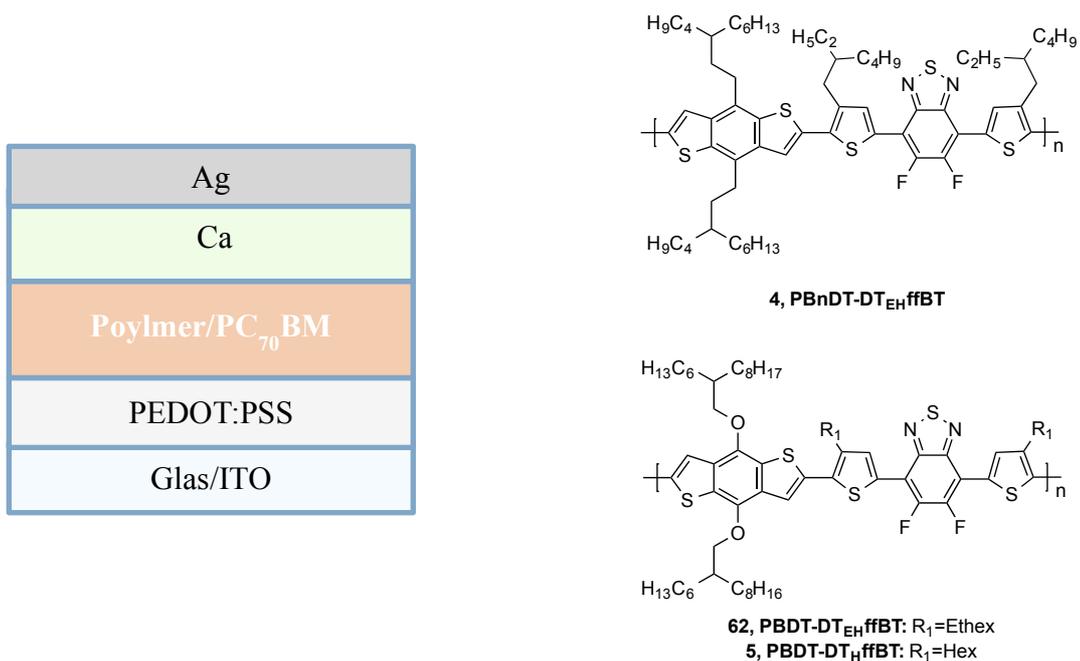


Abbildung 79: Schematischer Aufbau einer invertierten „bulk-heterojunction“ Solarzelle und Strukturen der Donor-Materialien

Zur Bestimmung der Zellparameter und der Effizienz wurde die fertige Zelle unter Bestrahlung mit dem terrestrischen AM1.5 Sonnenspektrum (direkte und diffuse Strahlung) bei eingestrahelter Leistung von 100 mW/cm² vermessen.

Bei der Messung der invertierten Solarzellen konnten keine Solarzellen-Charakteristika gemessen werden. Die Energieumwandlungseffizienzen (PCE) betragen nahezu 0 %. Eine mögliche Erklärung könnten hier das wenig ausgeprägte bis fehlende Aggregationsverhalten der Copolymere in Lösung sein, da *Liu et al.*^[133] in ihren Untersuchungen eine starke Aggregation in Lösung als eine wichtige Voraussetzung für die Bildung einer idealen Polymer:Akzeptor Morphologie in der OSC beschreiben. Außerdem könnten zudem die zu geringen Kettenlängen der Copolymere eine zu geringe Aggregation der aktiven Schicht in der „bulk-heterojunction“ Solarzelle hervorrufen und damit eine Ladungsträgerextraktion unmöglich machen.^[132, 133] Um jedoch eine genauere Aussage treffen zu können, müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

5 Ergebnisse des Copolymers PBDB-T

5.1 Synthesestrategie

Auf dem Gebiet der Non-Fulleren-basierten OSCs entwickelten *Zhao et al.*^[37] 2016 das Donor-Material **PBDB-T**. Wie in Kapitel 1.1.2 beschrieben, konnten in Kombination mit dem Akzeptor-Material **ITIC** OSCs mit einer Effizienz von 11.3 % erhalten werden. **PBDB-T** wurde über eine Stille-Kreuzkupplung ausgehend von 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl]-benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (**BDT-T-Sn**) und 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophen-4,8-dion (**BDD-Br**) hergestellt (Abbildung 80).^[36]

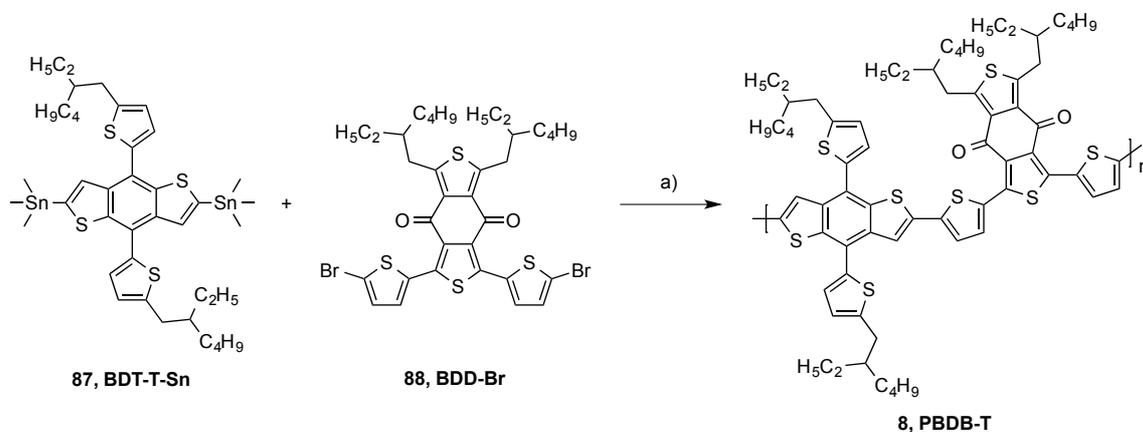


Abbildung 80: Polykondensationsreaktion zur Darstellung von PBDB-T durch Stille-Kreuzkupplung nach *Zhao et al.*^[37]

a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 135 °C, 3 d.

In diesem Teil der Dissertation wird das Copolymer **PBDB-T** zunächst über eine Stille-Kreuzkupplung nach den Arbeiten von *Zhao et al.*^[37] und weiterführend über die Direktarylierungs-Polykondensation synthetisiert (Abbildung 81). Hierbei sollen die Reaktionsbedingungen, abgeleitet aus den optimierten Ergebnissen zur Darstellung von **PBnDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_{R1}ffBT**, (Kapitel 4.3) angewendet werden.

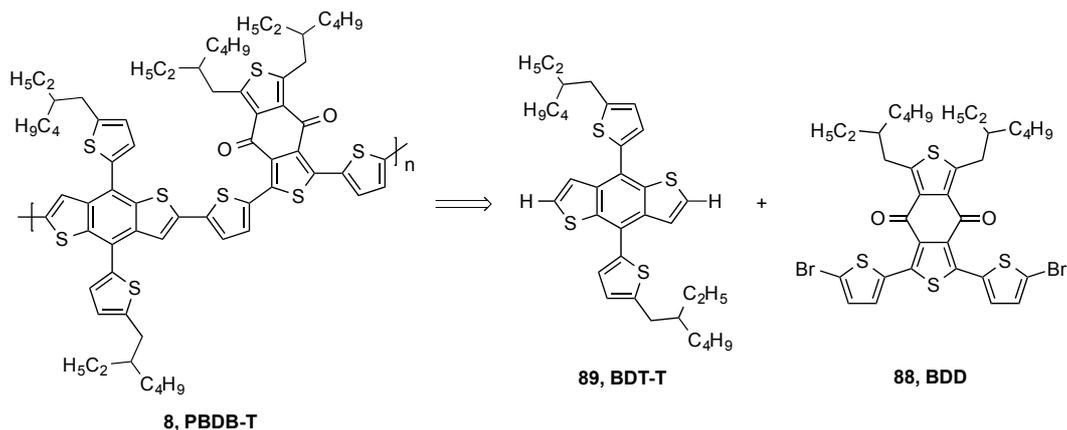


Abbildung 81: Retrosynthetische Überlegung zur Darstellung von *PBDB-T* durch *DARP*

Bei der Direktarylierungs-Polykondensation wird das unsubstituierte Monomer 4,8-Bis[5-(2-ethylhexyl)thien-2-yl]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (**BDT-T**) mit dem bromierten Comonomer **BDD-Br** umgesetzt.

5.2 Synthese der BDT-T-basierten Monomere

Abbildung 82 zeigt das Syntheschema zur Herstellung des stanniierten Benzodithiophen-Thiophen-Bausteins **BDT-T-Sn**, ausgehend vom kommerziell erhältlichen Thiophen (**90**).

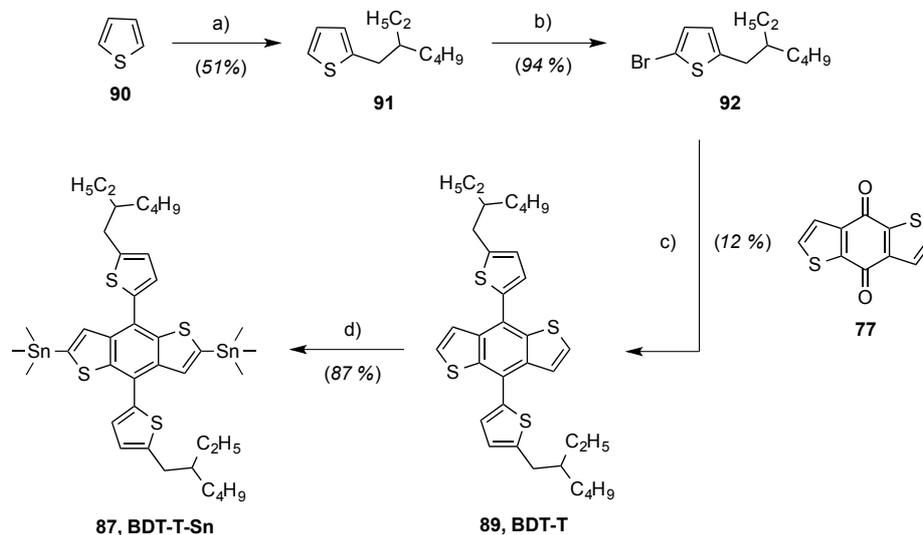


Abbildung 82: Synthese des stanniierten Benzodithiophen-Thiophen-Bausteins *BDT-T-Sn*

- a) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), 2-Ethylhexylbromid, THF, -78 °C auf 60 °C, 24 h; b) NBS, Eisessig/CHCl₃, 0 °C auf RT, 4 h; c) 1. *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), 2. **77**, 3. Sn(II)Cl₂, 0 °C auf 50 °C, THF, 10%ige HCl, 24 h; d) *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), Me₃SnCl (1 M in *n*-Hexan), THF, -78 °C auf RT, 24 h.

Im ersten Schritt der vierstufigen Synthese wird Thiophen mit *n*-Butyllithium und 2-Ethylhexylbromid zu 2-(2-Ethylhexyl)thiophen (**91**) umgesetzt.^[134] In einer anschließenden Bromierungsreaktion mit *N*-Bromsuccinimid reagiert das Alkylthiophen **91** zu 2-Brom-5-(2-ethylhexyl)thiophen (**92**).^[106] Zum Aufbau des **BDT-T**-Gerüsts wird Verbindung **92** zunächst mit *n*-Butyllithium und anschließend mit dem BDT-Baustein **77** zur Reaktion gebracht. Durch Zugabe salzsaurer Zinn(II)chlorid-Lösung wird in einer Rearomatisierung das Monomer **BDT-T** als gelbes Öl in einer Gesamtausbeute von 6 % erhalten (ausgehend von Thiophen (**90**)).^[135] Die Stannylierung von **BDT-T** erfolgt nach der Vorschrift von *Bhuwalka et al.*^[135] unter Verwendung von *n*-Butyllithium und Trimethylzinnchlorid. **BDT-T-Sn** wird in Form eines gelben Öls in einer Ausbeute von 87 % erhalten.

Die massenspektrometrischen Analysen (APCI) ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M+H]^+ = 579.2241$ (für **BDT-T**) bzw. von $m/z [M+H]^+ = 904.1324$ (für **BDT-T-Sn**) für die Molekül-Kationen. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung werden im ¹H-NMR-Spektrum für die aromatischen Protonen von **BDT-T** erwartungsgemäß vier Dubletts erhalten (Abbildung 83 oben). Die beiden Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 7.46 und 7.64 ppm können den Protonen der Benzodithiophen-Einheit zugeordnet werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 6.89 ppm und 7.29 ppm werden die Protonen der alkylierten Thiophenringe beobachtet. Die Signale der korrespondierenden tertiären Kohlenstoffatome ($\delta = 127.9, 127.7, 125.6, 124.2, 123.7$ ppm) sind im ¹³C{H}-NMR-Spektrum im Vergleich zu den quaternären aromatischen Kohlenstoffatomen ($\delta = 145.9, 138.9, 137.0, 136.5$ ppm) im Hochfeld gelegen. Für **BDT-T-Sn** werden im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 83 unten) drei Dubletts mit einer Intensität von 1:1:1 für die aromatischen Protonen erhalten ($\delta = 7.74$ ppm). Die Signale der aliphatischen Protonen der Alkylketten sind im ¹H-NMR-Spektrum für beide Verbindungen unterhalb 2.90 ppm und die entsprechenden Signale der Kohlenstoffatome im ¹³C{H}-NMR-Spektrum unterhalb von 42.0 ppm zu finden. Für **BDT-T-Sn** wird zusätzlich im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei 0.45 ppm für die Protonen der SnMe₃-Gruppen beobachtet. Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum zeigt sich für die korrespondierenden Kohlenstoffatome ein Signal bei -8.34 ppm. Desweiteren werden im ¹H-NMR-Spektrum für **BDT-T-Sn** zusätzliche Signale (a, b, c) im aromatischen Bereich beobachtet, die den unvollständigen Umsatz (monostannyliertes Nebenprodukt) von **BDT-T** zeigen. Die Abtrennung des Nebenproduktes war durch säulenchromatographische Reinigung mit Kieselgel nicht möglich.

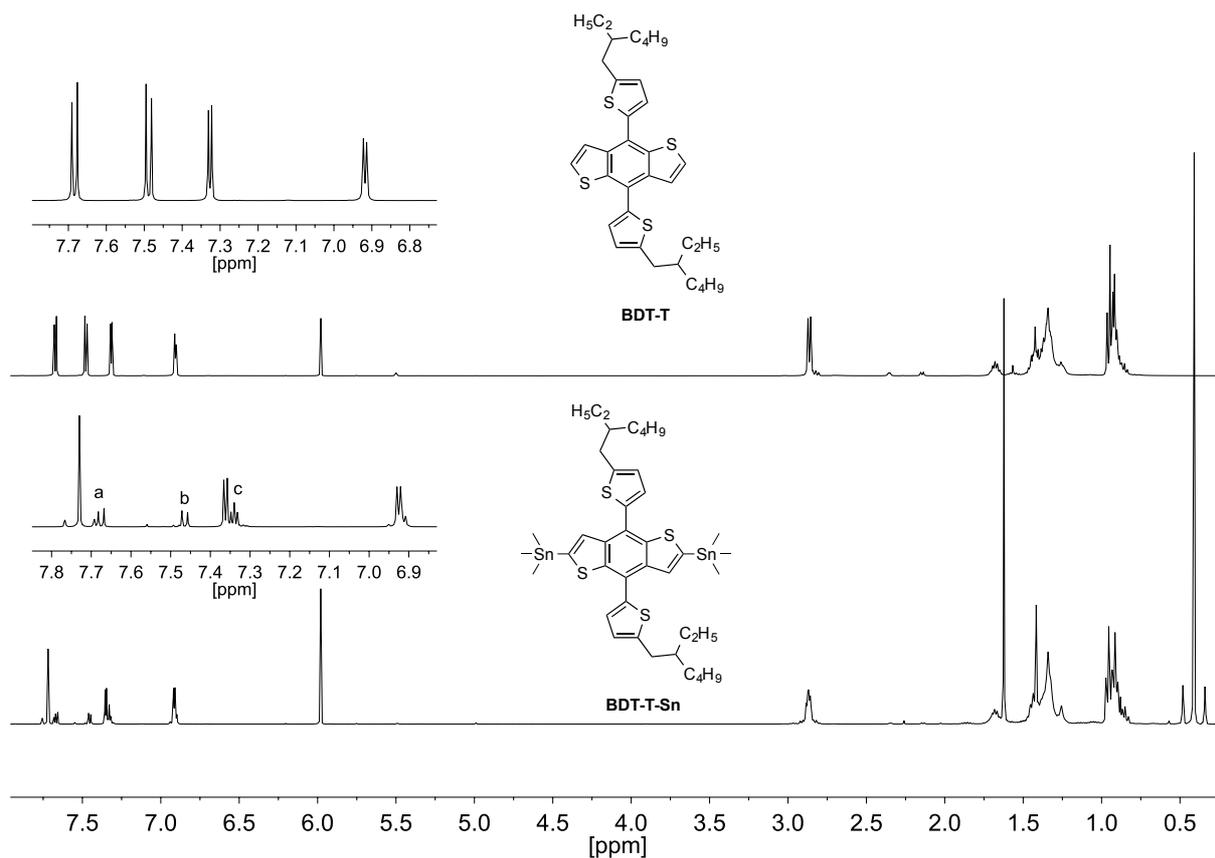


Abbildung 83: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *BDT-T* (oben) und *BDT-T-Sn* (unten) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

5.3 Synthese des BDD-basierten Monomers

Abbildung 84 zeigt die Synthese von 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäure (**91**), die für die Herstellung des Monomers **BDD-Br** benötigt wird. In einer Bromierungsreaktion wurde Thiophen-3,4-dicarbonsäure (**90**) mit elementarem Brom in Eisessig umgesetzt.^[136] Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 52 % erhalten.

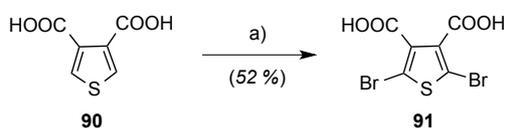


Abbildung 84: Bromierungsreaktion von Thiophen-3,4-dicarbonsäure

a) Brom, Eisessig, 80 °C, 24 h.

In Abbildung 85 ist das Syntheschema zur Darstellung des Benzodithiophendion-basierten Monomers (**BDD-Br**), ausgehend vom kommerziell erhältlichen Thiophen (**90**), aufgezeigt. Dieses wurde mit *n*-Butyllithium und 3-(Brommethyl)heptan zu 2,5-Bis-[2-ethylhexyl]-

thiophen (**93**) umgesetzt.^[137] Zum Aufbau des Benzodithiophendion-Grundgerüsts wurde 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäure (**91**) mit Oxalylchlorid und einer katalytischen Menge an DMF in das entsprechende Säurechlorid überführt und anschließend mit 2,5-Bis(2-ethylhexyl)thiophen versetzt.^[137] Die Reaktion entspricht mechanistisch einer Friedel-Craft-Acylierung, bei der eine katalytische Menge Aluminiumtrichlorid (AlCl₃) eingesetzt wird. In einer nachfolgenden Stille-Kreuzkupplung wurde die Verbindung **94** weiter mit 2-(Tributylstannyl)thiophen unter Einsatz von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator umgesetzt.^[137] Im letzten Schritt erfolgte die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid.^[137] 1,3-Bis(5-bromthien-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]-dithiophen-4,8-dion (**BDD-Br**) wurde in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 36 % (ausgehend von Thiophen **90**) erhalten.

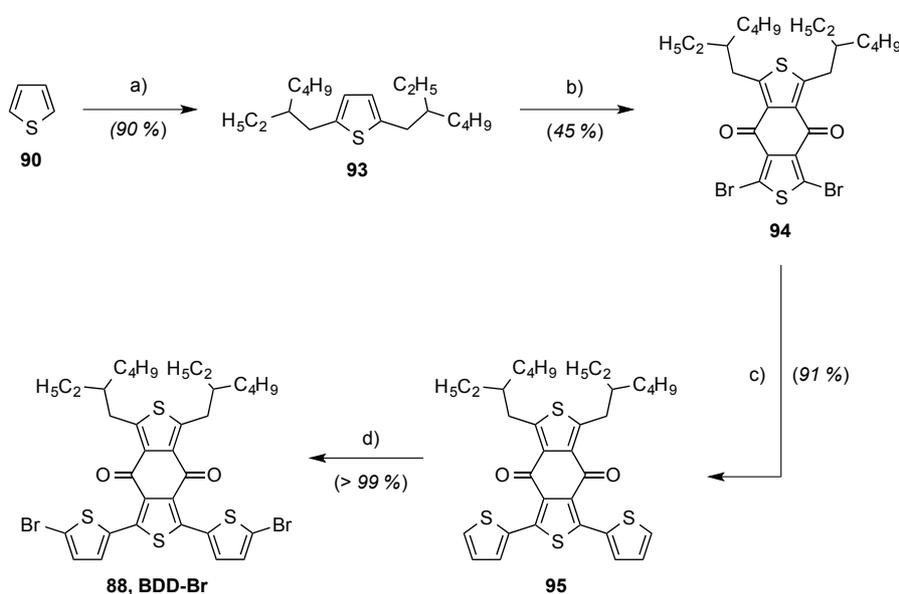


Abbildung 85: Syntheschema zur Darstellung von BDD-Br

a) 1. Thiophen, *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan), 2. 3-(Brommethyl)heptan, RT auf 80 °C, THF, 22 h; b) 1. **91**, (COCl)₂, DMF, Toluol, 0 °C auf 80 °C, 2 h, 2. **93**, AlCl₃, DCM, 0 °C, 1 h; c) 2-(Tributylstannyl)thiophen, Pd(PPh₃)₄, Toluol, 130 °C, 24 h; d) NBS, Eisessig/CHCl₃, RT, 3 h.

Die massenspektrometrische Analyse (APCI) ergab ein Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M+H]^+ = 767.0180$ für das Molekül-Kation. Im ¹H-NMR-Spektrum, welches in Abbildung 86 (in Tetrachlorethan) dargestellt ist, werden für die Protonen der beiden Thiophen-Ringe zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 7.52 und 7.77 ppm erhalten. Die benzyliischen Protonen der CH₂-Gruppe und die Protonen der CH-Gruppen bilden jeweils ein Multiplett im Bereich von 3.19-3.22 bzw. 1.64-1.66 ppm aus. Unterhalb von 1.30 ppm werden die Signale der verbleibenden aliphatischen Protonen beobachtet. Im

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die entsprechenden Signale der aromatischen Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 130.7 und 130.2 ppm und das Signal des Kohlenstoffatoms der Keto-Funktionalität am weitesten tieffeldverschoben ($\delta = 177.6$ ppm) beobachtet. Für die aromatischen quaternären Kohlenstoffatome werden insgesamt sechs Signale erhalten. Die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome sind unterhalb von 42.0 ppm zu finden.

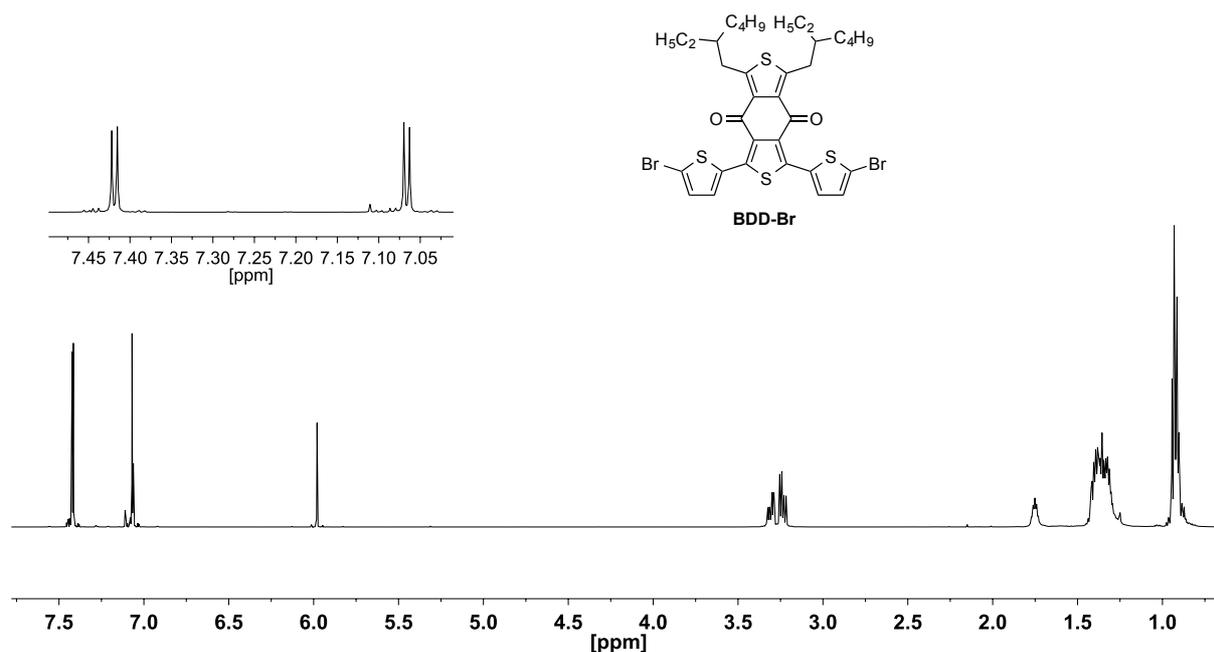


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum von BDD-Br in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

5.4 Synthese des Copolymers PBDB-T

5.4.1 Klassische Synthese des Copolymers PBDB-T (Stille-Kupplung)

In Abbildung 87 ist die Synthese von PBDB-T über eine Stille-Kreuzkupplung unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator in Chlorbenzol bei $145\text{ }^\circ\text{C}$ aufgezeigt.^[137] Das Copolymer wurde nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 19 % (Chloroform-Fraktion) mit einem sehr geringen zahlenmittleren Molekulargewicht von $M_n = 4.3$ kDa erhalten.

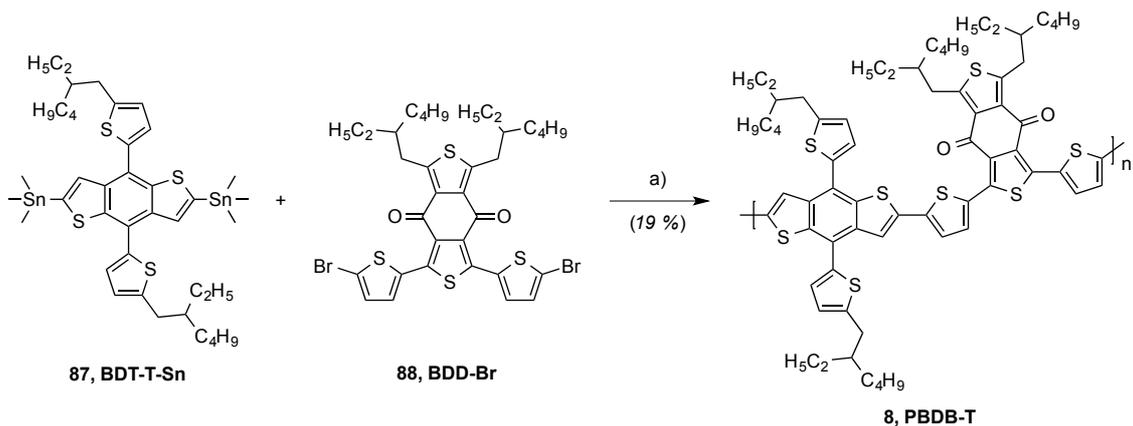


Abbildung 87: Synthese von PBDB-T durch Stille-Kupplung

a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 135 °C, 3 d.

5.4.2 DARP-Synthese des Copolymers PBDB-T

Die Synthese des Copolymers **PBDB-T** über die Direktarylierungs-Polykondensation erfolgte über die Reaktion des unsubstuierten Monomers **BDT-T** mit dem Comonomer **BDD-Br** unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Katalysator, Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) als Ligand, Cs_2CO_3 als Base und PivOH als Additiv in Toluol bei 125 °C für 72 h (Abbildung 88).^[73] **PBDB-T** wurde nach Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 35 % (13 % für die Chloroform-Fraktion, 13 % für die CB-Fraktion, 9 % für die *o*-DCB-Fraktion) erhalten.

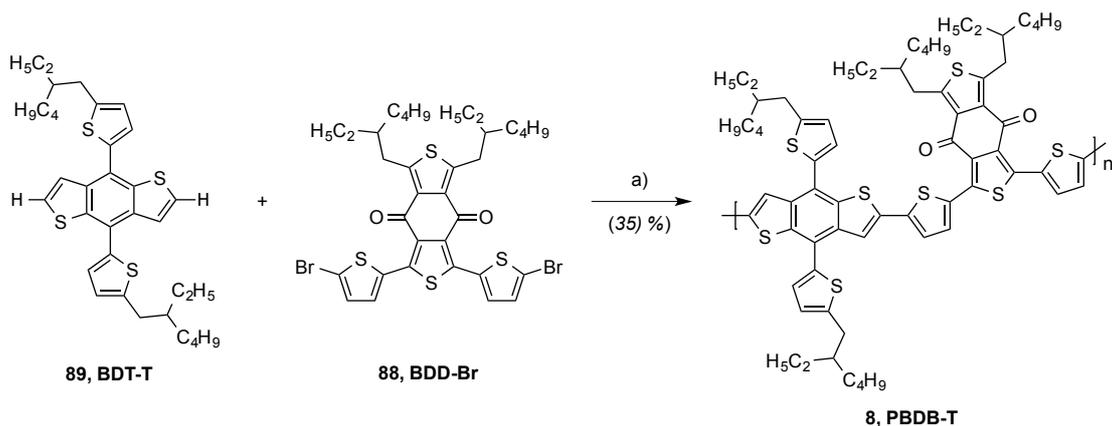


Abbildung 88: Synthese von PBDB-T durch Direktarylierungs-Polykondensation

a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**), Cs_2CO_3 , PivOH, Toluol, 125 °C, 72 h.

5.5 Vergleich und Charakterisierung des Copolymers PBDB-T durch Stille-Kupplung und DArP

Tabelle 24 fasst die Molekulargewichte (M_n und M_w) und Polydispersitätsindezes für **PBDB-T**, synthetisiert über die Stille-Kupplung und Direktarylierungs-Polykondensation, für die jeweils höchstmolekularen Fraktionen zusammen (vgl. Abbildung 87 und Abbildung 88).

Tabelle 24: Molekulargewichte M_n und M_w und PDIs der höchstmolekularen Fraktionen der beiden Ansätze von PBDB-T

Ansatz	Fraktion	M_n [kDa]	M_w [kDa]	PDI [M_w/M_n]
Stille	Chloroform	4.3 ^a	6.5	1.5
DArP	<i>o</i> -Dichlorobenzol	23.9 ^b	45.4	1.9

^a Bestimmt über GPC mit Chloroform als Eluent, ^b Bestimmt über HT-GPC mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent bei 160 °C

Nur für das über die Direktarylierungs-Polykondensation synthetisierte Polymer konnten hohe zahlenmittlere Molekulargewichte von 23.9 kDa erhalten werden (Stille: $M_n = 4.3$ kDa), was einer Anzahl an Wiederholungseinheiten von ca. 20-21, bezogen auf M_n , entspricht. Das geringere zahlenmittlere Molekulargewicht für das über die Stille-Kupplung synthetisierte Copolymer kann vermutlich auf die Verunreinigungen des Comonomers **BDT-T-Sn** (Monostannylierung von **BDT-T-Sn**) zurückgeführt werden. Monostannyliertes **BDT-T-Sn** reagiert bei der Polykondensationsreaktion als Endcapper^[138], sodass hauptsächlich nur kurzkettige Oligomere (3-4 Wiederholungseinheiten) gebildet wurden. Aus diesem Grund wird bei der weiteren Charakterisierung nur **PBDB-T**, synthetisiert über die DArP, berücksichtigt.

In Abbildung 89 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **PBDB-T**, synthetisiert über die DArP in deuteriertem Tetrachlorethan (gemessen bei 80 °C) abgebildet.

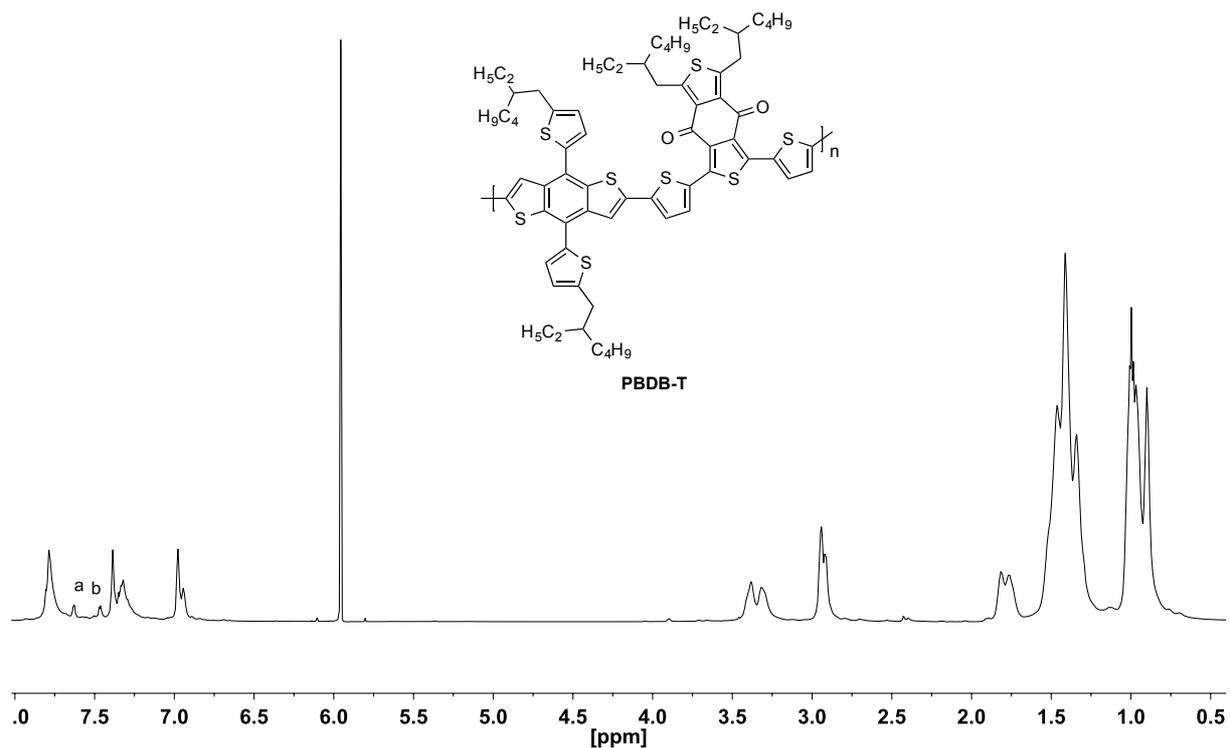


Abbildung 89: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PBDB-T des DARP-Polymers in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren werden im aromatischen Bereich drei Multipletts in einem Bereich von 6.93-8.31 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 4:4:2 erhalten, die die erfolgreiche Kupplung der beiden Monomere zeigen. Die zusätzlichen Signale (a, b) in diesem Bereich sind vermutlich auf strukturelle Defekte (Homokupplungsdefekte) in der Polymerkette zurückzuführen. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.31-3.42 ppm sind die Signale der Protonen der benzyllischen CH_2 -Gruppen der BDD-Einheit zu finden. Die CH_2 -Gruppen der BDT-T Einheit bilden jeweils ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 2.91-2.95 ppm aus. Weiterhin werden für verbleibenden aliphatischen Protonen der Alkylketten Multipletts unterhalb von 1.83 ppm beobachtet.

Die Absorptions-Eigenschaften von **PBDB-T** der DARP sind in Tabelle 25 zusammengefasst (Betrachtung der *o*-Dichlorbenzol-Fractionen).

Tabelle 25: Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max.Abs.}}$) der *o*-DCB-Fraktion von PBDB-T durch DARP in *o*-DCB und im Film

Ansatz	Fraktion	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] in Lösung	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] im Film (Schulter)
DARP	<i>o</i> -Dichlorbenzol	405, 536	382, 574, (620)

Für **PBDB-T** wird in Lösung (*o*-DCB, Abbildung 90) ein lokales Maximum mit geringer Intensität bei 405 nm und absolutes Absorptionsmaximum bei 536 nm beobachtet. Verglichen mit dem Lösungsspektrum sind im Filmspektrum die Banden bathochrom verschoben und die Absorptionsschulter weist eine höhere Intensität auf als in Lösung. Die Bande bei 574 nm sollte dem π - π^* -Übergang entlang der konjugierten Hauptkette des Polymers zugeschrieben werden, während die Schulter bei 620 nm durch intermolekulare Aggregation des Polymerketten zustande kommt.^[140, 141]

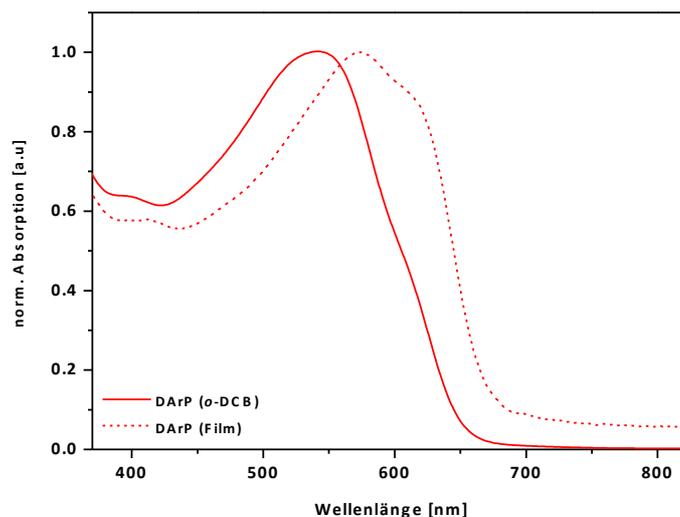


Abbildung 90: Normiertes Absorptionsspektrum von **PBDB-T**, synthetisiert über die DArP in *o*-DCB (durchgezogene Linie) und im Film (gestrichelte Linie)

Qian et al.^[139] untersuchten bereits 2012 das Absorptionsverhalten von **PBDB-T** sowohl in Lösung (*o*-DCB) als auch im Film. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Absorptionseigenschaften besitzt das synthetisierte Copolymer von *Qian et al.*^[137] der Arbeitsgruppe bereits in Lösung ein starkes Aggregationsverhalten und die Banden zeigen sowohl in Lösung als auch im Film eine nahezu identische Form und Lage. Im Vergleich zu unserem DArP-Polymer zeigt sich vor allem, dass das Aggregationsverhalten des DArP-Copolymers trotz höherem Molekulargewichts (DArP: $M_n = 23.3$ kDa, Literatur^[139]: $M_n = 11.5$ kDa) weniger stark ausgeprägt ist. Dies bestärkt die Vermutung, dass die zusätzlichen Signale im abgebildeten ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 89) auf strukturelle Defekte in der Polymerkette zurückzuführen sind. Zudem ist das absolute Absorptionsmaximum des DArP-Polymers im Vergleich zu den Literaturdaten um 6 nm hypsochrom verschoben, was wie bereits in Kapitel 4.4.2^[139] beschrieben, durch Homokupplungs-Defekte im Polymer hervorgerufen werden kann. Für eine genauere Identifizierung der Fehlverknüpfungen müssten jedoch weitere Untersuchungen unternommen werden.

Im Folgenden wird die Lage der Grenzorbitale und optischen Bandlücke des Copolymer **PBDB-T** betrachtet und dessen Anwendung als aktives Material in OSCs untersucht (Tabelle 26). Die optischen Bandlücke wurde erneut über die Absorptionsspektren der Polymerfilme bestimmt und die Lage der HOMOs wurde unter Verwendung des Photoelektronenspektroskopie (unter Atmosphärenbedingungen, vgl. Kapitel 3.4.3) abgeschätzt. Die Lage des LUMOs wurde rechnerisch ermittelt (vgl. Formel (1), Kapitel 3.4.3).^[110, 111]

Tabelle 26: Optische Bandlücke (E_g^{opt}), Energien des HOMOs (E_{HOMO}) und des LUMOs (E_{LUMO}) von PBDB-T durch DArP

Ansatz	E_g^{opt} [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
DArP	2.14	-4.94	-2.80

Für das das DArP-Polymer ergibt sich eine optische Bandlücke von 2.14 eV. Daraus resultiert eine Lage des LUMOs bei -2.80 eV und des HOMOs bei -4.94 eV.

5.5.1 Anwendung in organischen Solarzellen

Die elektronischen Eigenschaften des in dieser Arbeit über die Direktarylierungs-Polykondensation synthetisierten Copolymers **PBDB-T** wurde ebenfalls durch den Einbau in invertierte, organische Solarzellen in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Thomas Riedl an der Bergischen Universität Wuppertal untersucht. Der Aufbau der Solarzelle erfolgte nach dem in der Literatur beschriebenen Herstellungsprozess.^[37]

Auf ein mit ITO beschichtetes Glassubstrat wurde mittels Spincoating die Elektronenextraktionsschicht Zinkoxid (ZnO , *Fa. Infinity PV*, ~10-20 nm) aufgebracht. Die photoaktive Schicht bestand aus dem Copolymer **PBDB-T** als Donor-Material und **ITIC** als Akzeptormaterial. Die Polymer/**ITIC**-Mischung mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1 wurde unter Stickstoffatmosphäre in einer Chlorbenzol Lösung (20 mg/mL) angemischt und für > 8 h bei 50 °C gerührt. Die Polymer:**ITIC**-Lösung wurde dann bei Raumtemperatur auf ein ITO-Substrat als Dünnfilm prozessiert. Bei Auftragung der Schicht wurde ein Spin-Coater verwendet (Beschichtungsdauer: 60 s bei einer Drehgeschwindigkeit von 500 rpm). Direkt nach der Auftragung der photoaktiven Schicht wurde das beschichtete Substrat bei 160 °C für 30 min getempert. Zum Schluss wurde als Löcherextraktionsschicht MoO_3

(~ 10 nm) und als Kathode eine 100 nm dicke Silberschicht bei einem Druck von 10^{-7} mbar thermisch aufgedampft (Abbildung 91).^[37]

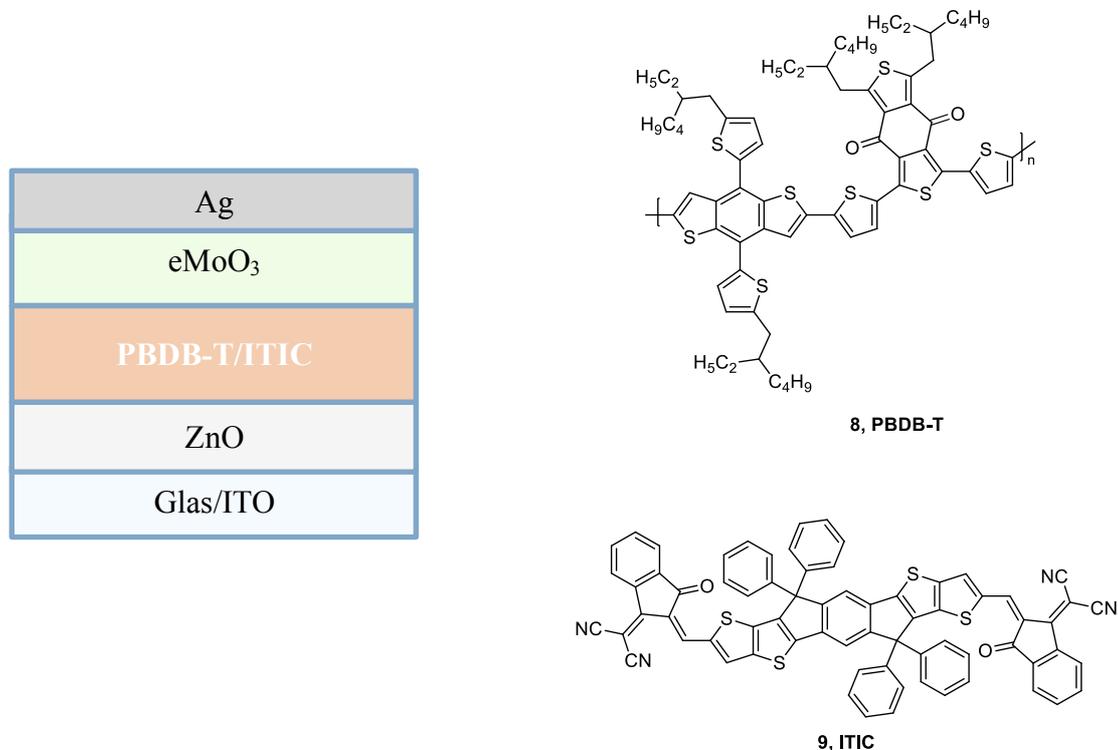


Abbildung 91: Schematischer Aufbau einer invertierten „bulk-heterojunction“ Solarzelle und Strukturen des Donor- und Akzeptor-Materials

Zur Bestimmung der Zellparameter und der Effizienz wurde die fertige Zelle unter Bestrahlung mit dem terrestrischen AM1.5 Sonnenspektrum (direkte und diffuse Strahlung) bei eingestrahelter Leistung von 100 mW/cm^2 vermessen.

Die Ergebnisse für das DArP-Polymer (*o*-Dichlorbenzol-Fraktion) sind in Tabelle 27 aufgezeigt.

Tabelle 27: Zellencharakteristik der invertierten Solarzelle von PBDB-T durch DArP bei Raumtemperatur

Polymer	PCE [%]	V _{oc} [V]	I _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]
PBDB-T	1.1	0.88	3.5	35

Für das über die DArP synthetisierte Copolymer **PBDB-T** konnte eine Energieumwandlungseffizienz (PCE) von 1.1 % und ein Füllfaktor von 35 % gemessen werden. Der geringe gemessene Füllfaktor deutet auf ein schlecht ausgebildetes Polymer/Non-Fulleren-Netzwerk hin bzw. lässt, wie auch bei den Copolymeren **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** (vgl. Kapitel 3.4.3), auf eine unzureichende Ausbildung der für hohe Effizienzen notwendigen Polymer-Non-Fulleren-Morphologie in der aktiven Schicht schließen.^[140] Die Arbeitsgruppe um *Hou*^[139] hat zudem herausgefunden, dass die OSC-Leistung für **PBDB-T**, wie auch bei den Copolymeren **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** (vgl. Kapitel 3.4.3), stark vom Prä-Aggregationsverhalten der Polymerketten in Lösung bestimmt wird. Durch den niedrigen Grad an Aggregation des DArP-Polymers in Lösung kann die notwendige, optimale Blend-Morphologie nicht ausgebildet werden. Neben dem geringeren Aggregationsgrad in Lösung konnten *Qian et al.*^[139] ebenfalls aufzeigen, dass eine Korrelation zwischen der Morphologie der Filme und der Verarbeitungstemperatur der Polymer:Akzeptor-Lösung besteht. Die bei der Lösungsherstellung verwendete Temperatur hat einen Einfluss auf die Orientierung der Moleküle sowie auf die Kristallinität der D/A-Mischung. Für eine Optimierung der Eigenschaften müssten somit weitere Versuche in Hinblick auf die Verbesserung der Morphologie der Solarzellen durchgeführt, und wie bei dem Copolymer **PffBT4T-2OD** durchgeführt (siehe Kap. 3.4.3) die Prozessierungstemperaturen der D/A-Lösung variiert werden, um an die Energieumwandlungseffizienzen der Literatur (PCE: 11.3 %)^[37] heranzukommen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Aufbauend auf den Arbeiten von *Liu et al.*^[33] wurden im ersten Teil der Arbeit die in organischen Solarzellen hocheffizienten, konjugierten Polymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4D-2OD** erstmals über die Direktarylierungs-Polykondensation (DArP) hergestellt und mit denen über die klassische Synthesemethode synthetisierten Copolymeren verglichen (Abbildung 92).

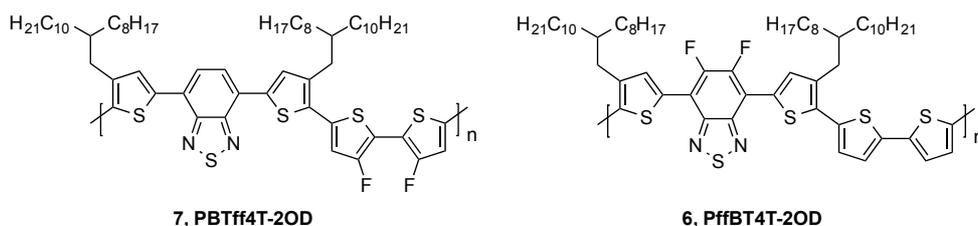


Abbildung 92: Strukturen der Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD**

Für die Darstellung der Donor-Akzeptor Polymere *durch* DArP wurden zwei verschiedene Synthesestrategie verfolgt, bei denen zunächst die in der Einleitung beschriebenen DArP-Reaktionsparameter von *Ozawa*^[65] und *Fagnou*^[50] und deren Weiterentwicklung durch andere Arbeitsgruppen angewendet wurden (Synthesestrategie 1).^[45, 59, 74-76] Beim Vergleich der Absorptions-Eigenschaften für **PBTff4T-2OD** und **PffBT4D-2OD** aus der DArP-Synthesestrategie 1 mit den Literaturdaten zeigten sich für die Copolymere deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Kupplungsmethode. Für die über die klassische Stille-Synthesemethode hergestellten Polymere wurden in den Absorptionsspektren eine deutliche Rotverschiebung der Banden sowie ein zusätzliches Maximum bei 700 nm beobachtet. Zudem konnten für **PBTff4T-2OD** und **PffBT4D-2OD** aus der DArP-Synthesestrategie 1 nur geringe Molekulargewichte ($M_n = 12.2$ kDa für **PBTff4T-2OD** und $M_n = 9.7$ kDa für **PffBT4T-2OD**) erhalten werden. Um höhere Molekulargewichte und damit einhergehende Veränderung der Absorptions-Eigenschaften zu erzielen, wurden die beiden Copolymere in einer zweiten DArP-Synthesestrategie hergestellt. Die Reaktionsbedingungen folgten den Experimenten der DArP von **PCPDBT** aus der Weiterentwicklung der Fagnou-Bedingungen von *Scherf et al.*^[59]. Weiterhin wurden die von den Mitarbeitern um *Leclerc*^[73] eingeführten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von anspruchsvollen Phosphin-Liganden angewandt. Im Vergleich zu Synthesestrategie 1 konnten **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD** über Synthesestrategie 2 sowohl in höheren Ausbeuten als auch in höheren zahlenmittleren Molekulargewichten gewonnen werden. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Copolymers **PBTff4T-2OD** zeigte in Hinblick auf die Absorptions-Eigenschaften einen

Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten und dem Prä-Aggregationsverhalten in Lösung. Es konnte unter Berücksichtigung von NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, dass das Aggregationsverhalten sehr empfindlich auf die Anwesenheit von strukturellen Defekten, hauptsächlich Homokupplungs-Defekten (vgl. Abbildung 93), reagiert. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Verringerung der strukturellen Defekte erhöhte den Grad der Prä-Organisation der Polymere mit vergleichbaren Molekulargewichten in Lösung.

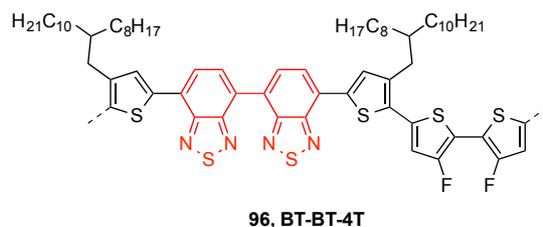


Abbildung 93: Homokupplungsdefekt von BT-BT in PBTff4T-2OD

Da die Copolymere **PBnDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DTffBT** eine ähnliche Grundstruktur wie die Copolymere **PBTff4T-2OD** und **PffBT4D-2OD** aufweisen, wurde zu deren Darstellung ebenfalls der sterisch anspruchsvolle Phosphin-Ligand **L2** verwendet und **PBnDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_{R1}ffBT** (R1 = Ethex, Hex) mit unterschiedlichen Seitenketten am BDT-Baustein über die Direkt-arylierungs-Polykondensation synthetisiert. Diese wurden mit denen über die klassische Stille-Synthesemethode synthetisierten Copolymeren bzw. den Referenzmaterialien aus der Literatur verglichen. Außerdem wurden die optimierten DArP-Reaktionsbedingungen auch auf das Copolymer **PBDB-T** übertragen (Abbildung 94).

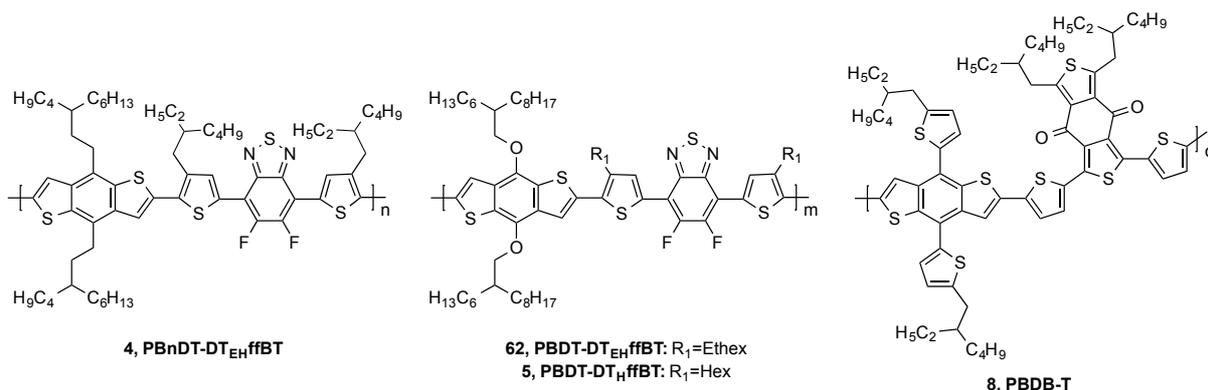


Abbildung 94: Strukturen von PBnDT-DT_{EH}ffBT, PBDT-DT_{R1}ffBT und PBDB-T

Für **PBnDT-DT_{EH}ffBT** aus der Direktarylierungs-Polykondensation zeigte sich eine geringe hypsochrome Verschiebung des absoluten Absorptionsmaximum im Film und eine nahezu identische Lage der Aggregationsschulter im Vergleich mit den von *Zhou et al.*^[25] hergestellten Copolymer. Die Intensität der Absorptionsschulter war hierbei allerdings im Vergleich zum Polymer **PBnDT-DT_{EH}ffBT** aus der Literatur geringer, was vermutlich durch die deutlich geringeren zahlenmittleren Molekulargewichte erklärt werden kann. Strukturelle Defekte, wie Homokupplungs-Defekte konnten durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen als Begründung nahezu ausgeschlossen werden.

Bei der Darstellung der Donor-Akzeptor-Polymere **PBDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_HffBT** zeigte sich unter Berücksichtigung NMR-spektroskopischer Untersuchungen und der Analyse der Absorptions-Eigenschaften, dass das Aggregationsverhalten, ähnlich wie bei den Copolymeren **PBTff4T-2OD** und **PffBT4T-2OD**, sehr empfindlich auf die Anwesenheit von strukturellen Defekten (Homokupplungsdefekte der BT- und BDT-DT-Einheiten) reagiert. Zudem ist der Grad der bathochromen Verschiebung des absoluten Absorptionsmaximums vom Anteil an homogekuppelten Einheiten abhängig. Der Vergleich mit Literaturdaten^[32] zeigt für das über eine Stille-Kupplung hergestellte **PBDT-DT_HffBT** vergleichbare Lösungs- und Filmspektren und eine Rotverschiebung von 15 nm des absoluten Absorptionsmaximum für das DArP-Polymer.

Für das über die DArP synthetisierte **PBDB-T** konnte im Vergleich zu den literaturbekannten Ergebnissen von den Mitarbeitern von *Qian et al.*^[139] trotz höherer Molekulargewichte für das DArP-Polymer (Literatur: $M_n = 11.5$ kDa), sowohl in Lösung als auch im Film, deutliche Unterschiede im Absorptionsverhalten beobachtet werden. Hierbei zeigte sich vor allem eine deutlich geringere Prä-Aggregation der Polymerketten in Lösung. Die NMR spektroskopische Analyse lässt vermuten, dass strukturelle Defekte, wie bei den Copolymeren **PBDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_HffBT**, in der Polymerkette für die Unterschiede verantwortlich sind. Die Identifizierung der Fehlverknüpfungen müsste jedoch in weiteren Versuchen genauer untersucht werden. Die Analyse von Homokupplungsdefekten könnte beispielsweise durch die Darstellung des jeweiligen Homopolymers aus BDD- oder BDT-T-Einheit unterstützt werden (Abbildung 95).

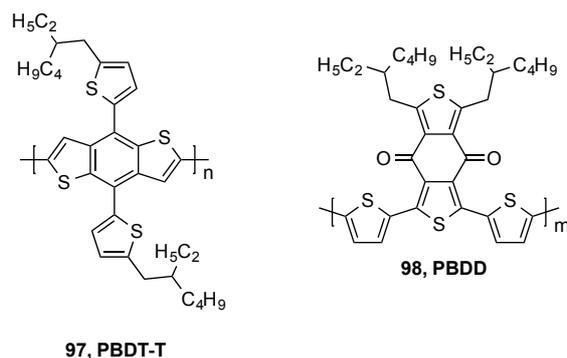


Abbildung 95: Strukturen der Homopolymere PBDT-T und PBDD

Bei den Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften der Polymere in invertierten organischen Solarzellen wurden für **PBTff4T-2OD**, **PffBT4D-2OD** und **PBDB-T** aus der Direktarylierungs-Polykondensation deutlich geringere Energieumwandlungseffizienzen (PCE) als bei den Referenzmaterialien aus der Literatur^[33, 37] gemessen. Die Copolymere **PBnDT-DT_{EH}ffBT**, **PBDT-DT_{EH}ffBT** und **PBDT-DT_HffBT** ergaben nur sehr geringe Solarzellen Energieumwandlungseffizienzen (PCE) (< 0.1 %). Eine mögliche Erklärung könnten hier das wenig ausgeprägte Aggregationsverhalten der Copolymere in Lösung sein, da *Liu et al.*^[25] und *Zhao et al.*^[37] in ihren Untersuchungen eine starke Aggregation in Lösung als eine wichtige Voraussetzung für die Bildung einer optimalen Polymer:Akzeptor-Morphologie in den Organischen Solarzellen beschreiben.

Zusammenfassend stellt die Direktarylierungs-Polykondensation eine neuartige und vielversprechende Alternative zu den klassischen Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden zur Synthese konjugierter Polymere dar. Die Methode kommt ohne Funktionalisierung der Monomere mit teuren metallorganischen Verbindungen aus und erfordert keine langwierigen Reinigungsverfahren. Die oben beschriebenen Synthesebeispiele für konjugierte Copolymere vom Donor-Akzeptor-Typ zeigen jedoch, dass trotz hinreichend großer Molekulargewichte der Copolymere noch kein allgemeinerfolgreich einsetzbares Reaktionsschema angegeben werden konnte. Die Reaktionsbedingungen wirken sich in unterschiedlichem Umfang auf die Bildung von strukturellen Defekten, z. B. Homokupplungs-Defekten, aus und bestimmen dabei die Absorptionseigenschaften maßgeblich, wobei die Absorptionseigenschaften in Lösung signifikant von der Prä-Aggregation der Polymerketten beeinflusst werden. Für eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und eine allgemeingültige Vorschrift müsste vor allem der Reaktionsmechanismus genauer untersucht und verstanden werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Methoden

7.1.1 Vorbemerkungen

Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter Schutzgasatmosphäre und in ausgeheizten Kolben durchgeführt. Für die Reaktionen wurden, wenn nötig, getrocknete Lösungsmittel verwendet. Die Trocknung erfolgte nach Standardmethoden. Nicht explizit erwähnte Reagenzien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

7.1.2 Analytische Methoden und Geräte

Dünnschichtchromatographie (DC)

Qualitative Dünnschichtchromatographien wurden auf Aluminiumplatten der *Fa. Macherey-Nagel* (Kieselgel 60, F254, Schichtdicke 0.20 mm) durchgeführt. Der Nachweis der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzdetektion unter UV-Licht ($\lambda = 254$ nm und 366 nm).

Säulenchromatographie (DC)

Säulenchromatographische Reinigungen wurden unter Verwendung von Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm bzw. 0.063 – 0.200 mm) der *Fa. VWR* durchgeführt. Für Flash-Säulenchromatographien wurde ein Reveleris X2-Flash-System der *Fa. Grace* bzw. ein Isolera One-System der *Fa. Biotage-Chromatographie* verwendet (eingesetzte Fertigsäulen: Porengröße 40 μ m). Die jeweils verwendeten Eluenten sind bei den einzelnen Versuchsbeschreibungen angegeben.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem FT/IR-4200 Spektrometer der *Fa. Jasco* mit ATR-Einheit aufgezeichnet.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektren wurden an den Geräten AVANCE 400 und AVANCE III 600 der *Fa. Bruker* unter Verwendung von deuterierten Lösemittel und TMS als Standard aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in δ -Werten [ppm] und Referenz ist das ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR Signal des jeweils verwendeten Lösemittels.

Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben; für die Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s – Singulett, brs – breites Singulett, d – Dublett, dd – Dublett vom Dublett, dt – Dublett vom Triplett, m – Multiplett, q – Quintett.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC wurde mit einem System von PSS/Agilent SECurity durchgeführt. Zur Detektion wurde ein UV-Detektor (VWD G1329A ALS) verwendet. Als Vorsäule wurde eine PSS „SDV linear M“ Säule (8 x 50 mm, Partikelgröße: 5 μm) verwendet. Der Fluss betrug 1 mL/min und das Injektionsvolumen 100 μL . Als Eluent wurde Toluol oder Chloroform verwendet und die Messung mit einer Probenkonzentration von 1.0 g/L durchgeführt. Die Hochtemperatur-GPC-Messungen wurden bei 160 °C mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent an einem PSS/Agilent System mit einem RI-Detektor bei der *Fa. PSS Polymer Standards GmbH* in Mainz durchgeführt. Als Säulen wurden jeweils drei 8 x 300 mm GPC-Säulen und jeweils eine 8 x 50 mm Vorsäule, gepackt mit 5 μm -Partikeln, verwendet. Der Fluss betrug 1 mL/min, das Injektionsvolumen 200 μL und die Probenkonzentration 3.0 g/L.

Gaschromatographie (GC)

Zur analytischen Gaschromatographie wurde ein Gerät vom Typ GCMS-QP5050A der *Fa. Shimadzu* mit einer Optima-1Accent-0.25-Säule mit Helium als Trägergas und einer Injektionstemperatur von 280 °C verwendet. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoßionisation (EI) mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV angewendet.

Massenspektrometrie-Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)

Massenspektrometrische Analysen über APCI erfolgten mit einem microTOF-Massenspektrometer der *Fa. Bruker*. Die APCI-Einheit besteht aus einer APCI-Quelle mit einer Corona-Entladungsnadel, konstruiert an der Bergischen Universität Wuppertal.

Photoelektronenspektroskopie

Zur Bestimmung der Lage der HOMO-Energieniveaus wurde ein Photoelektronenspektrometer der *Fa. Riken Keiki* (Modell AC-2) verwendet. Die Messung erfolgte zwischen 3.4 eV und 6.2 eV.

UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Spektrometer V-670 der *Fa. Jasco* aufgenommen und die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem FluoroMax®-4 der *Fa. Horiba* durchgeführt.

Spin Coater

Mit Hilfe eines MicroTec Spin-Coaters der *Fa. Süss* wurden Polymerfilme auf Quarzglas hergestellt (Konzentration: 8 mg/mL).

Abschätzung der optischen Bandlücke

Die optische Bandlücke (E_g^{opt}) kann es aus den Film-Absorptionsspektren bestimmt werden. Hierfür wird durch Anlegen einer Tangente an die niederenergetische Flanke des langwelligsten Absorptionsmaximums und der Schnittpunkt mit der Grundlinie die Wellenlänge λ_g der optischen Bandlücke bestimmt (Abbildung 96).^[107]

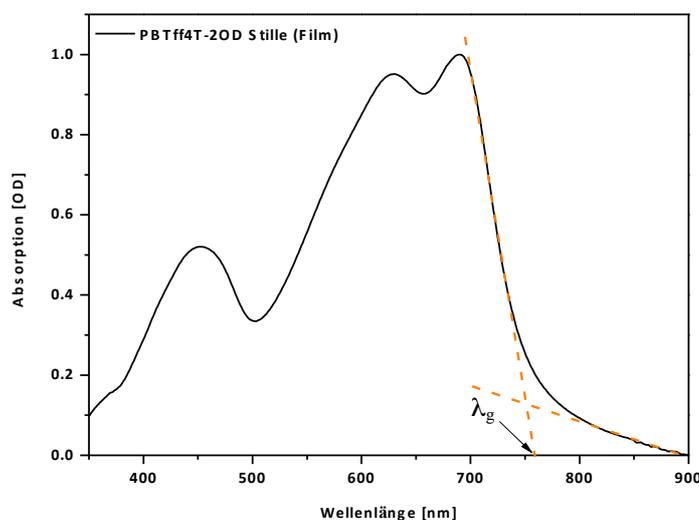


Abbildung 96: Darstellung zur Bestimmung der Wellenlänge der optischen Bandlücke (λ_g) am Beispiel von PBTff4T-2OD (Stille-Kupplung)

Die Energie der Photonen wird durch die folgende Gleichung (4) beschrieben:

$$E[\text{eV}] = h \cdot \tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1243.125}{\lambda} \text{ eV} \cdot \text{nm} \quad (4)$$

$h = 4.135667516 \cdot 10^{15}$ eV (Planck'sches Wirkungsquantum), $c = 299792458$ m/s (Lichtgeschwindigkeit)

Die Berechnung der optischen Bandlücke erfolgt unter Berücksichtigung der Bindungsenergie der Exzitonen (Korrekturfaktor 0.3 eV). Für die Abschätzung der optischen Bandlücke gilt somit:

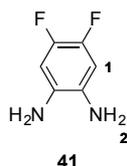
$$E_g^{opt} [eV] \approx \left(\frac{1243.125}{\lambda_g} + 0.3 \right) eV \cdot nm \quad (5)$$

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Analyse der thermischen Eigenschaften der Polymere wurden TGA-Messungen unter Argon-Schutzgasatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min an einem TGA/DSC1 STAR System der *Fa. Mettler Toledo* durchgeführt. Die Flussrate des Argons betrug 50.0 mL/min. Analysiert wurde ein Temperaturbereich von 35 – 950 °C.

7.2 Synthesevorschriften der PffBT4T-2OD- und PBTff4T-2OD-basierten Monomere

7.2.1 1,2-Diamino-4,5-difluorbenzol



Zu einer Lösung aus 4,5-Difluor-2-nitroanilin (5.0 g, 28.7 mmol, 1.0 Äq.) in Ethanol (HPLC-Reinheit, 113 mL) und konzentrierter Salzsäure (75 mL) wird portionsweise Zinn(II)chlorid (45.4 g, 201.0 mmol, 7.0 Äq.) hinzugegeben und 1 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung durch Zugabe von wässriger KOH-Lösung auf pH = 9 eingestellt und die Reaktionslösung mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 30 % *n*-Hexan und 70 % Chloroform als Eluent wird das Produkt in Form eines dunkel gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 94 % (3.87 g, 26.9 mmol) erhalten.

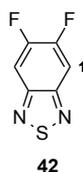
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6.51 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H, H₁), 3.29 (brs, 4H, H₂).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 145.2, 130.6, 105.3.

¹⁹F{¹H}-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -149.9.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 144.

7.2.2 5,6-Difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol



Methode A

1,2-Diamino-4,5-difluorbenzol (3.0 g, 20.8 mmol, 1.0 Äq.) und Triethylamin (11.6 mL, 83.0 mmol, 4.0 Äq.) werden in Chloroform (HPLC-Reinheit, 310 mL) gelöst und anschließend Thionylchlorid (3.0 mL, 41.6 mmol, 2.0 Äq.) langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 80 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Sublimation wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 75 % (2.69 g, 15.6 mmol) erhalten.

Methode B

1,2-Diamino-4,5-difluorbenzol (2.58 g, 17.9 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre bei 0 °C in Pyridin (26 mL) gelöst und Thionylchlorid (10.4 mL, 143.0 mmol, 8.0 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird Eiswasser hinzugefügt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst zweimal mit destilliertem Wasser und anschließend mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 90 % *n*-Hexan und 10 % Ethylacetat als Eluent wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 20 % (0.93 g, 5.4 mmol) erhalten.

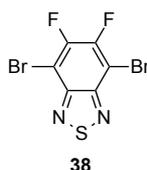
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.75 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H, H₁).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 155.2, 150.9, 106.2.

¹⁹F{¹H}-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -128.4.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 172.

7.2.3 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol



In einem 100 mL-Zweihalskolben wird 5,6-Difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol (2.0 g, 11.6 mmol, 1.0 Äq) in wässriger Bromwasserstoffsäure (30 mL, 48 wt%) unter Lichtausschluss gelöst und langsam Brom (5.4 mL, 105.0 mmol, 9.0 Äq.) hinzutropft, bevor die Reaktionslösung 48 h bei 120 °C erhitzt wird. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird zur Aufarbeitung gesättigte, wässrige NaHSO₃-Lösung zugegeben. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 62 % (2.37 g, 7.2 mmol) erhalten.

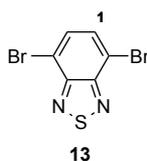
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 153.2, 150.6, 99.4.

¹⁹F{¹H}-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -119.0 (s).

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 330.

7.2.4 4,7-Dibrombenzo-2,1,3-thiadiazol



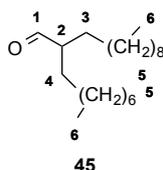
Zu einer Lösung aus Benzo-2,1,3-thiadiazol (2.0 g, 14.7 mmol, 1.0 Äq.) in wässriger Bromwasserstoffsäure (25 mL, 48 wt%) wird langsam, unter Lichtausschluss, Brom (2.3 mL, 44.8 mmol, 3.0 Äq.) innerhalb 1 h bei einer Temperatur von 130 °C zugetropft. Anschließend wird wässrige Bromwasserstoffsäure (80 mL, 48 wt%) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für weitere 4 h bei 130 °C erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung fällt das Produkt in Form eines gelb gefärbten Feststoffes aus. Dieser wird abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 89 % (3.85 g, 13.1 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.73 (s, 2H, H₁).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 153.2, 132.5, 114.1.

GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 293.

7.2.5 2-Octyldodecanal



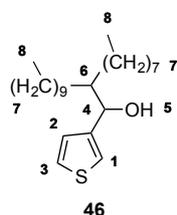
2-Octyldodecan-1-ol (30.0 g, 98.0 mmol, 1.0 Äq.) wird bei Raumtemperatur in Dichlormethan (HPLC-Reinheit, 160 mL) gelöst. Anschließend wird Pyridiniumchlorochromat (31.80 g, 148.0 mmol, 1.5 Äq.) portionsweise zugegeben und die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt unter Verwendung von Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 67 % *n*-Hexan und 33 % Dichlormethan als Eluent. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 86 % (25.03 g, 84.0 mmol) als farbloses Öl erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954-2852 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1726 (s, $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung), 1465 (m, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 9.55 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, H_1), 2.23-2.20 (m, 1H, H_2), 1.61-1.60 (m, 2H, H_3), 1.44-1.42 (m, 2H, H_4), 1.27-1.26 (m, 28H, H_5), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, H_6).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 205.7, 52.0, 31.9, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 27.1, 22.7, 22.7, 14.1.

7.2.6 2-Octyl-1-(thien-3-yl)dodecan-1-ol



Methode A

Unter Schutzgasatmosphäre wird 3-Bromthiophen (6.98 g, 41.5 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Diethylether (80 mL) gelöst und *n*-Butyllithium (16.3 mL, 45.7 mmol, 1.1 Äq., 2.8 M in *n*-Hexan) bei -78 °C langsam zutropft. Anschließend wird die Reaktionslösung 2 h bei -78 °C gerührt. Im Anschluss wird 2-Octyldodecanal (16.0 g, 54.0 mmol, 1.3 Äq.) schnell zugegeben, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 95 % *n*-Hexan und 5 % Ethylacetat als Eluent wird das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 97 % (15.30 g, 40.2 mmol) erhalten.

Method B

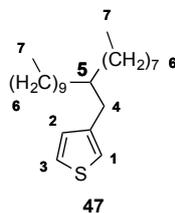
Unter Schutzgasatmosphäre werden 3-Bromthiophen (1.31 g, 7.8 mmol, 1.0 Äq.) und Lithiumchlorid (0.36 g, 8.6 mmol, 1.1 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Isopropylmagnesiumchlorid (4.3 mL, 8.6 mmol, 1.1 Äq., 2 M in THF) wird hinzugefügt und 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird 2-Octyldodecanal (3.0 g, 10.1 mmol, 1.3 Äq.) schnell hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 95 % *n*-Hexan und 5 % Ethylacetat als Eluent wird das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 39 % (1.16 g, 3.1 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.28 (dd, *J* = 5.0, 3.0 Hz, 1H, H₃), 7.14 (dd, *J* = 3.0, 1.2 Hz, 1H, H₂), 7.02 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1H, H₁), 4.77 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H₄), 1.79 (s, 1H, H₅), 1.67-1.64 (m, 1H, H₆), 1.33-1.25 (m, 32H, H₇), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, H₈).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 145.7, 126.1, 125.7, 120.9, 73.1, 44.6, 37.6, 32.0, 30.0, 30.0, 29.8, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 27.0, 22.7, 22.7, 14.1.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 380.

7.2.7 3-(2-Octyldodecyl)thiophen



Lithiumaluminiumhydrid (2.08 g, 52.0 mmol, 3.0 Äq.) und Aluminiumtrichlorid (3.50 g, 26.0 mmol, 1.5 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt, auf 0 °C abgekühlt und langsam trockener Diethylether (58 mL) zugegeben. Anschließend wird 2-Octyl-1-(thien-3-yl)dodecan-1-ol (6.59 g, 17.3 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung werden langsam destilliertes Wasser und 5.0 mL konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und die

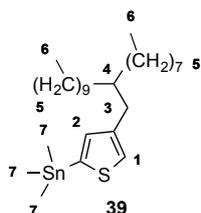
organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 80 % (5.06 g, 13.9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.24-7.22 (m, 1H, H₃), 6.92 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, H₂), 6.92-6.90 (m, 1H, H₁), 2.58 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₄), 1.64-1.61 (m, 1H, H₅), 1.29-1.27 (m, 32H, H₆), 0.91 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, H₇).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 141.9, 128.8, 124.7, 120.6, 39.0, 33.4, 32.0, 30.0, 29.7, 29.7, 29.6, 29.4, 26.7, 22.7, 14.1.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 364.

7.2.8 2-Trimethylstannyl-(4-(2-octyldodecyl)thiophen)



3-(2-Octyldodecyl)thiophen (3.83 g, 10.5 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (52 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (4.1 mL, 11.6 mmol, 1.1 Äq., 2.8 M in *n*-Hexan) langsam hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei -40 °C gerührt, bevor diese erneut auf -78 °C abgekühlt wird. Trimethylzinnchlorid (12.0 mL, 12.1 mmol, 1.2 Äq., 1 M in *n*-Hexan) wird zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird langsam destilliertes Wasser hinzugegeben und mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Das Produkt (93 %, 5.13 g, 9.7 mmol) wird als gelbes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt verwendet.

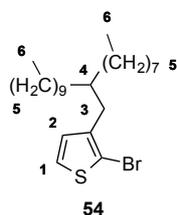
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.16 (s, 1H, H₁), 6.97 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H, H₂, ³*J*_{117SnH} = 26 Hz, ³*J*_{119SnH} = 32 Hz), 2.60 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, H₃), 1.63-1.61 (m, 1H, H₄),

1.29-1.27 (m, 32H, H₅), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, H₆), 0.44 (s, 9H, H₇, $^2J_{117\text{SnH}} = 55$ Hz, $^2J_{119\text{SnH}} = 58$ Hz).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 143.2, 137.2, 136.8, 126.5, 39.1, 33.4, 31.9, 30.0, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 26.7, 22.7, 14.1, -8.31 ($^1J_{117\text{SnC}} = 355$ Hz, $^1J_{119\text{SnC}} = 374$ Hz).

GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 527.

7.2.9 2-Brom-3-(2-octyldodecyl)thiophen



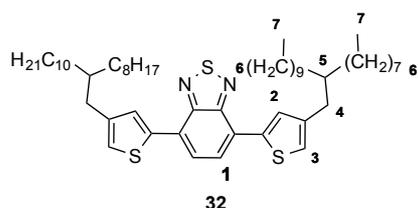
In einem Gemisch bestehend aus Eisessig (95 mL) und Chloroform (HPLC-Reinheit, 95 mL) wird unter Lichtausschluss 3-(2-Octyldodecyl)thiophen (15.80 g, 43.3 mmol, 1.0 Äq.) bei 0 °C gelöst und anschließend portionsweise *N*-Bromsuccinimid (7.71 g, 43.4 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung werden destilliertes Wasser und Chloroform hinzugefügt, die beiden Phasen getrennt und die organische Phase mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 92 % (17.69 g, 39.9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.18 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, H₁), 6.77 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, H₂), 2.51 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, H₃), 1.73-1.67 (m, 1H, H₄), 1.29-1.28 (m, 32H, H₅), 0.91 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, H₆).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 141.3, 129.0, 125.0, 109.6, 38.7, 34.2, 33.6, 32.1, 30.2, 29.9, 29.8, 29.5, 29.6, 26.7, 22.9, 14.3.

GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 444.

7.2.10 4,7-Bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazol



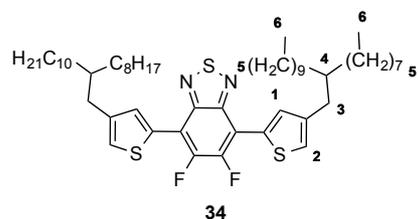
4,7-Dibrombenzo-2,1,3-thiadiazol (0.86 g, 2.9 mmol, 1.0 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss in trockenem Toluol (43 mL) gelöst und anschließend 2-Trimethylstannyl-(4-(2-octyldodecyl)thiophen) (4.61 g, 8.7 mmol, 3.0 Äq.) zugegeben. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.27 g, 0.2 mmol, 0.1 Äq.) wird hinzugefügt und die Reaktionslösung 24 h bei 135 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die Aufreinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösemittelgradienten von 99 % *n*-Hexan auf 1 % Dichlormethan in *n*-Hexan (in 10 % Schritten). Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 65 % (1.64 g, 1.9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.98 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, H₂), 7.83 (s, 2H, H₁), 7.03 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, H₃), 2.64 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, H₄), 1.71-1.70 (m, 2H, H₅), 1.32-1.25 (m, 64H, H₆), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H, H₇).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 152.7, 143.1, 138.8, 129.5, 126.7, 125.5, 122.4, 38.9, 35.1, 33.4, 31.9, 30.0, 29.7, 29.7, 29.4, 26.7, 22.7, 14.1.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 861.6184 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 861.6182) [C₅₄H₈₈N₂S₃+H].

7.2.11 5,6-Difluor-4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazol



Unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss wird 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol (0.96 g, 2.9 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Toluol (50 mL) gelöst und anschließend 2-Trimethylstannyl-(4-(2-octyldodecyl)thiophen) (4.60 g, 8.7 mmol, 3.0 Äq.) zugegeben.

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.28 g, 0.2 mmol, 0.1 Äq.) wird zugegeben und die Reaktionslösung 24 h bei 135 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die Aufreinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel und einem Lösemittelgradienten von 100 % *n*-Hexan auf 100 % Dichlormethan (in 10 % Schritten). Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 93 % (2.42 g, 2.7 mmol) erhalten.

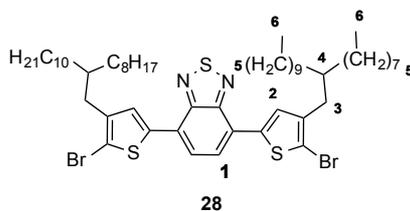
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.10 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, H₁), 7.18 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, H₂), 2.65 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, H₃), 1.72-1.69 (m, 2H, H₄), 1.30-1.25 (m, 64H, H₅), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H, H₆).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 149.0, 142.4, 132.8, 131.0, 124.8, 111.7, 100.0, 39.0, 34.8, 33.4, 31.9, 30.0, 29.7, 29.4, 26.6, 22.7, 21.2, 14.1.

¹⁹F{H}-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -127.4.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 897.5996 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 897.5994) [C₅₄H₈₆F₂N₂S₃+H].

7.2.12 4,7-Bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-2,1,3-thiadiazol



Unter Lichtausschluss wird bei 0 °C 4,7-Bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazol (1.17 g, 1.4 mmol, 1.0 Äq.) in Chloroform (HPLC-Reinheit, 20 mL) gelöst und 17 mg Kieselgel (Korngröße: 0.063 – 0.200 mm) zugegeben. Anschließend wird portionsweise *N*-Bromsuccinimid (0.53 g, 3.0 mmol, 2.2 Äq.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung extrahiert, mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das

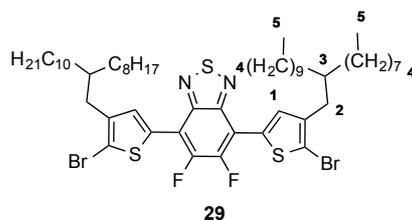
Produkt in Form eines orange gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 77 % (1.06 g, 1.0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.76 (s, 2H, H₂), 7.71 (s, 2H, H₁), 2.58 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H, H₃), 1.76-1.71 (m, 2H, H₄), 1.33-1.24 (m, 64H, H₅), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H, H₆).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 152.4, 142.6, 138.4, 128.8, 125.5, 113.7, 112.7, 38.8, 34.3, 33.2, 32.2, 30.3, 30.0, 30.0, 29.9, 29.7, 26.8, 23.0, 14.5.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 1019.4426 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 1019.4378) [C₅₄H₈₆Br₂N₂S₃+H].

7.2.13 4,7-Bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thiophen-2-yl)-5,6-difluorbenzo-2,1,3-thiadiazol



Unter Lichtausschluss wird 5,6-Difluor-4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazol (1.0 g, 1.1 mmol, 1.0 Äq.) bei 0 °C in Chloroform (HPLC-Reinheit, 16 mL) gelöst und 16 mg Kieselgel (Korngröße: 0.063 – 0.200 mm) zugegeben. Anschließend wird portionsweise *N*-Bromsuccinimid (0.44 g, 2.5 mmol, 2.2 Äq.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung extrahiert, mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt in Form eines orange gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 73 % (0.86 g, 0.8 mmol) erhalten.

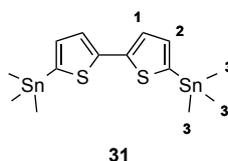
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.90 (s, 2H, H₁), 2.65 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, H₂), 1.76-1.73 (m, 2H, H₃), 1.32-1.25 (m, 64H, H₄), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H, H₅).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 148.6, 142.2, 132.7, 131.2, 127.8, 115.4, 111.2, 38.8, 34.3, 33.6, 32.2, 30.3, 30.0, 30.0, 29.9, 29.7, 26.8, 23.0, 14.5.

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -128.2.

MS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1055.4665$ (calc. m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1055.4190$)
[$\text{C}_{54}\text{H}_{86}\text{Br}_2\text{N}_2\text{F}_2\text{S}_3+\text{H}$].

7.2.14 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen



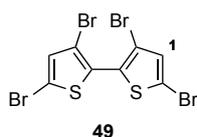
2,2'-Bithiophen (2.55 g, 15.0 mmol, 1.0 Äq.) und Tetramethylethyldiamin (5.9 mL, 39.1 mmol, 2.6 Äq.) werden in trockenem Tetrahydrofuran (30 mL) unter Schutzgasatmosphäre gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird langsam *n*-Butyllithium (17.0 mL, 39.1 mmol, 2.6 Äq., 2.3 M in *n*-Hexan) zugetropft und die Reaktionslösung zunächst 20 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und im Anschluss 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und langsam Trimethylzinnchlorid (33.1 mL, 33.1 mmol, 2.2 Äq., 1 M in *n*-Hexan) zugetropft. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung zugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 95 % (7.03 g, 14.3 mmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7.29 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H, H_1), 7.1 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H, H_2 , $^3J_{117\text{SnH}} = 23$ Hz, $^3J_{119\text{SnH}} = 30$ Hz), 0.39 (s, 18H, H_3 , $^2J_{117\text{SnH}} = 55$ Hz, $^2J_{119\text{SnH}} = 58$ Hz).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 143.0, 137.1, 135.8, 124.9, -8.2 ($^1J_{117\text{SnC}} = 357$ Hz, $^1J_{119\text{SnC}} = 373$ Hz).

GC-MS (EI): m/z $[\text{M}]^+ = 492$.

7.2.15 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen



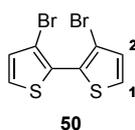
2,2'-Bithiophen (1.0 g, 5.9 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Lichtausschluss bei 0 °C in Eisessig (21 mL) und Chloroform (HPLC-Reinheit, 25 mL) gelöst und langsam Brom (1.2 mL, 23.6 mmol, 4.0 Äq.) in Chloroform (HPLC-Reinheit, 21 mL) zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung 24 h bei 80 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird wässrige KOH-Lösung hinzugefügt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 71 % (2.01 g, 4.2 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.05 (s, 2H, H₁).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 133.2, 129.7, 115.0, 112.3.

GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 482.

7.2.16 3,3'-Dibrom-2,2'-bithiophen



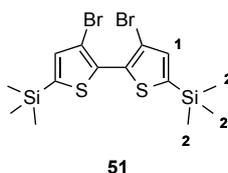
In einem Gemisch aus Ethanol (HPLC-Reinheit, 9.0 mL), destilliertem Wasser (2.0 mL), Eisessig (3.5 mL) und 2 M Salzsäure-Lösung (0.3 mL) wird Zinkpulver (0.77 g, 11.7 mmol, 3.8 Äq.) gelöst und bei 100 °C erhitzt. Anschließend wird 3,3',5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 6 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung filtriert und dreimal mit Ethanol gewaschen. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 39 % (0.39 g, 1.2 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.41 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H, H₂), 7.09 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H, H₁).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 131.0, 129.1, 127.6, 112.8.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 324.

7.2.17 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-3,3'-bibrom-(2,2'-bithiophen)



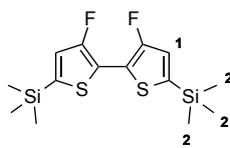
Unter Schutzgasatmosphäre wird eine Lösung aus Diisopropylamin (5.3 mL, 37.0 mmol, 2.4 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (50 mL) auf -78 °C abgekühlt und schnell *n*-Butyllithium (12.1 mL, 33.9 mmol, 2.2 Äq., 2.8 M in *n*-Hexan) zugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 0 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 20 min gerührt. Danach wird erneut auf -78 °C abgekühlt und eine Lösung aus 3,3'-Dibrom-2,2'-bithiophen (5.0 g, 15.4 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (75 mL) innerhalb von 30 min langsam zur Reaktionslösung hinzuge tropft. Die gebildete weiße Suspension wird auf -10 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch wieder auf -78 °C abgekühlt und Trimethylchlorsilan (5.7 mL, 44.7 mmol, 2.9 Äq.) tropfenweise hinzugefügt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser beendet und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 67 % (4.88 g, 10.4 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.08 (s, 2H, H₁), 0.27 (s, 18H, H₂).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 143.2, 137.3, 134.2, 112.9, 0.0.

GC-MS (EI): *m/z* [M-CH₃]⁺ = 453.

7.2.18 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-3,3'-difluor-(2,2'-bithiophen)



Unter Schutzgasatmosphäre wird 5,5'-Bis(trimethylsilyl)-3,3'-bibrom-(2,2'-bithiophen) (3.0 g, 6.4 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (30 mL) gelöst, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und *n*-Butyllithium (5.0 mL, 14.1 mmol, 2.2 Äq., 2.8 M in *n*-Hexan) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend weitere 30 min bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Reaktionsgemisch wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und *N*-Fluorbenzonsulfonimid (4.95 g, 15.4 mmol, 2.4 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (13 mL) hinzugefügt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 81 % (1.80 g, 5.2 mmol) erhalten.

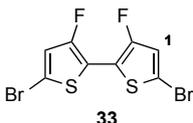
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 6.95 (s, 2H, H_1), 0.33 (s, 18H, H_2).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 156.0, 138.2, 123.3, 116.7, -0.54.

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR (376 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -128.1.

GC-MS (EI): m/z [M] $^+$ = 346.

7.2.19 5,5'-Dibrom-3,3'-difluor-2,2'-bithiophen



5,5'-Bis(trimethylsilyl)-3,3'-difluor-(2,2'-bithiophen) (1.32 g, 3.8 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Lichtausschluss in einem Gemisch aus Chloroform (HPLC-Reinheit, 9 mL) und Eisessig (9 mL) gelöst und anschließend *N*-Bromsuccinimid (1.56 g, 8.7 mmol) zugegeben. Die

Reaktionslösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf destilliertes Wasser gegeben, mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wird *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 65 % (0.89 g, 2.5 mmol) erhalten.

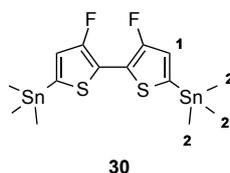
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6.87 (s, 2H, H₁).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 153.4, 150.7, 120.3, 111.6.

¹⁹F{H}-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -127.8.

GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 360.

7.2.20 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-3,3'-difluor-(2,2'-bithiophen)



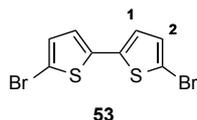
Unter Schutzgasatmosphäre wird 5,5'-Dibrom-3,3'-difluor-2,2'-bithiophen (3.59 g, 9.96 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (45 mL) gelöst, auf -78 °C abgekühlt und *n*-Butyllithium (8.3 mL, 22.4 mmol, 2.2 Äq., 2.7 M in *n*-Hexan) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei -78 °C gerührt und anschließend weitere 30 min bei Raumtemperatur. Danach wird erneut auf -78 °C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (24.9 mL, 24.9 mmol, 2.5 Äq., 1 M in *n*-Hexan) schnell zugegeben, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf destilliertes Wasser gegeben, mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wird *i. vac.* entfernt. Das Produkt nach Umkristallisation aus Methanol in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 90 % (4.73 g, 8.9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6.87 (s, 2H, H₁), 0.39 (s, 18H, H₃, ²J_{117SnH} = 56 Hz, ²J_{119SnH} = 58 Hz).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 156.8, 154.2, 136.2, 124.5, -8.3 ($^1J_{117\text{SnC}} = 359$ Hz, $^1J_{119\text{SnC}} = 376$ Hz).

GC-MS (EI): m/z $[\text{M}]^+ = 528$.

7.2.21 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen



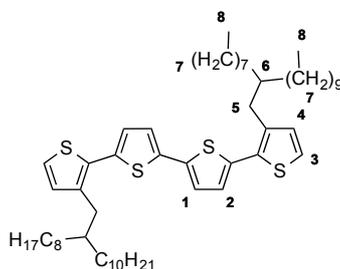
Zu einer Lösung von 2,2'-Bithiophen (3.51 g, 21.0 mmol, 1.0 Äq.) in Eisessig (80 mL) wird langsam *N*-Bromsuccinimid (7.87 g, 44.2 mmol, 2.1 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben, das Rohprodukt filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 84 % (5.73 g, 17.7 mmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 6.96 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H, H_1), 6.85 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H, H_2).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 137.8, 130.7, 124.2, 111.6.

GC-MS (EI): m/z $[\text{M}]^+ = 324$.

7.2.22 3,3''-Bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen



Unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss wird 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (1.5 g, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Toluol (32 mL) gelöst und anschließend 2-Brom-3-(2-octyldodecyl)thiophen (2.71 g, 6.1 mmol, 3.0 Äq.) hinzugefügt. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.19 g, 0.2 mmol, 0.1 Äq.) wird ebenfalls unter

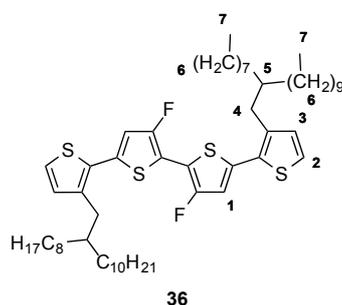
Lichtausschluss in trockenem Toluol (9 mL) gelöst und zugegeben. Die Reaktionslösung wird 12 h bei 135 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt in Form eines orange gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 86 % (1.56 g, 1.8 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.18 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H₃), 7.10 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H, H_{1/2}), 6.99 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H, H_{1/2}), 6.89 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H₄), 2.71 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H, H₅), 1.70-1.65 (m, 2H, H₆), 1.28-1.22 (m, 64H, H₇), 0.88-0.85 (m, 12H, H₈).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 139.3, 136.8, 135.3, 130.8, 130.6, 126.9, 123.9, 123.8, 38.9, 33.5, 32.0, 30.1, 29.7, 29.7, 29.4, 29.4, 26.5, 22.8, 22.8, 14.3.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 891.5984 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 891.5998) [C₅₆H₉₀S₄+H].

7.2.23 3'',4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen



In trockenem Toluol (14 mL) wird unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-3,3-difluor-(2,2'-bithiophen) (0.60 g, 1.1 mmol, 1.0 Äq.) gelöst und 2-Brom-3-(2-octyldodecyl)thiophen (1.51 g, 3.4 mmol, 3.0 Äq.) hinzugefügt. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.11 g, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) wird ebenfalls unter Lichtausschluss in trockenem Toluol (6 mL) gelöst und zugegeben. Die Reaktionslösung wird 12 h bei 135 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent und Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form eines orange gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 53 % (0.56 g, 0.6 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.25 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H₂), 6.93 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H₃), 6.95-6.89 (m, 1H, H₁), 2.73 (d, *J* = 7.1 Hz, 4H, H₄), 1.72-1.64 (m, 2H, H₅), 1.26-1.20 (m, 64H, H₆), 0.89-0.86 (m, 12H, H₇).

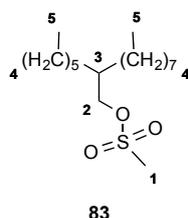
¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 151.9, 140.4, 134.1, 131.3, 130.1, 124.9, 116.0, 115.7, 39.2, 34.0, 33.7, 32.2, 32.2, 30.3, 30.0, 29.9, 29.7, 29.6, 26.8, 23.0, 23.0, 14.5.

¹⁹F{¹H}-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -124.5.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 927.5783 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 927.5810) [C₅₆H₈₈F₂S₄+H].

7.3 Synthesevorschriften der PBnDT-DTffBT- und PBDT-DTffBT-basierten Monomere

7.3.1 2-Hexyldecylmethansulfonat



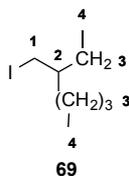
2-Hexyldecan-1-ol (17.9 mL, 61.9 mmol, 1.0 Äq) und Methansulfonylchlorid (5.3 mL, 68.1 mmol, 1.1 Äq.) werden in Dichlormethan (HPLC-Reinheit, 312 mL) gelöst und anschließend Triethylamin (9.5 mL, 68.1 mmol, 1.1 Äq.) langsam zugegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt und das Öl mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser extrahiert, mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung unter Verwendung von Kieselgel und einem Lösemittelgemisch aus 80 % *n*-Hexan und 20 % Dichlormethan wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 98 % (19.43 g, 60.6 mmol) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954-2854 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1173 (s, R-SO₂-OR-Valenzschwingung), 1465 (m, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.09 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H₂), 2.96 (s, 3H, H₁), 1.72-1.68 (m, 1H, H₃), 1.30-1.25 (m, 24H, H₄), 0.86 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, H₅).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 72.4, 37.7, 37.0, 31.8, 30.6, 29.7, 29.4, 26.4, 22.5, 14.1.

7.3.2 3-(Iodmethyl)heptan



In trockenem Dichlormethan (115 mL) werden unter Schutzgasatmosphäre 2-Ethylhexan-1-ol (15.0 ml, 96.0 mmol, 1.0 Äq.), *1H*-Imidazol (7.84 g, 115.0 mmol, 1.2 Äq.) und Triphenylphosphin (30.2 g, 115.0 mmol, 1.2 Äq.) bei 0 °C gelöst. Anschließend wird portionsweise Iod (29.2 g, 115.0 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst 15 min bei 0 °C und im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird gesättigte, wässrige Na₂SO₃-Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase mit destilliertem Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 91 % (20.92 g, 87.0 mmol) erhalten.

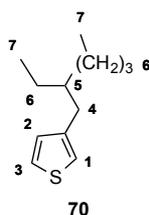
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954-2854 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1465 (m, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.33-3.28 (m, 2H, H₁), 1.46-1.23 (m, 8H, H₃), 1.12-1.10 (m, 1H, H₂), 1.12-0.89 (m, 6H, H₄).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 40.3, 33.7, 28.7, 27.0, 22.7, 15.9, 14.0, 10.8.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 281.

7.3.3 3-(2-Ethylhexyl)thiophen



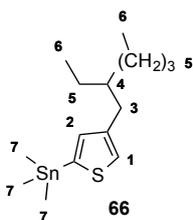
3-Bromthiophen (6.3 mL, 67.5 mmol, 1.0 Äq.), 3-(Iodmethyl)heptan (17.82 g, 74.2 mmol, 1.1 Äq.), Cobalt(II)bromid (2.95 g, 13.5 mmol, 0.2 Äq.), Tri(*p*-tolyl)phosphin (4.11 g, 13.5 mmol, 0.2 Äq.) und Manganpulver (14.83 g, 270.0 mmol, 4.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und anschließend mit trockenem Dimethylacetamid (90.0 mL) und trockenem Pyridin (22.5 ml) versetzt. Trifluoressigsäure (0.5 mL, 6.8 mmol, 0.1 Äq.) wird zugegeben und die Suspension 24 h bei 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Celite[®] filtriert und mit Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wird mit wässriger NH₄Cl-Lösung versetzt und 10 min gerührt. Anschließend wird mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 50 % (6.65 g, 33.9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.23 (dd, *J* = 4.9, 3.0 Hz, 1H, H₃), 6.92-6.90 (m, 2H, H_{1/2}), 2.58 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, H₄), 1.58-1.52 (m, 1H, H₅), 1.30-1.27 (m, 8H, H₆), 0.91-0.85 (m, 6H, H₇).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 141.9, 128.8, 124.8, 120.6, 40.4, 34.3, 32.5, 28.9, 25.7, 23.0, 14.1, 10.8.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 196.

7.3.4 2-Trimethylstannyl-4-(2-ethylhexyl)thiophen



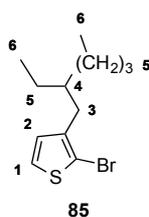
Unter Schutzgasatmosphäre wird 3-(2-Ethylhexyl)thiophen (2.0 g, 10.2 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (45 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (7.0 mL, 11.2 mmol, 1.1 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) langsam hinzuge tropft und die Reaktionslösung 1 h bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor sie wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wird. Trimethylzinnchlorid (11.7 mL, 11.7 mmol, 1.2 Äq., 1 M in *n*-Hexan) wird zugegeben und die Reaktionslösung zunächst 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 90 % (3.72 g, 9.1 mmol) erhalten und ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.54 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H, H_1), 7.08 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H, H_2 , $^3J_{117/119\text{SnH}} = 35$ Hz), 2.57 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, H_3), 1.60-1.55 (m, 1H, H_4), 1.33-1.25 (m, 8H, H_5), 0.89-0.85 (m, 6H, H_6), 0.37 (s, 9H, H_7 , $^2J_{117\text{SnH}} = 56$ Hz, $^2J_{119\text{SnH}} = 58$ Hz).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 149.8, 131.8, 130.2, 129.8, 41.4, 37.0, 32.7, 28.9, 25.8, 23.1, 14.1, 10.9, -7.8 ($^1J_{117\text{SnC}} = 357$ Hz, $^1J_{119\text{SnC}} = 370$ Hz).

GC-MS (EI): m/z $[\text{M}]^+ = 360$.

7.3.5 2-Brom-3-(2-ethylhexyl)thiophen



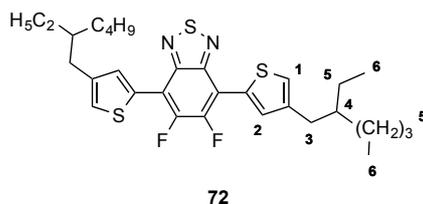
In einem Gemisch aus Eisessig (22 mL) und Chloroform (HPLC-Reinheit, 22 mL) wird unter Lichtausschluss 3-(2-Ethylhexyl)thiophen (2.0 g, 10.2 mmol, 1.0 Äq.) bei 0 °C gelöst, bevor portionsweise *N*-Bromsuccinimid (1.81 g, 10.2 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben wird. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung werden destilliertes Wasser und Chloroform hinzugegeben und die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird nacheinander mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung und mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 74 % (2.09 g, 7.6 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.18 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H₁), 6.78-6.76 (m, 1H, H₂), 2.52 (d, J = 6.9 Hz, 2H, H₃), 1.65-1.62 (m, 1H, H₄), 1.29-1.28 (m, 8H, H₅), 0.91-0.87 (m, 6H, H₆).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 145.2, 129.3, 125.4, 118.7, 40.3, 34.3, 32.5, 28.8, 25.5, 23.0, 14.1, 10.8.

GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 274.

7.3.6 4,7-Bis(4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl)-5,6-difluorbenzo[*c*]-2,1,3-thiadiazol



Unter Schutzgasatmosphäre werden 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[*c*]-2,1,3-thiadiazol (0.78 g, 2.4 mmol, 1.0 Äq.), 2-Trimethylstannyl-4-(2-ethylhexyl)thiophen (1.96 g, 5.4 mmol, 2.3 Äq.)

und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.14 g, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) in trockenem Toluol (36 mL) gelöst und 36 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel und einem Lösemittelgemisch aus 80 % *n*-Hexan und 20 % Dichlormethan als Eluent. Das Produkt wird in Form eines orange gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 23 % (0.31 g, 0.6 mmol) erhalten.

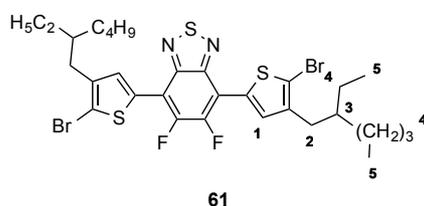
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.10 (s, 2H, H₁), 7.19 (s, 2H, H₂), 2.67 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H, H₃), 1.66-1.64 (m, 2H, H₄), 1.38-1.26 (m, 16H, H₅), 0.94-0.86 (m, 12H, H₆).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 148.9, 143.8, 132.3, 131.1, 123.9, 115.2, 108.5, 41.4, 37.0, 32.8, 28.9, 25.7, 23.1, 14.1, 10.8.

¹⁹F{H}-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -127.9 (s).

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 560.

7.3.7 4,7-Bis(5-brom-4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl)-5,6-difluorbenzo[*c*]-2,1,3-thiadiazol



In einem Gemisch aus Chloroform (HPLC-Reinheit, 65 mL) und Essigsäure (13 mL) wird 4,7-Bis(4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl)-5,6-difluorbenzo[*c*]-2,1,3-thiadiazol (0.43 g, 0.8 mmol, 1.0 Äq.) unter Lichtausschluss gelöst und *N*-Bromsuccinimid (0.34 g, 1.9 mmol, 2.5 Äq.) portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt in Form eines orange gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 73 % (0.40 g, 0.6 mmol) erhalten.

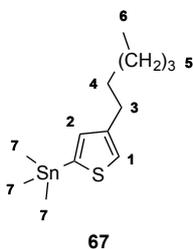
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.89 (s, 2H, H₁), 2.59 (d, *J* = 7.1 Hz, 4H, H₂), 1.71-1.60 (m, 2H, H₃), 1.38-1.32 (m, 16H, H₄), 0.94-0.90 (m, 12H, H₅).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 151.3, 142.2, 141.7, 132.8, 131.3, 115.3, 108.3, 40.2, 34.0, 32.8, 29.0, 26.0, 23.4, 14.6, 11.3.

¹⁹F{H}-NMR (376 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -127.9 (s).

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 719.0421 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 719.0429) [C₃₀H₃₆Br₂F₂N₂S₃+H].

7.3.8 2-Trimethylstannyl-4-hexylthiophen



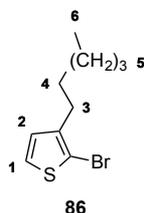
3-Hexylthiophen (2.0 g, 11.9 mmol, 1.0 Äq.) wird in trockenem Tetrahydrofuran (53 mL) unter Schutzgasatmosphäre gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (8.2 mL, 13.1 mmol, 1.1 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan,) langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 1 h bei -40 °C gerührt, bevor sie wieder auf -78 °C abgekühlt wird. Trimethylzinnchlorid (13.7 mL, 13.7 mmol, 1.2 Äq., 1M in *n*-Hexan) wird zugegeben und die Reaktionslösung zunächst 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Das Rohprodukt wird als gelbes Öl in einer Ausbeute von 92 % (3.60 g, 10.9 mmol) erhalten und ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt verwendet.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.22 (s, 1H, H₁), 7.04 (s, 1H, H₂, ³*J*_{117/119SnH} = 26 Hz), 2.70-2.66 (m, 2H, H₃), 1.68-1.63 (m, 2H, H₄), 1.35-1.34 (m, 6H, H₅), 0.92 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H, H₆), 0.38 (s, 9H, H₇, ²*J*_{117SnH} = 55 Hz, ²*J*_{119SnH} = 58 Hz).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 149.7, 131.2, 130.1, 120.8, 31.6, 29.7, 29.4, 28.9, 22.6, 14.1, -7.6 (¹*J*_{117SnC} = 357 Hz, ¹*J*_{119SnC} = 370 Hz).

GC-MS (EI): m/z $[M]^+ = 332$.

7.3.9 2-Brom-3-hexylthiophen



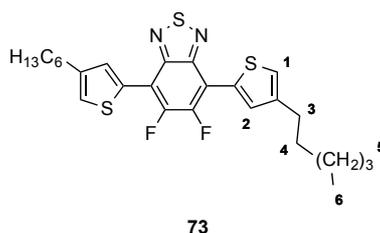
3-Hexylthiophen (2.50 g, 14.9 mmol, 1.0 Äq.) wird in einem Gemisch aus Chloroform (HPLC-Reinheit, 32 mL) und Essigsäure (32 mL) unter Lichtausschluss gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird *N*-Bromsuccinimid (2.70 g, 14.9 mmol, 1.0 Äq.) portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung werden destilliertes Wasser und Chloroform hinzugegeben und die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mehrmals mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 87 % (3.01 g, 12.6 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.18 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, H₁), 6.81 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, H₂), 2.59-2.55 (m, 2H, H₃), 1.62-1.53 (m, 2H, H₄), 1.38-1.27 (m, 6H, H₅), 0.90 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H₆).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 142.0, 128.2, 125.1, 108.8, 31.6, 29.7, 29.4, 28.9, 22.6, 14.1.

GC-MS (EI): m/z $[M]^+ = 248$.

7.3.10 5,6-Difluor-4,7-bis(4-hexylthien-2-yl)benzo[c]-2,1,3-thiadiazol



Unter Schutzgasatmosphäre werden 4,7-Dibrom-5,6-difluorbenzo[c]-2,1,3-thiadiazol (1.56 g, 4.7 mmol, 1.0 Äq.), 2-Trimethylstannyl-4-hexylthiophen (3.60 g, 10.9 mmol, 2.3 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.27 g, 0.2 mmol, 0.05 Äq.) in trockenem Toluol (72 mL) gelöst und 36 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt unter Verwendung von Kieselgel und einem Lösemittelgemisch aus 80 % *n*-Hexan und 20 % Dichlormethan als Eluent. Das Produkt wird in Form eines orange gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 46 % (1.09 g, 2.2 mmol) erhalten.

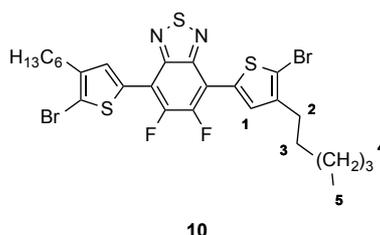
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.11 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H, H₂), 7.20 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H, H₁), 2.74-2.70 (m, 4H, H₃), 1.74-1.67 (m, 4H, H₄), 1.35-1.33 (m, 12H, H₅), 0.93-0.89 (m, 6H, H₆).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 148.9, 143.7, 132.2, 131.2, 124.2, 113.2, 107.8, 31.7, 30.5, 30.5, 29.0, 22.6, 14.1.

¹⁹F{¹H}-NMR (376 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = -127.8 (s).

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 505.1612 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 505.1612) [C₂₆H₃₀F₂N₂S₃+H].

7.3.11 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthien-2-yl)-5,6-difluorbenzo[c]-2,1,3-thiadiazol



In einem Gemisch aus Chloroform (HPLC-Reinheit, 183 mL) und Essigsäure (37 mL) wird unter Lichtausschluss 5,6-Difluor-4,7-bis(4-hexylthien-2-yl)benzo[c]-2,1,3-thiadiazol (1.09 g,

2.2 mmol, 1.0 Äq.) gelöst und *N*-Bromsuccinimid (0.98 g, 5.4 mmol, 2.5 Äq.) portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt in Form eines orange gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 72 % (1.04 g, 1.6 mmol) erhalten.

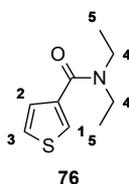
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.93 (s, 2H, H₁), 2.66-2.62 (m, 4H, H₂), 1.67-1.59 (m, 4H, H₃), 1.41-1.32 (m, 12H, H₄), 0.92-0.88 (m, 6H, H₅).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 149.9, 148.6, 132.1, 131.6, 120.3, 113.3, 107.8, 31.9, 30.0, 29.9, 29.2, 23.0, 14.5.

¹⁹F{H}-NMR (376 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = -127.8 (s).

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 662.9806 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 662.9802) [C₂₆H₂₈Br₂F₂N₂S₃+H].

7.3.12 *N,N*-Diethylthiophen-3-carboxamid



Unter Schutzgasatmosphäre wird Thiophen-3-carbonsäure (10.0 g, 78.0 mmol, 1.0 Äq.) bei 0 °C in trockenem Dichlormethan (60 mL) gelöst, Oxalylchlorid (13.4 mL, 156.0 mmol, 2.0 Äq.) langsam hinzugegeben und 1.0 mL trockenes Dimethylformamid zugegeben. Das Septum des Reaktionskolbens wird gegen einen Blasenähler ausgetauscht und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden überschüssiges Oxalylchlorid und Dichlormethan destillativ entfernt. Der hellgelbe Rückstand wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Dichlormethan (60 mL) gelöst und zu einer Lösung aus Diethylamin (16.3 mL, 156.0 mmol, 2.0 Äq.) in trockenem Dichlormethan (60 mL) bei 0 °C hinzugegeben. Der Argonanschluss wird durch einen Blasenähler ersetzt und die Reaktionslösung 30 min bei 30 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten

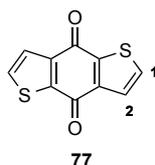
organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Destillation (127 °C Kopftemperatur bei 8 mbar) wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 97 % (13.87 g, 76.0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.35 (dd, *J* = 2.9, 1.3 Hz, 1H, H₁), 7.19 (dd, *J* = 5.0, 3.0 Hz, 1H, H₂), 7.05 (d, *J* = 5.0, 1.3 Hz, 1H, H₃), 3.33-3.28 (m, 4H, H₄), 1.07 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, H₅).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 166.2, 136.9, 126.4, 125.4, 124.7, 37.9, 12.2.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 183.

7.3.13 Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion



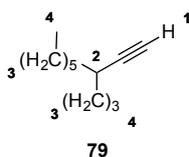
N,N-Diethylthiophen-3-carboxamid (14.51 g, 79.0 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre bei -78 °C in trockenem Tetrahydrofuran (160 mL) gelöst. Anschließend wird langsam *n*-Butyllithium (52.0 mL, 83.0 mmol, 1.05 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) tropfenweise zugegeben, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf Eiswasser gegossen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit viel destilliertem Wasser gewaschen. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 82 % (7.16 g, 32.5 mmol) in Form eines gelb gefärbten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.90 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H₂), 7.60 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H₁).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 174.5, 145.3, 143.7, 134.7, 126.7.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 220.

7.3.14 5-Ethynylundecan



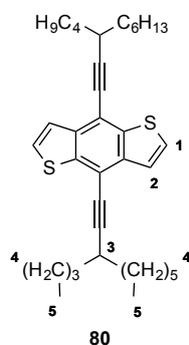
Hept-1-in (20.0 mL, 156.0 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem *n*-Hexan (200 mL) bei -20 °C gelöst und anschließend *n*-Butyllithium (215.0 mL, 344.0 mmol, 2.2 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird 1-Bromhexan (17.8 mL, 156.0 mmol) hinzugefügt und für weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird 6 M Salzsäure-Lösung zugegeben und mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 20 % (5.67 g, 31.5 mmol) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3312 (s, R-C≡C-H-Valenzschwingung), 2954-2854 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1465 (m, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.34-2.27 (m, 1H, H₁), 2.03 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H₂), 1.52-1.29 (m, 16H, H₃), 0.93-0.86 (m, 6H, H₄).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 88.3, 68.9, 35.0, 34.7, 31.8, 31.5, 29.5, 29.2, 27.2, 22.6, 22.6, 14.1, 14.0.

7.3.15 4,8-Bis(3-butylnon-1-yn-1-yl)-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen



Unter Schutzgasatmosphäre wird 5-Ethynylundecan (1.65 g, 913.0 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (13 mL) gelöst und langsam mit Isopropylmagnesiumchlorid

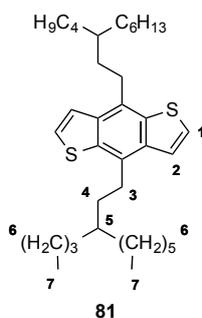
(4.3 mL, 8.7 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wird 2 h bei 55 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (0.66 g, 3.0 mmol, 0.3 Äq.) zugegeben und bei 55 °C über Nacht weiter gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird Zinn(II)chlorid-Dihydrat (3.63 g, 19.2 mmol, 2.1 Äq.) in 9.1 mL 10 %iger Salzsäure-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 55 °C für 2 h erhitzt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser zugegeben und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Umkristallisation aus Isopropanol wird das Produkt in Form eines hellgelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 19 % (0.96 g, 1.8 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.59 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, H₂), 7.54 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, H₁), 2.81-2.77 (m, 2H, H₃), 1.76-1.37 (m, 32H, H₄), 1.02-0.93 (m, 6H, H₅).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 140.3, 138.2, 127.5, 123.2, 112.3, 104.0, 78.3, 35.34, 35.0, 33.0, 31.9, 29.8, 29.2, 27.6, 22.7, 22.6, 14.1, 14.1.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 547.3427 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 547.3427) [C₃₆H₅₂S₂+H].

7.3.16 4,8-Bis(3-butylnonyl)-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen



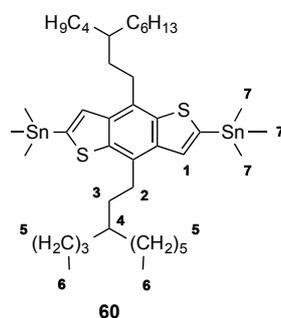
Unter Wasserstoffatmosphäre wird 4,8-Bis(3-butylnonyl)-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (1.50 g, 2.7 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst und Pd-C (10 %) (0.29 g, 0.3 mmol, 0.1 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite[®] wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wird in Form eines hellgelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 63 % (0.95 g, 1.7 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.46 (s, 4H, H_{1/2}), 3.13-3.16 (m, 4H, H₃), 1.76-1.72 (m, 4H, H₄), 1.53-1.49 (m, 2H, H₅), 1.34-1.31 (m, 32H, H₆), 0.94-0.90 (m, 12H, H₇).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 137.2, 135.8, 129.3, 125.9, 121.7, 37.4, 33.7, 33.4, 33.3, 32.0, 30.8, 29.8, 29.0, 26.8, 23.2, 22.7, 14.2, 14.1.

GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 554.

7.3.17 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-Bis(3-butylnonyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]



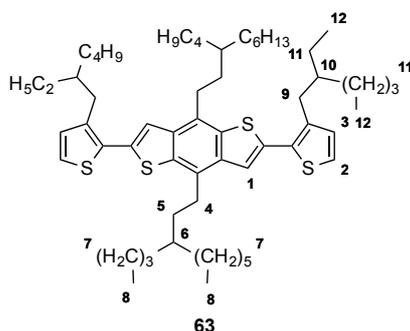
Bei einer Temperatur von -78 °C wird 4,8-Bis(3-butylnonyl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (0.95 g, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (17 mL) gelöst und *n*-Butyllithium (3.0 mL, 4.7 mmol, 2.8 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird zunächst 30 min bei -78 °C und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung erneut auf -78 °C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (5.2 mL, 5.2 mmol, 3.0 Äq., 1 M in *n*-Hexan) schnell zugegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Umkristallisation aus Isopropanol wird das Produkt in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 69 % (1.04 g, 1.2 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.49 (s, 2H, H₁, ³J_{117/119SnH} = 30 Hz), 3.18-3.14 (m, 4H, H₂), 1.78-1.72 (m, 4H, H₃), 1.40-1.31 (m, 34H, CH_{4/5}), 0.94-0.89 (m, 12H, H₆), 0.45-0.38 (s, 18H, H₇, ²J_{117SnH} = 55 Hz, ²J_{119SnH} = 56 Hz).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 139.9, 137.9, 136.4, 129.7, 127.7, 38.5, 37.8, 33.7, 33.4, 33.1, 32.1, 30.1, 29.9, 29.1, 26.8, 23.2, 22.7, 14.2, 14.2, -8.4 ($^1J_{117\text{SnC}} = 355$ Hz, $^1J_{119\text{SnC}} = 374$ Hz).

MS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 880.3277$ (calc. m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 880.3277$) [$\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{S}_2\text{Sn}_2+\text{H}$].

7.3.18 4,8-Bis(3-butylnonyl)benzo-2,6-bis-(3-(2-ethylhexyl-2-yl)thiophen- benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen



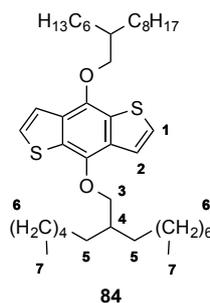
In einem Zweihalskolben werden 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-Bis(3-butylnonyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*] (1.04 g, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss in trockenem Toluol (15 mL) gelöst und anschließend 2-Brom-3-(2-ethylhexyl)thiophen (0.75 g, 2.7 mmol, 2.3 Äq.) zugegeben. Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.11 g, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) wird ebenfalls unter Lichtausschluss in trockenem Toluol (6 mL) gelöst und hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird 12 h bei 135 °C gerührt. Anschließend wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 32 % (0.36 g, 0.4 mmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7.43 (s, 2H, H₁), 7.24 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, H₃), 6.98 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, H₂), 3.11-3.10 (m, 4H, H₄), 2.83 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, H₉), 1.77-1.71 (m, 4H, H₅), 1.53-1.50 (m, 4H, H_{6/10}), 1.29-1.25 (m, 48H, H_{7/11}), 0.97-0.83 (m, 24H, CH_{8/12}).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 143.7, 140.3, 139.4, 137.7, 136.3, 133.8, 131.8, 124.9, 120.5, 70.2, 67.8, 65.4, 40.6, 38.6, 38.2, 33.9, 32.1, 32.3, 30.1, 29.3, 29.0, 26.1, 23.5, 23.4, 23.1, 14.6, 14.5, 14.5, 11.2.

MS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 943.7175$ (calc. m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 943.7165$) [$\text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{S}_4+\text{H}$].

7.3.19 4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen



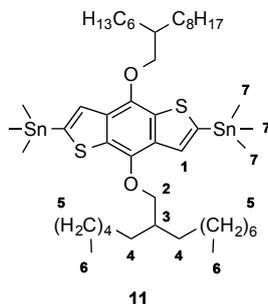
In destilliertem Wasser (26 mL) werden Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (1.0 g, 4.5 mmol, 1.0 Äq.), Zink (0.77 g, 11.8 mmol, 2.6 Äq.), Tetrabutylammoniumbromid (0.49 g, 1.5 mmol, 0.34 Äq.) und Natriumhydroxid (7.60 g, 190.0 mmol, 41.8 Äq.) suspensiert und 1 h bei 120 °C erhitzt. Anschließend wird 2-Hexyldecylmethansulfonat (4.55 g, 14.2 mmol, 3.13 Äq.) zugegeben und erneut 2 h bei 120 °C gerührt. Nach erneuter Zugabe von Zink (1.56 g, 24.4 mmol, 5.4 Äq.) wird die Reaktionslösung über Nacht bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 80 % *n*-Hexan und 20 % Dichlormethan als Eluent wird das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 66 % (2.02 g, 3.0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.47 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, H₂), 7.36 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, H₁), 4.17 (d, *J* = 5.4 Hz, 4H, H₃), 1.91-1.86 (m, 2H, H₄), 1.67-1.61 (m, 8H, H₅), 1.54-1.29 (m, 40H, H₆), 0.92-0.88 (m, 12H, H₇).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 144.7, 131.5, 129.9, 125.9, 120.3, 76.4, 39.2, 31.9, 31.9, 31.4, 29.7, 29.6, 29.35, 27.0, 22.7, 14.1.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 671.4873 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 671.4890) [C₄₂H₇₂O₂S₂+H].

7.3.20 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(hexyldecyloxy)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen



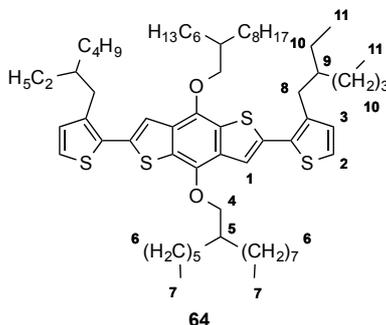
Unter Schutzgasatmosphäre wird 4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-4,8-dihydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (2.0 g, 3.0 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (32 mL) bei -78 °C gelöst. *N*-Butyllithium (4.6 mL, 7.4 mmol, 2.5 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) wird tropfenweise zugegeben, 15 min bei -78 °C und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch erneut auf -78 °C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (9.2 mL, 9.2 mmol, 3.1 Äq., 1 M in *n*-Hexan) schnell zugegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffes (94 %, 2.79 g, 2.8 mmol) erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt verwendet.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.52 (s, 2H, H₁, ³*J*_{117SnH} = 29 Hz, ³*J*_{119SnH} = 30 Hz), 4.18 (d, *J* = 5.3 Hz, 4H, H₂), 1.92-1.88 (m, 2H, H₃), 1.72-1.65 (m, 8H, H₄), 1.56-1.31 (m, 40H, H₅), 0.94-0.91 (m, 12H, H₆), 0.48 (s, 18H, H₇, ²*J*_{117SnH} = 55 Hz, ²*J*_{119SnH} = 58 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 143.3, 140.3, 133.9, 132.9, 128.0, 76.0, 39.3, 32.0, 31.5, 30.2, 29.8, 29.7, 29.4, 27.1, 27.1, 22.7, 14.1, -8.4 (¹*J*_{117SnC} = 355 Hz, ¹*J*_{119SnC} = 374 Hz).

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 997.4527 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 997.4347) [C₄₈H₈₈O₂S₂Sn₂+H].

7.3.21 4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis-[3-(2-ethylhexylthiophen-2-yl)]-benzo-[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen



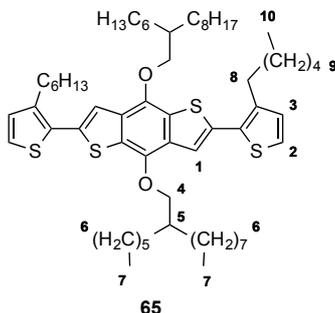
2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (2.0 g, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss in trockenem Toluol (25 mL) gelöst und mit 2-Brom-3-(2-ethylhexyl)thiophen (1.41 g, 5.0 mmol, 2.5 Äq.) versetzt. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.19 g, 0.2 mmol, 0.04 Äq.) wird ebenfalls unter Lichtausschluss in trockenem Toluol (10 mL) gelöst und zugegeben. Die Reaktionslösung wird 12 h bei 135 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 42 % (0.89 g, 0.8 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.43 (s, 2H, H₁), 7.28 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H₃), 6.98 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H₂), 4.19 (d, *J* = 6.6 Hz, 4H, H₄), 2.63 (d, *J* = 7.1 Hz, 4H, H₈), 1.77-1.71 (m, 4H, H_{5/9}), 1.57-1.25 (m, 68H, H_{6/10}), 0.92-0.84 (m, 24H, H_{7/11}).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 144.1, 140.1, 136.3, 132.0, 131.4, 131.2, 130.1, 125.1, 119.0, 76.7, 40.7, 39.5, 32.2, 31.6, 30.4, 30.1, 30.0, 29.7, 29.0, 27.3, 27.3, 23.4, 23.0, 14.5, 14.5, 11.2.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 953.6444 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 953.6427) [C₅₈H₉₆O₂S₄+H].

7.3.22 4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis-(3-hexylthiophen-2-yl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen



Unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss werden 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (0.99 g, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) und 2-Brom-3-hexylthiophen (0.61 g, 2.5 mmol, 2.5 Äq.) in trockenem Toluol (12 mL) gelöst. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.09 g, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) wird ebenfalls unter Lichtausschluss in trockenem Toluol (5 mL) gelöst und zugegeben. Die Reaktionslösung wird 12 h bei 135 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wird als gelbes Öls in einer Ausbeute von 40 % (0.40 g, 0.4 mmol) erhalten.

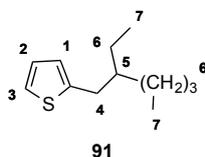
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.44 (s, 2H, H₁), 7.28 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, H₃), 7.01 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H₂), 4.20 (d, *J* = 5.2 Hz, 4H, H₄), 2.91-2.87 (m, 4H, H₈), 1.86-1.85 (m, 2H, H₅), 1.69-1.27 (m, 64H, H_{6/9}), 0.89-0.86 (m, 18H, H_{7/10}).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 144.0, 143.8, 141.3, 133.0, 132.1, 130.8, 130.8, 124.8, 118.5, 76.5, 39.4, 32.2, 32.0, 31.7, 30.0, 29.7, 29.6, 27.3, 23.1, 23.0, 23.0, 14.5, 14.5.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 1003.6535 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 1003.6522) [C₆₂H₉₈O₂S₄+H].

7.4 Synthesevorschriften des PBDB-T-basierten Monomere

7.4.1 2-(2-Ethylhexyl)thiophen



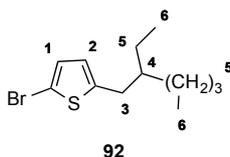
Thiophen (9.5 mL, 119.0 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in trockenem Tetrahydrofuran (110 mL) gelöst und *n*-Butyllithium (89.0 mL, 143.0 mmol, 1.1 Äq, 1.6 M in *n*-Hexan) langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. 2-Ethylhexylbromid (23.4 mL, 125.0 mmol, 1.1 Äq.) wird zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 51 % (11.94 g, 60.9 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.11 (dd, $J = 5.1, 1.2$ Hz, 1H, H_3), 6.92 (dd, $J = 5.1, 3.4$ Hz, 1H, H_2), 6.76-6.77 (m, 1H, H_1), 2.77 (dd, $J = 6.8, 0.6$ Hz, 2H, H_4), 1.63-1.59 (m, 1H, H_5), 1.33-1.30 (m, 8H, H_6), 0.92-0.88 (m, 6H, H_7).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 144.4, 126.5, 124.9, 122.9, 41.5, 33.9, 32.4, 28.9, 25.5, 23.0, 14.1, 10.8.

GC-MS (EI): m/z $[\text{M}]^+ = 196$.

7.4.2 2-Brom-5-(2-ethylhexyl)thiophen



In einem Gemisch aus Chloroform (HPLC-Reinheit, 104 mL) und Essigsäure (104 mL) wird 2-(2-Ethylhexyl)thiophen (11.95 g, 60.9 mmol, 1.0 Äq.) gelöst und portionsweise *N*-Bromsuccinimid (11.06 g, 60.9 mmol, 1.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird 4 h

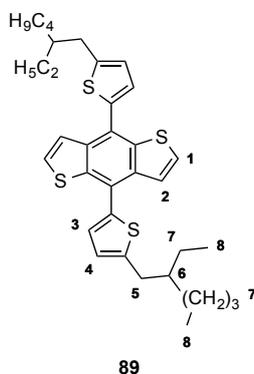
bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 94 % (15.70 g, 57.0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6.85 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, H₁), 6.52 (dt, *J* = 3.6, 0.9 Hz, 1H, H₂), 2.70 (dd, *J* = 6.7, 0.9 Hz, 2H, H₃), 1.56-1.53 (m, 1H, H₄), 1.37-1.29 (m, 8H, H₅), 0.91-0.89 (m, 6H, H₆).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 146.2, 129.3, 125.4, 108.7, 41.2, 34.3, 32.3, 28.3, 25.5, 23.0, 14.1, 10.8.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 274.

7.4.3 4,8-Bis[5-(2-ethylhexyl)thien-2-yl]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen



2-Brom-5-(2-ethylhexylthiophen) (5.0 g, 18.2 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (15.0 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (15.3 mL, 24.5 mmol, 1.4 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt und 4 h gerührt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch erneut auf 0 °C abgekühlt und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (1.0 g, 4.5 mmol, 0.3 Äq.) in einer Portion zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei 50 °C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, Zinn(II)chlorid (8.27 g, 43.6 mmol, 2.4 Äq.) in 10 %iger Salzsäure-Lösung (13 mL) langsam zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird Eiswasser hinzugegeben und die wässrige Phase mit *n*-Hexan extrahiert.

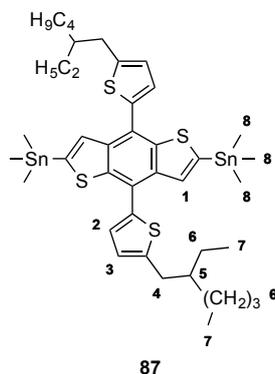
Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 12 % (1.77 g, 3.1 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.64 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, H₁), 7.46 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, H₂), 7.29 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H, H₃), 6.89 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H, H₄), 2.87 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H, H₅), 1.71-1.65 (m, 2H, H₆), 1.47-1.25 (m, 16H, H₇), 0.96-0.91 (m, 12H, H₈).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 145.9, 138.9, 137.0, 136.5, 127.9, 127.7, 125.6, 124.2, 123.7, 41.5, 34.3, 32.6, 29.0, 25.9, 23.1, 14.4, 11.1.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 579.2241 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 579.2242) [C₃₄H₄₂S₄+H].

7.4.4 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl]-benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen (0.74 g, 1.3 mmol, 1.0 Äq.) wird bei -78 °C unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (26 mL) gelöst. *N*-Butyllithium (1.8 mL, 2.8 mmol, 2.2 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) wird langsam zugegeben und die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf -78 °C wird Trimethylzinnchlorid (3.0 mL, 3.0 mmol, 2.3 Äq., 1.0 M in *n*-Hexan) in einer Portion zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Methyl-*tert*-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Das Produkt

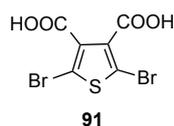
wird nach säulen-chromatographischer Aufreinigung über Aluminiumoxid (mit 10 % Wasser) mit *n*-Hexan als Eluent als gelbes Öl (1.0 g, 1.1 mmol, 87 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.74 (s, 2H, H₁, ³J_{117/119SnH} = 30 Hz), 7.37 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H, H₂), 6.94 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H, H₃), 2.90 (dd, *J* = 6.4, 4.3, 4H, H₄), 1.78-1.71 (m, 2H, H₅), 1.53-1.33 (m, 16H, H₆), 0.99-0.86 (m, 12H, H₇), 0.45 (s, 17H, H₈, ³¹²J_{117SnH} = 55 Hz, ²J_{119SnH} = 58 Hz).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 145.4, 143.3, 142.2, 138.0, 137.3, 131.2, 127.5, 125.3, 122.4, 39.9, 34.25, 35.5, 29.0, 25.8, 23.0, 15.4, 11.0, -8.34.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 904.1324 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 904.1462) [C₄₀H₅₈S₄Sn₂+H].

7.4.4 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäure



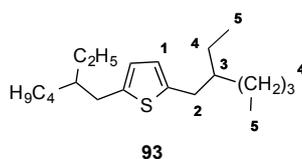
In einem Zweihalskolben wird Thiophen-3,4-dicarbonsäure (10.0 g, 58.1 mmol, 1.0 Äq.) in Eisessig (200 mL) gelöst und anschließend Brom (18.0 mL, 349.0 mmol, 6.0 Äq.) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird wässrige NaHSO₃-Lösung zugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach Umkristallisation aus destilliertem Wasser wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 52 % (9.93 g, 30.1 mmol) erhalten.

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

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 162.5, 135.2, 114.3.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 330.

7.4.5 2,5-Bis-(2-ethylhexyl)thiophen



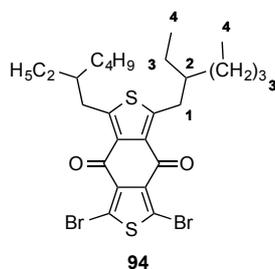
Unter Schutzgasatmosphäre wird Thiophen (8.0 g, 95.0 mmol, 1.0 Äq.) bei 0 °C in trockenem Tetrahydrofuran (235 mL) gelöst und langsam *n*-Butyllithium (137.0 mL, 219.0 mmol, 2.2 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird zunächst auf Raumtemperatur erwärmt, 1 h gerührt und anschließend 2 h auf 50 °C erhitzt. Anschließend wird 3-(Brommethyl)heptan (53.4 mL, 285.3 mmol, 2.5 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 80 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 90 % (14.73 g, 47.8 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 6.54 (s, 2H, H₁), 2.70 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H, H₂), 1.56-1.53 (m, 2H, H₃), 1.38-1.28 (m, 16H, H₄), 0.90-0.87 (m, 12H, H₅).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 141.8, 124.3, 41.2, 34.2, 32.5, 28.9, 25.6, 23.0, 14.1, 10.8.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 308.

7.4.6 1,3-Dibrom-5,7-bis(2-ethylhexyl)-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophen-4,8-dion



2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäure (4.36 g, 13.2 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Toluol (87 mL) gelöst und Oxalylchlorid (22.0 mL,

251.0 mmol, 19.0 Äq.) sowie trockenes Dimethylformamid (2 mL) hinzugegeben. Der Argonanschluss wird durch einen Blasenähler ersetzt und das Reaktionsgemisch 2 h bei 65 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion werden die Lösemittel destillativ entfernt. Der entstandene Feststoff (Säurechlorid) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Dichlormethan (65 mL) gelöst.

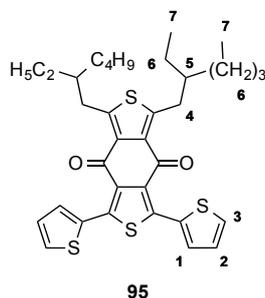
2,5-Bis(2-ethylhexyl)thiophen (4.08 g, 13.2 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre bei 0 °C in trockenem Dichlormethan gelöst und das gelöste Säurechlorid zugegeben. Anschließend wird Aluminiumchlorid (7.76 g, 58.2 mmol, 4.4 Äq.) portionsweise zugegeben und 1 h bei 0 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Suspension auf Eiswasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung unter Verwendung von Kieselgel und einem Lösemittelgemisch aus 80 % *n*-Hexan und 20 % Dichlormethan als Eluent wird das Produkt in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 45 % (3.59 g, 6.0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.35-3.33 (m, 4H, H₁), 1.80-1.76 (m, 2H, H₂), 1.45-1.29 (m, 16H, H₃), 0.95-0.89 (m, 12H, H₄).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 187.9, 154.8, 149.9, 147.3, 119.2, 41.2, 34.0, 32.6, 28.7, 25.9, 23.0, 14.1, 10.8.

MS (APCI): m/z [M+H]⁺ = 601.0525 (calc. m/z [M+H]⁺ = 601.0440) [C₂₆H₃₄Br₂O₂S₂+H].

7.4.7 1,3-Bis(2-ethylhexyl)-5,7-di(thien-2-yl)-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophen-4,8-dion



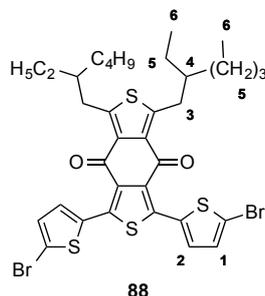
1,3-Dibrom-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophen-4,8-dion (1.0 g, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Toluol (66 mL) gelöst und 2-(Tributylstannyl)thiophen (1.92 g, 5.0 mmol, 3.0 Äq.) zugegeben. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.19 g, 0.2 mmol, 0.1 Äq.) wird ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Toluol (8 mL) gelöst, zur Reaktionslösung gegeben und diese über Nacht bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel und einem Lösemittelgemisch aus 80 % *n*-Hexan und 20 % Dichlormethan als Eluent. Das Produkt wird in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 91 % (0.92 g, 1.3 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.77 (dd, *J* = 3.7, 1.2 Hz, 2H, H₁), 7.52 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 2H, H₃), 7.14 (dd, *J* = 5.1, 3.7 Hz, 2H, H₂), 3.34-3.33 (m, 4H, H₄), 1.80-1.76 (m, 2H, H₅), 1.45-1.37 (m, 16H, H₆), 0.97-0.91 (m, 12H, H₇).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 177.7, 153.5, 142.4, 133.4, 133.1, 132.7, 130.5, 139.6, 127.2, 41.3, 33.6, 32.8, 23.8, 26.0, 23.0, 14.1, 10.9.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 609.1987 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 609.1984) [C₃₄H₄₀O₂S₄+H].

7.4.8 1,3-Bis(5-bromthien-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]-dithiophen-4,8-dion



In einem Gemisch aus Chloroform (HPLC-Reinheit, 60 mL) und Essigsäure (60 mL) wird unter Lichtausschluss 1,3-Bis(2-ethylhexyl)-5,7-di(thien-2-yl)benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophen-4,8-dion (0.61 g, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) gelöst und portionsweise *N*-Bromsuccinimid (0.36 g, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung unter Verwendung von Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 80 % *n*-Hexan und 20 % Dichlormethan als Eluent wird das Produkt in Form eines gelb gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von > 99 % (0.76 g, 1.0 mmol) erhalten.

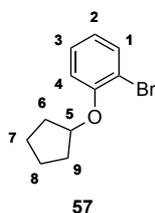
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7.77 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H₂), 7.52 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H₁), 3.22-3.19 (m, 4H, H₃), 1.68-1.64 (m, 2H, H₄), 1.29-1.18 (m, 16H, H₅), 0.86-0.83 (m, 12H, H₆).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 177.6, 154.3, 141.5, 135.0, 132.8, 132.3, 130.7, 130.2, 118.4, 41.4, 33.9, 33.2, 23.2, 26.4, 23.4, 14.6, 11.25.

MS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 767.0180 (calc. *m/z* [M+H]⁺ = 767.0175) [C₃₄H₃₈Br₂O₂S₄+H].

7.5 Synthese der Phosphin-Liganden

7.5.1 1-Brom-2-(cyclopentyloxy)benzol



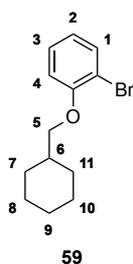
Bei Raumtemperatur werden 2-Bromophenol (3.4 mL, 28.9 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (6.11 g, 43.4 mmol, 1.5 Äq.) in Acetonitril (289 mL) gelöst und 30 min gerührt. Anschließend wird Bromcyclopentan (3.4 mL, 31.8 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei 115 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Lösemittel wird *i. vac.* entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 90 % *n*-Hexan und 10 % Chloroform als Eluent. Das Produkt wird als farbloses Öl in einer Ausbeute von 81 % (5.64 g, 23.4 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.53 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H, H₁), 7.26-7.21 (m, 1H, H₃), 6.91 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H, H₄), 6.89-6.78 (m, 1H, H₂), 4.84-4.80 (m, 1H, H₅), 1.94-1.86 (m, 6H, H₆₋₉), 1.65-1.64 (m, 2H, H_{7/8}).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 154.6, 133.3, 128.1, 121.4, 114.8, 113.2, 80.7, 32.8, 23.9.

GC-MS (EI): m/z [M]⁺ = 242.

7.5.2 1-Brom-2-(cyclohexylmethoxy)benzol



2-Bromophenol (3.4 mL, 28.9 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (6.22 g, 43.4 mmol, 1.5 Äq.) werden bei Raumtemperatur in Acetonitril (289 mL) gelöst und 30 min gerührt.

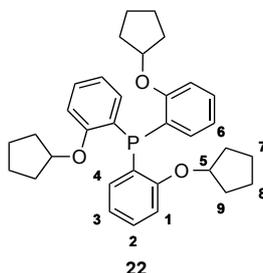
Anschließend wird (Brommethyl)cyclohexan (4.4 mL, 31.8 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 115 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Lösemittel wird *i. vac.* entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 90 % *n*-Hexan und 10 % Chloroform als Eluent. Das Produkt wird als farbloses Öl in einer Ausbeute von 82 % (6.4 g, 23.8 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.54 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H, H₁), 7.26-7.22 (m, 1H, H₃), 6.88 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H, H₄), 6.83-6.79 (m, 1H, H₂), 3.82 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, H₅), 1.95-1.71 (m, 6H, H₆₋₁₁), 1.36-1.11 (m, 5H, H₇₋₁₁).

¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 155.6, 133.2, 128.3, 121.4, 113.1, 112.3, 74.4, 37.6, 29.8, 26.5, 25.8.

GC-MS (EI): *m/z* [M]⁺ = 270.

7.5.3 Tris[2-(cyclopentyloxy)phenyl]phosphin



1-Brom-2-(cyclopentyloxy)benzol (5.32 g, 22.1 mmol, 1.0 Äq.) wird in trockenem Diethylether (37 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und *n*-Butyllithium (10.0 mL, 22.9 mmol, 1.0 Äq., 1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Zu dem entstandenen Feststoff wird trockenes Tetrahydrofuran (37 mL) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf -40 °C abgekühlt. Phosphortrichlorid (0.6 mL, 6.6 mmol, 0.3 Äq.) wird langsam zugetropft und das Eisbad nach 5 min entfernt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird gesättigte, wässrige NH₄Cl-Lösung hinzugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 70 % *n*-Hexan und 30 % Chloroform als

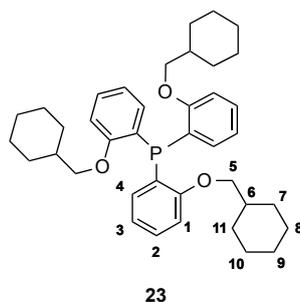
Eluent gereinigt. Nach Umkristallisation aus Diethylether/Methanol wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 10 % (1.14 g, 2.2 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7.25-7.23 (m, 3H, H_4), 6.86-6.76 (m, 9H, H_{1-3}), 4.71-4.68 (m, 3H, H_5), 1.71-1.69 (m, 6H, H_{6-9}), 1.64-1.61 (m, 6H, H_{6-9}), 1.43-1.41 (m, 6H, H_{6-9}), 1.28-1.26 (m, 6H, H_{6-9}).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 160.1, 134.9, 129.6, 125.9, 120.3, 112.4, 79.8, 32.9, 24.2.

GC-MS (EI): m/z [M] $^+$ = 515.

7.5.4 Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin



1-Brom-2-(cyclohexylmethoxy)benzol (5.94 g, 22.1 mmol, 1.0 Äq.) wird in trockenem Diethylether (37 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und *n*-Butyllithium (10.0 mL, 22.9 mmol, 1.0 Äq., 2.3 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Zu dem entstandenen Feststoff wird trockenes Tetrahydrofuran (37 mL) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf -40 °C abgekühlt. Phosphortrichlorid (0.6 mL, 6.6 mmol, 0.3 Äq.) wird langsam zugetropft und das Eisbad nach 5 min entfernt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung hinzugegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und die Lösemittel *i. vac.* entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus 70 % *n*-Hexan und 30 % Chloroform als Eluent gereinigt. Nach Umkristallisation aus Diethylether/Methanol wird das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 10 % (1.32 g, 2.2 mmol) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7.20-7.17 (m, 3H, H_4), 6.78-6.72 (m, 9H, $\text{H}_{1,3}$), 3.63 (d, $J = 5.8$ Hz, 6H, H_5), 1.51-1.44 (m, 18H, H_{6-11}), 1.06-0.99 (m, 9H, H_{6-11}), 0.75-0.66 (m, 6H, H_{6-11}).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 161.2, 134.7, 132.9, 129.8, 120.8, 111.5, 74.0, 37.6, 29.9, 26.7, 26.1.

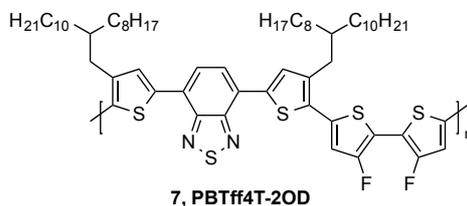
MS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 598.7946$ (calc. m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 598.7941$) $[\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{O}_3\text{P}+\text{H}]$.

7.6 Synthese der Copolymere PffBT4T-2OD und PBTff4T-2OD

7.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung und Fraktionierung der Polymere

Nach Abkühlen der Reaktionsansätze auf Raumtemperatur wird durch Zugabe von 20 mL halbkonzentrierter Salzsäure die Polykondensationsreaktion beendet und Chloroform als Lösemittel hinzugefügt. Die beiden Phasen werden getrennt und die organische Phase nacheinander mit wässriger 2 M HCl-Lösung, destilliertem Wasser, gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung, gesättigter, wässriger EDTA-Lösung und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und das Lösemittel *i. vac.* entfernt. Das Rohpolymer wird in HCl-saures, kaltes Methanol gefällt und anschließend abfiltriert. Über eine Soxhlet-Extraktion wird das Polymer nacheinander mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, *n*-Hexan, Dichlormethan, Chloroform und Chlorbenzol fraktioniert.

7.6.2 Poly[(2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-*alt*-4'3''-difluor-3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (PBTff4T-2OD)



7.6.2.1 Syntheseroute 1 (Synthesestrategie 1)

4,7-Bis[4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl]benzo-2,1,3-thiadiazol (340.4 mg, 334 μmol , 1.0 Äq.), 5,5'-Dibrom-3,3'-difluor-2,2'-bithiophen (120.5 mg, 334 μmol , 1.0 Äq.), Tris(2-methoxyphenylphosphin) (12.4 mg, 30.0 μmol , 0.09 Äq.), Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) (5.2 mg, 20 μmol , 0.06 Äq.), wasserfreies Kaliumcarbonat (115.4 mg, 835 μmol , 2.5 Äq.) und Pivalinsäure (34.1 mg, 334 μmol , 1.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 3.0 mL trockenem DMAc und 3 mL trockenem CB gelöst und 13 h bei 120 °C gerührt. Das Polymer wird in Form eines rot gefärbten Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 11 % (17.7 mg, 17 μmol , 5 % für die *n*-Hexan-Fraktion, 10.6 mg, 10 μmol , 3 % für die Dichlormethan-Fraktion, 10.6 mg, 10 μmol , 3 % für die Chloroform-Fraktion) erhalten.

7.6.2.2 Syntheseroute 2 (Synthesestrategie 2)

3'',4'-Difluor-3,3'''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''''-quaterthiophen (250.0 mg, 270 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (79.0 mg, 270 μmol , 1.0 Äq.), Tris(2-methoxyphenylphosphin) (8.6 mg, 24 μmol , 0.09 Äq.), Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) (2.8 mg, 11 μmol , 0.04 Äq.), wasserfreies Kaliumcarbonat (93.3 mg, 675 μmol , 2.5 Äq.) und Pivalinsäure (27.6 mg, 270 μmol , 1.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 3.0 mL trockenem DMAc und 3 mL trockenem CB gelöst und 13 h bei 120 °C gerührt. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden nur Oligomere mit niedrigen Molekulargewichten erhalten.

7.6.2.3 Syntheseroute 3 (Synthesestrategie 2)

3',4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (250.0 mg, 270 μ mol, 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (79.0 mg, 270 μ mol, 1.0 Äq.), Palladiumacetat (2.4 mg, 11 μ mol, 0.04 Äq.) und wasserfreies Kaliumcarbonat (93.1 mg, 674 μ mol, 2.5 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 6.0 mL trockenem Toluol gelöst und 24 h bei 120 °C gerührt. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden nur Oligomere mit niedrigen Molekulargewichten erhalten.

7.6.2.4 Syntheseroute 4 (Synthesestrategie 2)

3',4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (250.0 mg, 270 μ mol, 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (79.0 mg, 270 μ mol, 1.0 Äq.), Tris(2-methoxyphenylphosphin) (7.6 mg, 22 μ mol, 0.08 Äq.), Palladiumacetat (2.4 mg, 11 μ mol, 0.04 Äq.) und wasserfreies Kaliumcarbonat (93.1 mg, 674 μ mol, 2.5 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 6.0 mL trockenem Toluol gelöst und 24 h bei 120 °C gerührt. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden nur Oligomere mit niedrigen Molekulargewichten erhalten.

7.6.2.5 Syntheseroute 5 (Synthesestrategie 2)

3',4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (250.0 mg, 270 μ mol, 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (79.0 mg, 270 μ mol, 1.0 Äq.), Tris(2-methoxyphenylphosphin) (7.6 mg, 22 μ mol, 0.08 Äq.), Hermann-Beller-Katalysator (5.05 mg, 5.4 μ mol, 0.02 Äq.) und wasserfreies Kaliumcarbonat (93.0 mg, 674 μ mol, 2.5 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 6.0 mL trockenem Toluol gelöst und 24 h bei 120 °C gerührt. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden nur Oligomere mit niedrigen Molekulargewichten erhalten.

7.6.2.6 Syntheseroute 6 (Synthesestrategie 2)

3',4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (250.0 mg, 270 μ mol, 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (79.0 mg, 270 μ mol, 1.0 Äq.), Tris(2-methoxyphenylphosphin) (15.2 mg, 43 μ mol, 0.16 Äq.), Palladiumacetat (4.9 mg,

22 μmol , 0.08 Äq.) und wasserfreies Kaliumcarbonat (93.0 mg, 674 μmol , 2.5 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 3.0 mL trockenem Dimethylacetamid und 3.0 mL trockenem Chlorbenzol gelöst und 72 h bei 120 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 20 % (57.0 mg, 54 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8.03 (s, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.05 (s, 2H), 2.88 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.90-1.88 (m, 2H), 1.17-1.47 (m, 64H), 0.91-0.90 (m, 12H) [Signale von Homokupplungsdefekten: BT-BT: 8.6, 8.1 ppm, QT-QT: 7.8-7.2 ppm].

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 154.3, 152.7, 152.5, 141.1, 137.8, 133.9, 132.0, 131.6, 125.7, 125.4, 120.4, 115.8, 111.6, 39.1, 34.4, 34.0, 31.9, 30.0, 29.6, 29.6, 29.6, 29.3, 26.7, 22.6, 14.0.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): $M_n = 23.1$ kDa, $M_w = 46.2$ kDa, PDI = 2.0.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 404, 528 (in *o*-DCB); 431, 569 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 540$ nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 705 (in *o*-DCB); 750 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 460 °C (39.7 %).

7.6.2.7 Syntheseroute 7 (Synthesestrategie 2)

3'',4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (400.0 mg, 431 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (127.0 mg, 431 μmol , 1.0 Äq.), Tris(2-(cyclopentyloxy)phenyl)phosphin (**L1**) (52.0 mg, 86 μmol , 0.2 Äq.), Palladiumacetat (4.8 mg, 22 μmol , 0.05 Äq.), Pivalinsäure (44.0 mg, 431 μmol , 1.0 Äq.) und wasserfreies Cäsiumcarbonat (423.6 mg, 1.3 mmol, 3.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 2.0 mL trockenem Toluol gelöst und 72 h bei 125 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 15 % (68.5 mg, 65 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): $M_n = 21.1$ kDa, $M_w = 48.5$ kDa, PDI = 2.3.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 400, 541 (in *o*-DCB); 421, 578, 700 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 540$ nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 706 (in *o*-DCB); 755 (Film).

7.6.2.8 Syntheseroute 8 (Synthesestrategie 2)

3'',4'-Difluor-3,3''-bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2''-quaterthiophen (400.0 mg, 431 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (127.0 mg, 431 μmol , 1.0 Äq.), Tris(2-cyclohexylmethoxy)phenylphosphin (**L2**) (51.6 mg, 86 μmol , 0.2 Äq.), Palladiumacetat (4.8 mg, 22 μmol , 0.05 Äq.), Pivalinsäure (44.0 mg, 431 μmol , 1.0 Äq.) und wasserfreies Cäsiumcarbonat (423.6 mg, 1.3 mmol, 3.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 2.0 mL trockenem Toluol gelöst und 72 h bei 125 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 19 % (85.7 mg, 80 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): $M_n = 19.4 \text{ kDa}$, $M_w = 50.4 \text{ kDa}$, PDI = 2.6.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): $\lambda_{\text{max. Abs.}} [\text{nm}] = 407, 558, 707$ (in *o*-DCB); 443, 629, 690 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 540 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 720$ (in *o*-DCB); 753 (Film).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -5.11 \text{ eV}$; $E_{\text{LUMO}} = -3.16 \text{ eV}$; $E_g^{\text{opt}} = 1.95 \text{ eV}$.

7.6.2.9 Syntheseroute 9 (Stille-Kupplung)

4,7-Bis[5-brom-4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazol (350.0 mg, 343 μmol , 1.0 Äq.), 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-3,3'-difluor-(2,2'-bithiophen) (181.0 mg, 343 μmol , 1.0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (32.0 mg, 27 μmol , 0.08 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 7.0 mL trockenem Chlorbenzol gelöst und 72 h bei 145 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 78 % (284.3 mg, 268.0 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8.01 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.06 (s, 2H), 2.87 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 4H), 1.90-1.88 (m, 2H), 1.29-1.42 (m, 64H), 0.91-0.90 (m, 12H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 154.4, 152.8, 152.6, 141.1, 137.9, 134.1, 132.1, 131.6, 125.8, 125.4, 120.4, 116.0, 115.8, 111.6, 39.2, 34.5, 34.0, 31.8, 30.0, 29.6, 29.6, 29.5, 29.2, 26.8, 22.5, 13.9.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): $M_n = 25.0 \text{ kDa}$, $M_w = 37.5 \text{ kDa}$, PDI = 1.5.

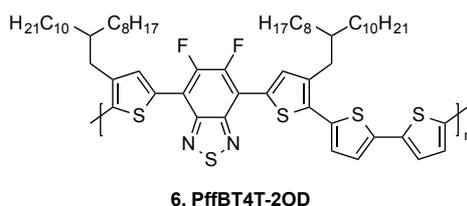
UV/Vis (Chloroform-Fraktion): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 407, 558, 705 (in *o*-DCB); 451, 624, 679 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 540$ nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 673, 755 (in *o*-DCB); 751 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 454 °C (38.7 %).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -5.10$ eV; $E_{\text{LUMO}} = -3.14$ eV; $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1.96$ eV.

7.6.3 Poly[(5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-*alt*-3,3'-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2";5'',2'''-quaterthiophen-5,5''-diyl] (PffBT4T-2OD)



7.6.3.1 Syntheseroute 1 (Synthesestrategie 1)

5,6-Difluor-4,7-bis(4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazol (350.0 mg, 390 μmol , 1.0 Äq.), 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen (126.0 mg, 390 μmol , 1.0 Äq.), Tris(2-methoxyphenylphosphin) (12.0 mg, 35 μmol , 0.09 Äq.), Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) (6.1 mg, 23 μmol , 0.06 Äq.), wasserfreies Kaliumcarbonat (80.8 mg, 585 μmol , 1.5 Äq.) und Pivalinsäure (87.6 mg, 390 μmol , 1.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 6.0 mL trockenem DMAc gelöst und 24 h bei 120 °C gerührt. Das Polymer wird in Form eines rot gefärbten Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 9 % (16.5 mg, 16 μmol , 4 % für die Dichlormethan-Fraktion, 20.7 mg, 20 μmol , 5 % für die Chloroform-Fraktion) erhalten.

7.6.3.2 Syntheseroute 2 (Synthesestrategie 2)

3,3''-Bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (200.0 mg, 224 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (74.0 mg, 224 μmol , 1.0 Äq.), Tris(2-methoxyphenylphosphin) (7.1 mg, 20 μmol , 0.09 Äq.), Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II)

(3.5 mg, 13 μmol , 0.06 Äq.), wasserfreies Kaliumcarbonat (46.4 mg, 336 μmol , 1.5 Äq.) und Pivalinsäure (22.9 mg, 224 μmol , 1.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 6.0 mL trockenem DMAc gelöst und 24 h bei 120 °C gerührt. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden nur Oligomere mit niedrigen Molekulargewichten erhalten.

7.6.3.3 Syntheseroute 3 (Synthesestrategie 2)

3,3'''-Bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (200.0 mg, 224 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (74.0 mg, 224 μmol , 1.0 Äq.), Tris(2-(cyclopentyloxy)phenyl)phosphin (**L1**) (23.06 mg, 45 μmol , 0.2 Äq.), Palladiumacetat (2.5 mg, 11 μmol , 0.05 Äq.), Pivalinsäure (23.0 mg, 224 μmol , 1.0 Äq.) und Cäsiumcarbonat (219.0 mg, 672 μmol , 3.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 2.5 mL trockenem Toluol gelöst und 8 h bei 125 °C gerührt. Das Polymer wird in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 27 % (64.6 mg, 61 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8.20 (s, 2H), 7.25 (s, 4H), 2.90 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 1.90-1.88 (m, 2H), 1.47-1.29 (m, 64H), 0.91-0.89 (m, 12H).

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 155.4, 154.9, 148.9, 148.1, 139.3, 137.6, 135.1, 135.0, 134.8, 129.6, 127.5, 124.3, 124.3, 120.4, 111.3, 39.0, 34.3, 34.0, 31.9, 30.0, 29.7, 29.6, 29.6, 29.3, 26.7, 22.6, 14.0.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): M_n = 17.7 kDa, M_w = 26.6 kDa, PDI = 1.5.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 409, 564, 702 (in *o*-DCB); 448, 628, 690 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 540 nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 720 (in *o*-DCB); 740 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 456 °C (38.5 %).

7.6.3.4 Syntheseroute 4 (Synthesestrategie 2)

3,3'''-Bis(2-octyldodecyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (200.0 mg, 224 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (74.0 mg, 224 μmol , 1.0 Äq.), Tris(2-(cyclohexylmethoxy)phenyl)phosphin (**L2**) (26.8 mg, 45 μmol , 0.2 Äq.), Palladiumacetat

(2.5 mg, 11 μmol , 0.05 $\text{\AA}\text{q}$.), Pivalinsäure (23.0 mg, 224 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$.), Cäsiumcarbonat (219.0 mg, 672 μmol , 3.0 $\text{\AA}\text{q}$.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 2.5 mL trockenem Toluol gelöst und 8 h bei 125 °C gerührt. Das Polymer wird in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 40 % (95.4 mg, 90 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): $M_n = 21.1$ kDa, $M_p = 29.5$ kDa, PDI = 1.4.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 409, 564, 702 (in *o*-DCB); 447, 627, 681 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 540$ nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 687, 738 (in *o*-DCB); 740 (Film).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -5.07$ eV; $E_{\text{LUMO}} = -3.10$ eV; $E_g^{\text{opt}} = 1.97$ eV.

7.6.3.5 Syntheseroute 5 (Stille-Kupplung)

4,7-Bis(5-brom-4-(2-octyldodecyl)thien-2-yl)-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (300.0 mg, 284 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$.), 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (140.0 mg, 284 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (27.0 mg, 18 μmol , 0.08 $\text{\AA}\text{q}$.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 5.0 mL trockenem Chlorbenzol gelöst und 48 h bei 145 °C gerührt. Das Polymer wird in Form eines grün gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 85 % (256.5 mg, 242 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8.10 (s, 2H), 7.19 (s, 4H), 2.86 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.85-1.83 (m, 2H), 1.38-1.34 (m, 64H), 0.86-0.84 (m, 12H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 150.9, 150.8, 149.2, 149.1, 139.7, 137.7, 135.2, 135.0, 134.8, 129.7, 127.5, 124.7, 124.3, 120.4, 111.6, 39.1, 34.4, 34.1, 31.8, 30.0, 29.6, 29.6, 29.5, 29.2, 26.8, 22.5, 13.9.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): $M_n = 29.8$ kDa, $M_w = 44.7$ kDa, PDI = 1.5.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 455, 623, 688 (in *o*-DCB); 453, 630, 690 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 540$ nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 681, 747 (in *o*-DCB); 740 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 460 °C (39.5 %).

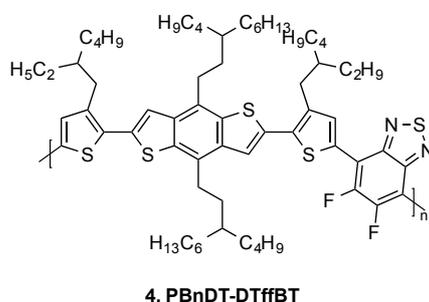
HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -5.09 \text{ eV}$; $E_{\text{LUMO}} = -3.14 \text{ eV}$; $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1.95 \text{ eV}$.

7.7 Synthese der Copolymere PBnDT-DTffBT und PBDT-DTffBT

7.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung und Fraktionierung der Polymere

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt und anschließend Chloroform hinzugefügt. Das Rohpolymer wird in HCl-saures, kaltes Methanol gefällt und anschließend abfiltriert. Über Soxhlet-Extraktion wird das Polymer nacheinander mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, *n*-Hexan, Dichlormethan, Chloroform und Chlorbenzol fraktioniert.

7.7.2 Poly{[4,8-bis(3-butylonyl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dithiophen-*alt*-4,7-bis(3-(2-ethylhexyldithien-2-yl))-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol}] (PBnDT-DTffBT)



7.7.2.1 Syntheseroute 1

4,8-Bis(3-butylonyl)-2,6-bis[3-(2-ethylhexyl)thien-2-yl]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (354.2 mg, 374 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (123.2 mg, 374 μmol , 1.0 Äq.), Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) (45.0 mg, 75 μmol , 0.2 Äq.), Palladiumacetat (4.2 mg, 19 μmol , 0.05 Äq.), Pivalinsäure (38.4 mg, 374 μmol , 1.0 Äq.) und Cäsiumcarbonat (365.0 mg, 1.1 mmol, 3.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 4.0 mL trockenem Toluol gelöst und 72 h bei 125 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 60 % (248.8 mg, 223 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8.22-8.20 (m, 2H), 7.66-7.63 (m, 2H), 3.28-3.12 (m, 4H), 3.05-2.95 (m, 4H), 1.89-1.87 (br, 6H), 1.59-1.29 (m, 48H), 0.98-0.88 (m, 24 H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 147.5, 142.7, 140.8, 139.9, 138.2, 137.3, 136.4, 135.3, 133.0, 130.3, 127.8, 126.9, 125.9, 124.7, 108.2, 99.1, 86.7, 38.6, 34.2, 33.8, 33.2, 32.1, 30.0, 29.8, 29.6, 27.1, 26.5, 23.3, 22.9, 14.3, 11.2.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): M_n = 16.3 kDa, M_w = 21.2 kDa, PDI = 1.3 (Chloroform-Fraktion).

UV/Vis: λ_{max. Abs.} [nm] = 407, 555, 673 (in *o*-DCB); 430, 608, 666 (Film).

PL: (λ_{exc.} = 560 nm): λ_{max. Em.} [nm] = 708, 781 (in *o*-DCB); 698, 770 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 443 °C (53.2 %).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: E_{HOMO} = -5.14 eV; E_{LUMO} = -3.09 eV; E_g^{opt} = 2.05 eV.

7.7.2.2 Syntheseroute 2 (Stille-Kupplung)

4,7-Bis[5-brom-4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl]-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (200.4 mg, 278 μmol, 1.0 Äq.), 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-Bis(3-butylnonyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (244.1 mg, 278 μmol, 1.0 Äq.) und Tri(*o*-tolyl)phosphin (30.3 mg, 97 μmol, 0.35 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (12.4 mg, 19.5 μmol, 0.07 Äq.), gelöst in 10.0 mL trockenem Chlorbenzol, wird unter Schutzgasatmosphäre zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei 145 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 34 % (104.9 mg, 94 μmol, *n*-Hexan-Fraktion) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8.27-8.21 (m, 2H), 7.70-7.57 (m, 2H), 3.30-3.17 (m, 4H), 3.07-2.94 (m, 4H), 1.90-1.87 (m, 6H), 1.52-1.25 (m, 48H), 1.0-0.75 (m, 24 H) [Zusätzliches Signal: 6.86-6.76 ppm (Oligomere)].

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 149.3, 142.8, 140.6, 139.9, 138.2, 137.3, 136.7, 136.2, 135.03, 130.3, 127.8, 126.9, 125.9, 124.7, 111.2, 99.1, 86.7, 38.5, 34.9, 33.8, 33.2, 32.1, 31.3, 29.9, 29.4, 27.2, 26.6, 23.3, 22.9, 14.3, 11.2.

GPC (Chloroform): $M_n = 10.3$ kDa, $M_w = 13.4$ kDa, PDI = 1.3.

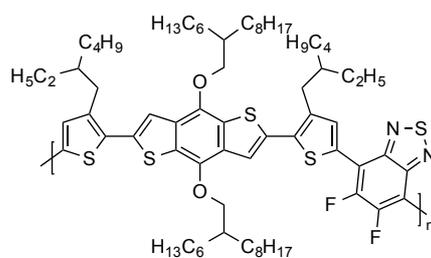
UV/Vis: $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 400, 548 (in *o*-DCB); 430, 597, 633 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 560$ nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 677 (in *o*-DCB); 698, 770 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 451 °C (6.1 %).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -5.16$ eV; $E_{\text{LUMO}} = -3.10$ eV; $E_g^{\text{opt}} = 2.06$ eV.

7.7.3 Poly{4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo(1,2-*b*:4,5-*b'*)-dithiophen-*alt*-4,7-bis[4-(2-ethylhexylthienyl)]-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol} (PBDT-DT_{EH}ffBT)



62, PBDT-DT_{EH}ffBT

7.7.3.1 Syntheseroute 1

4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis[3-(2-ethylhexylthien-2-yl)]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (400.0 mg, 376 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (124.0 mg, 376 μmol , 1.0 Äq.), Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) (45.0 mg, 75 μmol , 0.2 Äq.), Palladiumacetat (4.2 mg, 19 μmol , 0.05 Äq.), Pivalinsäure (38.4 mg, 376 μmol , 1.0 Äq.) und Cäsiumcarbonat (358.4 mg, 1.1 mmol, 3.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 3.5 mL trockenem Toluol gelöst und 3 d bei 125 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 79 % (364.7 mg, 296 μmol , *n*-Hexan-Fraktion) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8.24-8.18 (m, 2H), 7.68-7.62 (m, 2H), 4.34-4.16 (m, 4H), 2.95-2.85 (m, 4H), 1.93-1.24 (m, 72 H), 0.94-0.82 (m, 24H) [Signale von Homokupplungsdefekten: BT-BT: 8.8, 8.3 ppm, BDT-DT: 7.8-6.7 ppm].

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 144.5, 140.9, 138.5, 138.1, 137.1, 135.6, 132.2, 130.8, 130.2, 128.9, 126.6, 119.9, 77.5, 40.8, 39.8, 34.3, 33.2, 32.1, 31.9, 30.3, 30.1, 29.8, 29.4, 29.1, 27.7, 27.3, 26.8, 23.3, 23.0, 22.8, 14.2.

GPC (Chloroform): M_n = 17.1 kDa, M_w = 23.9 kDa, PDI = 1.4.

UV/Vis: $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 393, 541 (in *o*-DCB); 418, 587, 623 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 560 nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 698 (in *o*-DCB); 705 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 352 °C (69.5 %).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: E_{HOMO} = -5.11 eV; E_{LUMO} = -3.0 eV; $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ = 2.11 eV.

7.7.3.2 Syntheseroute 2 (Stille-Kupplung)

4,7-Bis[5-brom-4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl]-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (200.1 mg, 278 μmol , 1.0 Äq.), 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (277.8 mg, 278 μmol , 1.0 Äq.) und Tri-(*o*-tolyl)phosphin (30.3 mg, 97.3 μmol , 0.35 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (12.7 mg, 20 μmol , 0.07 Äq.), gelöst in 10.0 mL trockenem Chlorbenzol, wird unter Schutzgasatmosphäre zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h bei 145 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 30 % (101.3 mg, 85 μmol , *n*-Hexan-Fraktion) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8.24-8.18 (m, 2H), 7.68-7.62 (m, 2H), 4.35-4.29 (m, 4H), 3.03-2.96 (m, 4H), 1.97-1.27 (m, 72 H), 0.97-0.85 (m, 24H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 144.5, 140.9, 138.6, 138.1, 137.2, 135.2, 132.2, 130.2, 129.0, 128.8, 127.6, 119.9, 77.2, 40.8, 39.8, 34.3, 33.2, 32.1, 31.9, 30.3, 30.0, 29.8, 29.5, 29.1, 27.4, 27.3, 26.5, 23.3, 22.9, 22.8, 14.2.

GPC (Chloroform): M_n = 17.8 kDa, M_w = 24.9 kDa, PDI = 1.4.

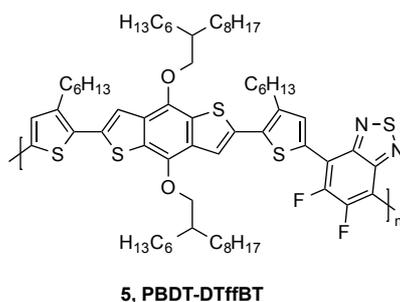
UV/Vis: $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 393, 541 (in *o*-DCB); 427, 587, 623 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 560 nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 696 (in *o*-DCB); 705 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 338 °C (13.4 %).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -5.10 \text{ eV}$; $E_{\text{LUMO}} = -3.0 \text{ eV}$; $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.11 \text{ eV}$.

7.7.4 Poly{4,8-bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo(1,2-*b*:4,5-*b'*)-dithiophen-*alt*-4,7-bis(4-hexylthienyl)-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol} (PBDT-DT_HffBT)



7.7.4.1 Syntheseroute 1

4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-2,6-bis(3-hexylthien-2-yl)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (389.9 mg, 388 μmol , 1.0 Äq.), 4,7-Dibrom-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (128.0 mg, 388 μmol , 1.0 Äq.), Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) (46.5 mg, 78 μmol , 0.2 Äq.), Palladiumacetat (4.4 mg, 19 μmol , 0.05 Äq.), Pivalinsäure (39.6 mg, 388 μmol , 1.0 Äq.) und Cäsiumcarbonat (391.0 mg, 1.2 mmol, 3.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 4.0 mL trockenem Toluol gelöst und 72 h bei 125 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 49 % (222.1 mg, 189 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8.30-8.10 (m, 2H), 7.71-7.53 (m, 2H), 4.37-4.15 (m, 4H), 3.04-2.86 (m, 4H), 1.96-1.29 (m, 66H), 0.94-0.87 (m, 18H) [Signale von Homokupplungsdefekten: BT-BT: 8.82, 8.32 ppm, BDT-DT: 7.51-6.90 ppm].

¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 149.2, 139.5, 138.6, 136.5, 135.4, 134.9, 134.5, 133.8, 129.4, 129.0, 128.6, 128.1, 111.8, 72.1, 39.8, 32.1, 31.9, 30.8, 30.4, 30.0, 29.9, 27.4, 27.3, 22.8, 14.2.

GPC (Chloroform): $M_n = 16.7 \text{ kDa}$, $M_w = 58.5 \text{ kDa}$, PDI = 3.5.

UV/Vis: $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 405, 562 (in *o*-DCB); 423, 607, 643 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 580 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 706 (in *o*-DCB); 737 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 449 °C (48.6 %).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -4.95 \text{ eV}$; $E_{\text{LUMO}} = -2.95 \text{ eV}$; $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.0 \text{ eV}$.

7.7.4.2 Syntheseroute 2 (Stille-Kupplung)

4,7-Bis(5-brom-4-(2-ethylhexyl)thien-2-yl)-5,6-difluor-2,1,3-benzothiadiazol (184.0 mg, 278 μmol , 1.0 Äq.), 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-Bis[(2-hexyldecyl)oxy]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (277.1 mg, 278 μmol , 1.0 Äq.) und Tri-(*o*-tolyl)phosphin (30.3 mg, 97 μmol , 0.35 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (12.2 mg, 19.5 μmol , 0.07 Äq.), gelöst in 10.0 mL trockenem Chlorbenzol, wird unter Schutzgasatmosphäre gelöst und zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei 145 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 91 % (296.6 mg, 253 μmol , Chloroform-Fraktion) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8.29-8.09 (m, 2H), 7.68-7.56 (m, 2H), 4.44-4.11 (m, 4H), 3.07-2.98 (m, 4H), 1.98-1.23 (m, 66H), 0.99-0.85 (m, 18H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 147.5, 139.8, 138.6, 136.3, 135.9, 134.2, 134.1, 133.8, 130.4, 129.4, 128.9, 128.1, 100.2, 72.9, 39.8, 32.1, 31.9, 30.8, 30.3, 30.0, 29.9, 27.4, 27.3, 22.8, 14.2.

HT-GPC (1,2,4-Trichlorbenzol): $M_n = 20.1 \text{ kDa}$, $M_w = 48.2 \text{ kDa}$, PDI = 2.4.

UV/Vis: $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 405, 557 (in *o*-DCB); 432, 622 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 580 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 706 (in *o*-DCB); 753 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 355°C (33.4 %).

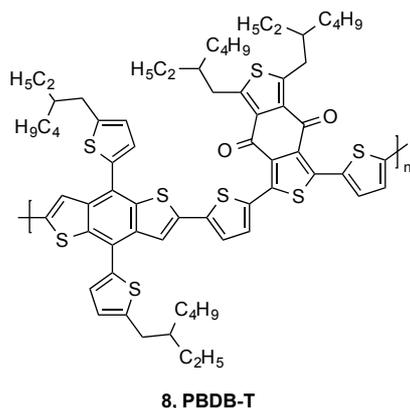
HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -4.97 \text{ eV}$; $E_{\text{LUMO}} = -2.97 \text{ eV}$, $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.0 \text{ eV}$.

7.8 Synthese des Copolymers PBDB-T

7.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung und Fraktionierung der Polymere

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel *i. vac.* entfernt und anschließend Chloroform hinzugefügt. Das Rohpolymer wird in HCl-saures, kaltes Methanol gefällt und anschließend abfiltriert. Über Soxhlet-Extraktion wird das Polymer nacheinander mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, *n*-Hexan, Dichlormethan, Chloroform, Chlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol fraktioniert.

7.8.1.1 Poly[5,7-bis(2-ethylhexylbenzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophen-4,8-dion)] (PBDB-T)



7.8.1.1 Syntheseroute 1

4,8-Bis[5-(2-ethylhexyl)thien-2-yl]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (300.5 mg, 518 μ mol, 1.0 Äq.), 1,2-Bis(5-bromthien-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophen-4,8-dion (397.7 mg, 518 μ mol, 1.0 Äq.), Tris[2-(cyclohexylmethoxy)phenyl]phosphin (**L2**) (62.3 mg, 104 μ mol, 0.2 Äq.), Palladiumacetat (8.1 mg, 36 μ mol, 0.07 Äq.), Pivalinsäure (52.9 mg, 518 μ mol, 1.0 Äq.) und Cäsiumcarbonat (506.3 mg, 1.6 mmol, 3.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 6.0 mL trockenem Toluol gelöst und 72 h bei 125 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 35 % (83.6 mg, 71 μ mol, 13 % für die Chloroform-Fraktion; 80.7 mg, 68 μ mol, 13 % für die Chlorbenzol-Fraktion; 56.9 mg, 48 μ mol, 9 % für die *o*-Dichlorbenzol-Fraktion) erhalten. Nach der Soxhlet-Extraktion verbleibt im Filter ein unlöslicher Rückstand.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7.81-7.66 (m, 4H), 7.39-7.27 (m, 4H), 6.98-6.93 (m, 2H), 3.42-3.31 (m, 4H), 2.95-2.91 (m, 4H), 1.83-1.74 (m, 4H), 1.54-1.30 (m, 32H), 1.02-0.89 (m, 24H) [Signale Strukturdefekten: 7.62, 7.47 ppm]

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 177.7, 154.3, 146.3, 146.2, 142.0, 141.3, 139.6, 137.9, 136.9, 135.2, 133.3, 133.8, 131.8, 130.6, 130.2, 128.3, 125.7, 124.2, 41.9, 41.7, 34.9, 34.0, 33.3, 33.2, 33.1, 29.3, 29.2, 29.1, 26.7, 26.5, 26.4, 23.2, 23.1, 23.0, 14.30, 14.2, 11.3, 11.2.

HT-GPC (Chloroform oder 1,2,4-Trichlorbenzol): M_n = 10.4 kDa, M_w = 25.0 kDa, PDI = 2.4 (Chloroform-Fraktion); M_n = 12.7 kDa, M_w = 30.5 kDa, PDI = 2.4 (Chlorbenzol-Fraktion); M_n = 23.9 kDa, M_w = 45.4 kDa, PDI = 1.9 (Dichlorbenzol-Fraktion)

UV/Vis: λ_{max. Abs.} [nm] = 405, 536, (in *o*-DCB); 382, 574, 620 (Film).

PL: (λ_{exc.} = 520 nm): λ_{max. Em.} [nm] = 656 (in *o*-DCB); 673, 726 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 118.83 °C (2.1 %).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: E_{HOMO} = -4.94 eV; E_{LUMO} = -2.80 eV, E_g^{opt} = 2.14 eV.

7.8.1.2 Syntheseroute 2 (Stille-Kupplung)

2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-Bis[5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl]-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (450.5 mg, 497 μmol, 1.0 Äq.), 1,2-Bis(5-bromthien-2-yl)-5,7-bis(2-ethylhexyl)-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophen-4,8-dion (381.2 mg, 497 μmol, 1.0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (29.0 mg, 0.3 μmol, 0.05 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 15 mL trockenem Toluol gelöst und 72 h bei 135 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Fraktionierung wird das Polymer in Form eines violett gefärbten Feststoffes in einer Ausbeute von 19 % (119.4 mg, 101 μmol, Chloroform-Fraktion) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7.81-7.66 (m, 4H), 7.39-7.08 (m, 4H), 6.95-6.94 (m, 2H), 3.41-3.37 (m, 4H), 3.31-3.28 (m, 4H), 1.83-1.73 (m, 4H), 1.53-1.30 (m, 32H), 1.02-0.90 (m, 24H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 177.6, 154.3, 146.5, 146.2, 141.9, 141.3, 139.5, 137.8, 136.6, 135.2, 133.3, 133.1, 131.9, 130.6, 130.2, 128.4, 125.7, 124.2, 41.9,

41.7, 34.8, 34.0, 33.3, 33.3, 33.1, 29.3, 29.2, 29.1, 26.7, 26.6, 26.4, 23.2, 23.2, 23.0, 14.30, 14.2, 11.3, 11.2.

GPC (Chloroform): $M_n = 4.3$ kDa, $M_w = 6.5$ kDa, PDI = 1.5.

UV/Vis: $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 524 (in *o*-DCB); 571, 620 (Film).

PL: ($\lambda_{\text{exc.}} = 520$ nm): $\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] = 616 (in *o*-DCB); 688, 740 (Film).

TGA: Erste Abbaustufe bei 437 °C (67.5 %).

HOMO/LUMO-Energien/Bandlücke: $E_{\text{HOMO}} = -4.96$ eV; $E_{\text{LUMO}} = -2.83$ eV; $E_g^{\text{opt}} = 2.13$ eV.

8 Anhang

8.1 Abbrévationsverzeichnis

A	Akzeptor
ACN	Acetonitril
Alk	Alkyl
Ar	Aryl
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
aq	aqueous
Äq.	Äquivalent/e
Ar	Aryl
ATR	attenuated total reflection
a.u.	arbitrary unit
b	breit
BHJ	bulk heterojunction
bzw.	beziehungsweise
CB	Chlorbenzol
cm	Zentimeter
cm ⁻¹	Wellenzahl
CMD	concerted metallation deprotonation
D	Donor
d	Dublett
DArP	Direktarylierungs-Polykondensation
d.h.	dass heißt
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
DEE	Diethylether

DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMAc	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E_g^{opt}	optisch bestimmte Bandlückenenergie
E_{HOMO}	Energieniveau des HOMOs
E_{LUMO}	Energieniveau des LUMOs
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
<i>et al.</i>	<i>et alii, et aliae, et alia</i>
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
exc.	excitation
FF	Füllfaktor
g	Gramm
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
Gew. %	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	high performance liquid chromatographie
Hz	Hertz
IR	Infrarot
I_{sc}	Leerlaufspannung
ITO	indium tin oxide
<i>i. vac.</i>	<i>in Vacuo</i>
kat.	katalytisch

konz.	konzentriert
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Massenmittel des Molekulargewichts
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -Dichlorbenzol
OFET	Organic Field Effect Transistor
OLED	Organic Light Emitting Diode
OSC	Organic Solar Cell
<i>p</i>	<i>para</i>
p.a.	pro analysi
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PCE	Energieumwandlungseffizienz

PDI	Polydispersitätsindex
PivOH	Pivalinsäure
ppm	parts per million
R2R	Rolle-zu-Rolle
RID	Refractive Index Detector
rpm	rounds per minute
RT	Raumtemperatur
S _E Ar	aromatische Substitution
t	Triplett
T	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	ultravioletter sichtbarer Spektralbereich
verd.	verdünnt
vgl.	Vergleich
V _{OC}	Kurzschlussstrom
vs.	versus
z. B.	zum Beispiel
%	Prozent
°C	Grad Celcius
μmol	Mikromol

8.2 Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Heeger, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- [2] H. Shirakawa, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574.
- [3] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581.
- [4] E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299.
- [5] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208.
- [6] M. Hösel, H. F. Dam, F. C. Krebs, *Energy Technol.* **2015**, *3*, 293.
- [7] S. Ito, *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* **2015**, *4*, 51.
- [8] A. Reale, L. La Notte, L. Salamandra, G. Polino, G. Susanna, T. M. Brown, F. Brunetti, A. Di Carlo, *Energy Technol.* **2015**, *3*, 385.
- [9] G. Li, W.-H. Chang, Y. Yang, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 1.
- [10] B. J. Eckstein, F. S. Melkonyan, N. Zhou, E. F. Manley, J. Smith, A. Timalina, R. P. H. Chang, L. X. Chen, A. Facchetti, T. J. Marks, *Macromolecules* **2017**, *50*, 1430.
- [11] Y. Zou, Y. Liu, M. Ban, Q. Huang, T. Sun, Q. Zhang, T. Song, B., Sun, *Nanoscale Horiz.* **2017**, *2*, 15.
- [12] Fraunhofer ISE, „Fraunhofer ISE steigert Weltrekord für multikristalline Siliciumsolarzelle auf 22,3 Prozent“, Freiburg, Zeitungsartikel **25.09.2017**.
- [13] K. Yoshikawa, Kaneka Corporation in Osaka, „Neuer Rekord bei Silizium-Solarzellen“, Zeitungsartikel **20.03.2017**.
- [14] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [15] D. Wöhrle, O. R. Hild, *Chem. Unserer Zeit* **2010**, *44*, 174.
- [16] M. Hiramoto, H. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3781.
- [17] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924.
- [18] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
- [19] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688.
- [20] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205.

- [21] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [22] H. Chen, Z. Hu, H. Wang, L. Liu, P. Chao, J. Qu, W. Chen, A. Liu, F. He, *Joule* **2018**, *2*, 1623.
- [23] H. Li, Z. Xiao, L. Ding, J. Wang, *Sci. Bull.* **2018**, *63*, 340.
- [24] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Science* **2018**, *361*, 1094.
- [25] H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, Dr. S. Liu, Prof. Dr. W. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995.
- [26] S. Wong, H. Ma, A. K. Y. Jen, R. Barto, C. W. Frank, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8001.
- [27] K. Reichenbacher, H. I. Suss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22.
- [28] M. Pagliaro, R. Ciriminna, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4981.
- [29] F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, R. Ragni, *Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1003.
- [30] K. Peer, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [31] S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10240.
- [32] N. Wang, Z. Chen, W. Wei, Z. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17060.
- [33] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- [34] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876.
- [35] Y. Zhong, M. T. Trinh, R. Chen, W. Wang, P. Khlyabich, B. Kumar, Q. Xu, C.-Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. Black, M. L. Steigerwald, Y.-L. Loo, S. Xiao, F. Ng, X.-Y. Zhu, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15215.

- [36] Y. Lin, Q. He, F. Zhao, L. Huo, J. Mai, X. Lu C.-J. Su, T. Li, J. Wang, J. Zhu, Y. Sun, C. Wang, X. Zhan, *J. Am. Soc.* **2016**, *138*, 2973.
- [37] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7148.
- [38] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [39] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *6*, 508.
- [40] C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062.
- [41] N. S. Gobalasingham, S. Ekiz, R. M. Pankow, F. Livi, E. Bundgaard, B. C. Thompson, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4393.
- [42] O. René, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2116.
- [43] F. Gao, B.-S. Kim, P. J. Walsh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10661.
- [44] P. Nareddy, F. Jordan, M. Szostak, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 341.
- [45] F. Pozgan, J. Roger, H. Doucet, *ChemSusChem* **2008**, *5*, 404.
- [46] J. Roger, F. Požgan, H. Doucet, *Green Chem.* **2009**, *3*, 425.
- [47] B. S. Lane, M. Brown, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8050.
- [48] S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848.
- [49] D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066.
- [50] M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496.
- [51] S. I. Gorelsky, *Organometallics* **2012**, *13*, 4631.
- [52] L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315.
- [53] L.-C. Campeau, M. Parisien, M. Leblanc, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9186.
- [54] A. L. Dewyer, P. M. Zimmermann, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5466.

- [55] Y-F. Yang, X. Hong, J.-Q. Yu, K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2853.
- [56] W. Hong, S. Chen, B. Sun, M. A. Arnould, Y. Meng, Y. Li, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3225.
- [57] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *21*, 2884.
- [58] M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *12*, 3472.
- [59] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465.
- [60] A. E. Rudenko, B. C. Thompson, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 135.
- [61] K. H. Hendriks, W. Li, G. H. L. Heintges, G. W. P. van Pruissen, M. M. Wienck, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11128.
- [62] F. Lombeck, H. Komber, S. I. Gorelsky, M. Sommer, *ACS Macro. Lett.* **2014**, *3*, 819.
- [63] E. Iizuka, M. Wakioka, F. Ozawa, *Macromolecules* **2015**, *9*, 2989.
- [64] J. Kuwabara, Y. Fujie, K. Muruyama, T. Yasuda, T. Kanbara, *Macromolecules* **2016**, *49*, 9388.
- [65] Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420.
- [66] L. G. Mercier, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597.
- [67] P. O. Morin, T. Bura, B. Sun, S. I. Gorelsky, Y. Li, M. Leclerc, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 21.
- [68] R. M. Pankow, N. S. Gobalasingham, J. D. Munteanu, B. C. Thompson, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 3370.
- [69] C. Roy, T. Bura, S. Beaupré, M.-A. Légaré, J.-P. Sun, I. G. Hill, M. Leclerc, *Macromolecules* **2017**, *50*, 4658.
- [70] S. Sharma, R. Soni, S. Kurungot, S. K. Asha, *Macromolecules* **2018**, *51*, 954.
- [71] N. S. Gobalasingham, R. M. Pankow, S. Ekiz, B. C. Thompson, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 14101.

- [72] F. Livi, N. S. Gobalasingham, B. C. Thompson, E. Bundgaard, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2907.
- [73] T. Bura, S. Beaupré, M.-A. Légaré, J. Quinn, E. Rochette, J. T. Blaskovits, F.-G. Fontaine, A. Pron, Y. Li, M. Leclerc, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3913.
- [74] S. W. Chang, H. Waters, J. Kettle, Z. R. Kuo, C. H. Li, C. Y. Yu, M. Horie, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1927.
- [75] Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro. Lett.* **2012**, *1*, 67.
- [76] J. Kuwabara, K. Yamazaki, T. Yamagata, W. Tsuchida, T. Kanbara, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 891.
- [77] J. J. Intemann, K. Yao, Y.-X. Li, H.-L. Yip, Y.-X. Xu, P.-W. Liang, C.-C. Chueh, F.-Z. Ding, X. Yang, X. Li, Y. Chen, A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *24*, 1465.
- [78] F. Wu, D. Zha, L. Chen, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1506.
- [79] J. Kim, M. H. Yun, G.-H. Kim, J. Lee, S. M. Lee, S.-J.-Ko, Y. Kim, G. K. Dutta, M. Moon, S. Y. Park, D. S. Kim, J. Y. Kim, C. Yang, *Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7523.
- [80] A. E. Cameron, W. Herr, W. Herzog, A. Lundén, *Z. Naturforschg.* **1956**, *11a*, 203.
- [81] K. Peter C. Vollhardt, *Organische Chemie* (ISBN:3-527-26912-6), VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim **1990**.
- [82] J. Jiang, *Mater. Today* **2006**, *9*, 46.
- [83] K. U. Sadek, A. Alnajjar, R. A. Mekheimer, N. K. Mohamed, H. A. Mohamed, *Green Chem.* **2011**, *1*, 92.
- [84] A. Efrem, C.-J. Lim, Y. Lu, S.-C. Ng, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4849.
- [85] Q. Wu, S. Ren, M. Wang, X. Qiao, H. Li, X. Gao, X. Yang, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *23*, 2277.

- [86] K.-H. Ong, S.-L. Lim, J. L. Li, H.-K. Wong, H.-S. Tan, T.-T. Lin, L. C.-H. Moh, J. C. de Mello, Z.-K. Chen, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1863.
- [87] J. Li, X. Qiao, Y. Xiong, H. Li, D. Zhu, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5782.
- [88] G. Barbieri, F. Taddei, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1903.
- [89] G. Barbieri, F. Taddei, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, *10*, 1903.
- [90] J.-C. Ribierre, L. Zhao, M. Inoue, P.-O. Schwartz, J.-H. Kim, K. Yoshida, A. S. D. Sandanayaka, H. Nakanotani, L. Mager, S. Méry, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3103.
- [91] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568.
- [92] A. C. Jones, A. W. Sanders, M. J. Bevan, H. J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3492.
- [93] F. Li, Z. Hu, H. Qiao, L. Liu, J. Hu, X. Chen, *Dyes and Pigments* **2016**, *132*, 142.
- [94] X. Guo, S. R. Puniredd, M. Baumgarten, W. Pisula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8404.
- [95] J. W. Jo, J. W. Jung, H.-W. Wang, P. Kim, T. P. Russell, W. H. Jo, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4214.
- [96] B. J. Wrackmeyer, *Magn. Reson.* **1981**, *42*, 287.
- [97] C.-Y. Kuo, Y.-C. Huang, C.-Y. Hsiow, Y.-W. Yang, C.-I. Huang, S.-P. Rwei, H.-L. Wang, L. Wang, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5985.
- [98] Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67.
- [99] M. Baghbanzadeh, C. Pilger, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8138.
- [100] P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- [101] (a) Y. Tan, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3308. (b) F. Pozgan, J. Roger, H. Doucet, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 404. (c) J. Roger, F. Pozgan, H. Doucet, *Green Chem.* **2009**, *11*, 425.

- [102] P. Berrouard, S. Dufresne, A. Pron, J. Veilleux, M. Leclerc, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8167.
- [103] W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1252.
- [104] F. Grenier, B. R. Aich, Y.-Y. Lai, M. Guérette, A. B. Holmes, Y. Tao, W. W. H. Wong, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2137.
- [105] (a) M. Wakioka, N. Ichihara, Y. Kitano, F. Ozawa, *Macromolecules* **2014**, *2*, 626. (b) S. Hayashi, S.-S. Yamamoto, T. Koizumi, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1087.
- [106] J. Kuwabara, K. Yamazaki, T. Yamagata, W. Tsuchida, T. Kanbara, *Poly. Chem.* **2015**, *6*, 891.
- [107] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.
- [108] S. Yagai, M. Suzuki, X. Lin, M. Gushiken, T. Noguchi, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Saeki, S. Seki, Y. Kikkawa, Y. Tani, K.-I. Nakayama, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16128.
- [109] T. Bura, P.-O. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5614.
- [110] A. Shafiee, M. M. Salleh, M. Yahaya, *Sains Malay.* **2011**, *40*, 173.
- [111] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [112] S. Grünes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [113] T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 483.
- [114] C. Deibel, V. Dyakonov, *Phys. J.* **2008**, *7*, 52.
- [115] J. Nelson, A. M. Eppler, I. M. Ballard, *J. Photochem. Photobiol.* **2002**, *148*, 25.
- [116] I. Riedel, V. Dyakonov, *Phys. Stat. Sol. A* **2004**, *201*, 1332.
- [117] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules* **2012**, *45*, 607.
- [118] L. Yang, H. Zhou,; W. You, W., *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16793.
- [119] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9679.

- [120] D.-J. Cai, P.-H. Lin, C.-Y. Liu, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 24, 5448.
- [121] K. M. Nalin de Silva, Euiyong Hwang, Wilson K. Serem, Frank R. Fronczek, Jayne C. Garno, and Evgueni E. Nesterov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 5430.
- [122] A. C. Stuart, J. R. Tumbleston, H. Zhou, W. Li, S. Liu, H. Ade, W. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1806.
- [123] Z. Deng, F. Wu, L. Chen, Y. Chen, *RSC Adv.* **2015**, 5, 12087.
- [124] C.-Y. Kuo, W. Nie, H. Tsai, H.-J. Yen, A. D. Mohite, G. Gupta, A. M. Dattelbaum, D. J. William, K. C. Cha, Y. Yang, L. Wang, H.-L. Wang, *Macromolecules* **2014**, 47, 1008.
- [125] J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules* **2008**, 41, 6012.
- [126] D. Gedefew, M. Tessarolo, W. Zhuang, R. Kroon, E. Wang, M. Bolognesi, M. Seri, M. Mucchini, M. R. Andersson, *Poly. Chem.* **2014**, 5, 2083.
- [127] W. Zhuang, M. Bolognesi, M. Seri, P. Henriksson, D. Gedefaw, R. Kroon, M. Jarvid, A. Lundin, E. Wang, M. Muccini, M. R. Andersson, *Macromolecules* **2013**, 46, 8488.
- [128] (a) M. Karakawa, Y. Aso, *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 2388. (b) J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules* 2008, 41, 6012.
- [129] Z. Li, J. Lu, S.-C. Tse, J. Zhou, X. Du, Y. Tao, J. Ding, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3226.
- [130] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2295.
- [131] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 732.
- [132] F. P. Koch, J. Rivnay, S. Foster, C. Muller, J. M. Downing, E. Buchaca-Domingo, P. Westacott, L. Y. Yu, M. J. Yuan, M. Baklar, *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 1978.
- [133] I. Botiz, N. Stingelin, *Materials* **2014**, 7, 2273.

- [134] H. Komiyama, C. Adachi, T. Yasuda, *J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1459.
- [135] A. Bhuwalka, M. D. Ewan, J. F. Mike, M. Elshobaki, S. Chaudhary, M. Jeffries-EL, *J. Polym. Sci. Pol. Chem. Part A* **2016**, *54*, 316.
- [136] H. Bin, L. Xiao, Y. Lui, P. Shen, Y. Li, *J. Polym. Sci. Pol. Chem. Part A* **2014**, *52*, 1929.
- [137] T. Liu, X. Pan, X. Meng, Y. Liu, D. Wei, W. Ma, L. Huo, X. Sun, T. H. Lee, M. Huang, H. Choi, J. Y. Kim, W. C. H. Choy, Y. Sun, *Adv. Mater.* **2016**, *29*, 647.
- [138] M. Leclerc, J.-F. Morin, *Synthetic Methods for Conjugated Polymer and Carbon Materials* (ISBN: 978-3-527-33998-3), VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim **2017**.
- [139] D. Qian, L. Ye, M. Zhang, Y. Liang, L. Li, Y. Huang, X. Guo, S. Zhang, Z. Tan, J. Hou, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9611.
- [140] H. Y. Chen, J. H. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 371.
- [141] J. Clark, C. Silva, R.H. Friend, F. C. Spano, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 184901.
- [142] S. Miller, G. Fanchini, Y.-Y. Lin, C. Li, C.-W. Chen, W.-F. Sub, M. Chhowalla, *J. Mat. Chem.* **2007**, *18*, 306.

8.3 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Bereits während meines Studiums bekam ich die Möglichkeit als wissenschaftliche Hilfskraft in seiner Arbeitsgruppe mitzuwirken und meine praktischen Fähigkeiten zu erweitern. Im Anschluss fertigte ich im Rahmen einer sehr interessanten Projektarbeit meine Doktorarbeit auf dem Gebiet der Direktarylierung an. Ich möchte mich hier beim ihm für die stets vielseitigen Hilfestellungen, offene Diskussionsbereitschaft und für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Michael Tausch danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Bei *Prof. Dr. Thomas Riedl* und *Tobias Gahlmann* von der Arbeitsgruppe für Elektronische Bauelemente von der Bergischen Universität Wuppertal möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit im Projekt und die Kooperation zur Herstellung der organischen Solarzellen bedanken. Vielen Dank Tobias, dass du mir jede Frage auch zehnmal beantwortet hast und nicht aufgegeben hast einer Chemikerin die Elektrotechnik näher zu bringen.

Anke Helfer und *Sylvia Admacyk* gilt mein Dank für die Messung zahlreicher GPC-, TGA-, und APCI/MS-Proben und für die Hilfe bei der Auswertung. Für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Analysen danke ich *Herrn Andreas Siebert*, *Frau Ilka Polanz*, *Frau Simone Bettinger* und *Herrn Jürgen Döneke*.

Unserer Sekretärin *Kerstin Müller* danke ich für ihr Organisationstalent, Hilfsbereitschaft und für ihr offenes Ohr in jeder Lebenslage. Deine „Nervennahrung“ war bei mir immer eine willkommene Stütze.

Für mehr als einen kritischen Blick über die Arbeit und Anregungen zur Verbesserung danke ich *Dr. Kim Julia Kass*. Deine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft und Motivation während der ganzen Jahre war für mich eine wertvolle Unterstützung.

Zudem bedanke ich mich bei dir, *Florian Trilling*, für die persönliche Unterstützung und hervorragende Zusammenarbeit. Deine aufbauenden Worte bei Rückschlägen und unsere „Schlager-Freitage“ haben mich stets ermuntert weiter zu machen. Außerdem möchte ich mich ebenfalls bei dir für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Meinen ehemaligen Laborkollegen *Dr. Eduard Preis* und *Ina Hallbauer* danke ich für die nette Aufnahme in ihr Labor und die gute Arbeitsatmosphäre. Ich denke immer noch gerne an die gemeinsame Zeit im Labor zurück.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen anderen *Arbeitskollegen* für die großartige Arbeitsatmosphäre, den vielen Hilfestellungen und fachlichen Diskussionen. *Matthias Zink* und *Markus Mühlinghaus* vielen Dank für die zahlreichen amüsanten Momente und Anekdoten.

Des Weiteren bedanke ich mich bei *Ina Hallbauer*, *Jannis Tent*, *Nicole Schindler*, *Marie Claire Ockfen*, *Yasemin Oezkaya*, *Oskar Sachnik* und *Christin Barron* für die Unterstützung bei der Synthesearbeit.

Mein großer Dank gilt jedoch meiner *Familie* und meinen *Freunden*, die mich während der gesamten Zeit des Studiums stetig unterstützt haben und an mich geglaubt haben! Ohne euren Rückhalt in jeder Lebenssituation wäre ich niemals so weit gekommen. Meinem Freund *Siva* möchte ich vor allem für die seelischen Unterstützung beim Verfassen dieser Arbeit bedanken. Ohne dein Verständnis und motivierenden Worte hätte ich das Schreiben und den beruflichen Einstieg nicht bewältigen können.

Bei der *Firma certoplast* möchte ich mich für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken, bereits vor Abschluss meiner Promotion meine berufliche Karriere starten zu können. Ein besonderer Dank gilt hier auch meinem Mitarbeiter *Daniel Reiche* der mir in der Vorbereitungszeit meiner Promotion den Rücken freihält.