

Donor-Akzeptor-Copolymere und Leiterpolymere aus oligocyclischen Strukturbausteinen



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

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

von

Florian Alexander Trilling

geb. in Haan (Rheinland), Deutschland

Wuppertal 2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20190703-140530-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20190703-140530-7>]

DOI: 10.25926/ee7d-n357

[<https://doi.org/10.25926/ee7d-n357>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2016 bis Mai 2019 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. Ullrich Scherf* angefertigt.

1. Gutachter: *Prof. Dr. Ullrich Scherf (Bergische Universität Wuppertal)*
2. Gutachter: *Prof. Dr. Michael W. Tausch (Bergische Universität Wuppertal)*
3. Gutachter: *Prof. Dr. Peter Bäuerle (Universität Ulm)*

Dissertation eingereicht am 06. Mai 2019

Abstract

In the first part of this work, transfer of thiophene- and fluorene-based diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives, one of the most frequently used acceptor building blocks, into oligocyclic monomers, so-called extended DPP (EDPP) derivatives, and their implementation in novel donor-acceptor (DA)-copolymers and ladder polymers is described. Copolymerization of the thiophene-based EDPP derivatives with a broad variety of donor building blocks resulted in the formation of alternating DA-copolymers characterized by broad absorption and emission features extending into the near-infrared (NIR) region and low bandgaps up to 1.6 eV. In contrast to the thiophene-EDPP-based copolymers the fluorene-EDPP-based copolymers show hypsochromically shifted, well-resolved and mirror-symmetrical absorption and emission features and distinctly increased bandgaps. By incorporation of the fluorene-based EDPP building block into a rigid and planar ladder polymer, using the multistep approach of Scherf and Müllen, these observations could be assigned to electronically only weak interacting EDPP units.

In the second part of this work another novel acceptor building block for the synthesis of DA-copolymers is introduced. Dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dione (**DPND**), a six membered ring analogon of DPP firstly reported by Gryko and coworkers, was incorporated in alternating DA-copolymers. The resulting copolymers showed strongly bathochromic shifted optical features, even in comparison to the EDPP copolymers, with very small bandgaps up to 1.37 eV. Furthermore, analogous to the work of Tan *et al.*, DPND derivatives were successfully tested as building blocks for the formation of novel, conjugated polyelectrolytes (CPEs) with excellent solubility in protic, polar solvents as methanol.

In the last chapter, alternating copolymerization of a fluorene-based precursorpolymer followed by post-polymerization electrophilic cyclization into well-defined ladder poly-(dibenz[*a,h*]anthracene)s (**PLDBA**) is described. **PLDBA** shows the typical optical properties of rigid, ladder polymers like well-resolved, vibronically structured photoluminescence spectra and a small Stokes-shift (5 nm). The success of the ladderization was confirmed by spectroscopic investigations and configuration and isomer formation along the polymer backbone crosschecked by syntheses of corresponding model compounds. Finally, this concept was used for the formation of novel conjugated, ladder-type polyelectrolytes, which combine the favourable optical properties of ladder polymers with an excellent solubility in protic, polar solvents.

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Überführung Thiophen- bzw. Fluoren-basierter Diketopyrrolopyrrol (DPP)-Derivate, eine der gegenwärtig intensivst genutzten Gruppen von Akzeptor-Bausteinen, in oligocyclische Monomere, sog. ausgedehnter DPP (EDPP)-Derivate und deren Einbettung in Donor-Akzeptor (DA)-Copolymere sowie Leiterpolymere beschrieben. Während die Polykondensation der Thiophen-basierten EDPP-Derivate mit einer Vielzahl unterschiedlicher Donor-Bausteine zur Ausbildung von DA-Copolymeren mit breiten Absorptionsbanden bis in den Nah-Infrarotbereich und kleinen optischen Bandlücken von bis zu 1,6 eV führte, divergierten die Eigenschaften der Fluoren-EDPP-basierten DA-Copolymere deutlich. Diese zeigten deutlich hypsochrom verschobene optische Spektren, mit aufgelösten vibronischen Seitenbanden und wiesen darüber hinaus deutlich größere Bandlücken (>2 eV) als ihre Thiophen-EDPP-basierten Analoga auf. Durch die Synthese des korrespondierenden Leiterpolymers, unter Verwendung der mehrstufigen Synthesesequenz nach Scherf und Müllen, konnte dieses Verhalten auf eine mangelnde Interaktion der Donor- und Akzeptor-Bausteine aufgrund der sperrigen Fluorens substituenten zurückgeführt werden.

Der zweite Teil der Arbeit greift erneut die Implementierung neuartiger Akzeptor-Bausteine in DA-Copolymere auf. Zu diesem Zweck wurde erstmals das von Gryko und Mitarbeitern entwickelte Dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (**DPND**), ein 6-Ring Analogon des zuvor präsentierten DPP, auf einen Einsatz in DA-Copolymeren hin untersucht. Die so generierten Copolymere zeigten, selbst im Vergleich zu den EDPP-Copolymeren, stark bathochrom verschobene Absorptions- und Emissionsspektren mit sehr geringen optischen Bandlücken von bis zu 1,37 eV. Darüber hinaus konnte in Analogie zu den Arbeiten von Tan *et al.* eine Überführung DPND-basierter Copolymere in die korrespondierenden, konjugierten Polyelektrolyte (CPEs), durchgeführt werden, was in einer guten Löslichkeit der CPEs in polaren Lösungsmitteln wie Methanol resultierte.

Im dritten Teil der Arbeit wird die Synthese neuartiger Leiterpolymere mittels elektrophiler Cyclisierung vorgestellt. Diese von Swager und Mitarbeitern entwickelte Methode konnte zur Herstellung von "verleiterten" Polydibenz[*a,h*]anthracenen (**PLDBA**) genutzt werden, die über die typischen optischen Eigenschaften rigider Polymere, wie scharfe Absorptionskanten, definierte vibronische Niveaus und kleine Stokes-Verschiebungen verfügen. Darüber hinaus konnte die Struktur des **PLDBA** hinsichtlich der Bildung von strukturisomeren Einheiten in der Polymerkette durch spektroskopische Untersuchungen und die Synthese zweier

Modellverbindungen aufgeklärt sowie die Vollständigkeit der "Verleitung" nachgewiesen werden. Abschließend konnten durch Einsatz der elektrophilen Cyclisierung sowie weiterer, polymeranaloger Modifikationen die ersten Vertreter konjugierter, leiterartiger Polyelektrolyte (cLPEs) generiert werden. Diese vereinen die eingangs erwähnten vorteilhaften optischen Eigenschaften klassischer Leiterpolymere mit guten Löslichkeitseigenschaften in protischen, polaren Lösungsmitteln wie bspw. Methanol.

Inhaltsverzeichnis

1	Diketopyrrolopyrrol-basierte Polymere mit erweitertem π -System.....	1
1.1	Einführung in die Chemie der Diketopyrrolopyrrole	1
1.1.1	Diketopyrrolopyrrole: Synthese und Charakteristika.....	1
1.1.2	Einbettung von DPP in oligocyclische Systeme	6
1.1.3	Die Rolle des Diketopyrrolopyrrols in der organischen Optoelektronik	10
1.2	Motivation und Strategie	13
1.3	Diskussion und Ergebnisse	17
1.3.1	Synthese der EDPPT-Monomere	17
1.3.2	Synthese und Charakterisierung der EDPPT-Copolymere	20
1.3.3	Synthese und Charakterisierung EDPPF-basierter Copolymere.....	28
1.3.4	Einbettung des EDPPF-Bausteins in ein Leiterpolymerrückgrat.....	31
1.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	37
2	Diketopyrrolonaphteridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine.....	42
2.1	Einleitung.....	42
2.1.1	Die Bedeutung kreuzkonjugierter Chromophore in der Farbstoffchemie.....	42
2.1.2	DPND: ein neuartiges heterocyclisches, kreuzkonjugiertes Chromophor.....	44
2.2	Motivation und Strategie	46
2.3	Diskussion und Ergebnisse	50
2.3.1	Synthese von DPND-Copolymeren mit linearen Undecyl-Seitenketten	50
2.3.2	Synthese von Copolymeren mit verzweigter Seitenkette am DPND-Baustein .	54
2.3.3	Überprüfung des Akzeptor-Charakters des DPND	60
2.3.4	Konjugierte Polyelektrolyte auf DPND-Basis	61
2.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	70
3	Synthese und Charakterisierung von Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen-basierten Leiterpolymeren...	75
3.1	Einleitung.....	75
3.1.1	Leiterpolymere: Synthese, Charakteristika und Anwendungsgebiete	75

3.1.2	Gewinkelte Polyacene, Synthese in Vergangenheit und Gegenwart	79
3.2	Motivation und Strategie	84
3.3	Diskussion und Ergebnisse	88
3.3.1	Synthese des Diethinyl-Bausteins EL_{OD}-Br	88
3.3.2	Synthese und Charakterisierung von PLDBA	89
3.3.3	Synthese und Charakterisierung der Difluorenanthracen-basierten Modellverbindungen	100
3.3.4	Synthese von Diethinylbausteinen mit bromfunktionalisierten Seitenketten ..	107
3.3.5	Konjugierte, leiterartige Polyelektrolyte	109
3.4	Zusammenfassung und Ausblick	120
4	Experimenteller Teil	123
4.1	Allgemeine Methoden	123
4.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel	123
4.1.2	Trocknung von Lösungsmitteln	123
4.1.3	Entgasen von Wasser als Lösungsmittel	123
4.1.4	Arbeiten unter Schutzgas	123
4.1.5	Dünnschichtchromatographie (DC)	123
4.1.6	Säulenchromatographie	123
4.2	Geräte und Parameter	124
4.2.1	NMR-Spektren	124
4.2.2	Massenspektrometrie	124
4.2.3	Gelpermeationschromatographie	125
4.2.4	IR-Spektroskopie	125
4.2.5	UV/Vis-Spektroskopie	125
4.2.6	Photolumineszenzspektroskopie	125
4.2.7	Photoelektronenspektroskopie	125
4.3	Synthese der EDPPT-Monomere	126
4.3.1	2-Hexyldecylidid (212)	126

4.3.2	3-(2-Hexyldecyl)thiophen (46a)	126
4.3.3	3-Dodecylthiophen (46b)	127
4.3.4	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 4-Alkylthiophen-2-carbaldehyden	128
4.3.5	4-(2-Hexyldecyl)thiophen-2-carbaldehyd (47a)	128
4.3.6	4-Dodecylthiophen-2-carbaldehyd (47b).....	129
4.3.7	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 4-Alkylthiophen-2-carbonitrilen	129
4.3.8	4-(2-Hexyldecyl)thiophen-2-carbonitril (37a).....	129
4.3.9	4-Dodecylthiophen-2-carbonitril (37b).....	130
4.3.10	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von Diketopyrrolopyrrolen ..	130
4.3.11	3,6-Bis(4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (48a).....	131
4.3.12	3,6-Bis(4-dodecylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (48b)	131
4.3.13	Allgemeine Synthesevorschrift zur Bromierung der Diketopyrrolopyrrole	132
4.3.14	3,6-Bis(5-brom-4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (49a)	132
4.3.15	3,6-Bis(5-brom-4-dodecylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (49b).....	133
4.3.16	Allgemeine Synthesevorschrift zur <i>N</i> -Alkylierung der bromierten Diketopyrrolopyrrole.....	133
4.3.17	3,6-Bis(5-brom-4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (50a).....	134
4.3.18	3,6-Bis(5-brom-4-dodecylthiophen-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (50b).....	134
4.3.19	Allgemeine Synthesevorschrift zur Cyclisierung der <i>N</i> -alkylierten DPP-Derivate	135
4.3.20	2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1- <i>a</i>]thieno[3,2- <i>g</i>]indolizin-7,14-dion (EDPPT_{HD}).....	135

4.3.21	2,9-Dibrom-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1- <i>a</i>]thieno[3,2- <i>g</i>]indolizin-7,14-dion (EDPPT_{D0})	136
4.4	Synthese des EDPPF-Monomeren.....	137
4.4.1	2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren (213)	137
4.4.2	7-Brom-9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2-carbonitril (214)	137
4.4.3	3,6-Bis(7-brom-9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2-yl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (215).....	139
4.4.4	3,6-Bis(7-bromo-9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)-pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (216).....	139
4.4.5	6,17-Dibrom-8,8,19,19-tetraoctyl-8 <i>H</i> ,19 <i>H</i> -fluoreno[3'',2'':7',8']indolizino[2'1':3,4]-pyrrolo[2,1- <i>α</i>]indeno[1,2- <i>g</i>]isoquinolin-10,21-dion (EDPPF)	140
4.5	Synthese der distannylierten Comonomere	141
4.5.1	2,2'-Bithiophen (217).....	141
4.5.2	5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (218)	141
4.5.3	2,5-Bis(trimethylstannyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen (219).....	142
4.5.4	<i>N,N</i> '-Diethylthiophen-3-carboxamid (220)	142
4.5.5	Benz[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen-4,8-dion (221).....	143
4.5.6	4,8-Dioctylbenz[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen (222).....	144
4.5.7	2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenz[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen (223).....	144
4.5.8	2-Octyldodecyljodid (224)	145
4.5.9	2-Octyldodecylamin (225)	145
4.5.10	4-(2-Octyldodecyl)-4 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol (226).....	146
4.5.11	4-(2-Octyldodecyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol (227).....	147
4.5.12	2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon (228).....	147
4.5.13	1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (229)	148
4.5.14	2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure (230).....	148
4.5.15	4 <i>H</i> -Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-carbonsäure (231).....	149

4.5.16	4 <i>H</i> -Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen (232).....	150
4.5.17	4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen (233).....	150
4.5.18	4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen-2,6- diyl)bis(tributylstannan) (234).....	151
4.6	Synthese der EDPPT- und EDPPF-basierten Copolymere.....	151
4.6.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von Copolymeren über Stille- Kreuzkupplung.....	151
4.6.2	PEDPPT_{HD}-T	152
4.6.3	PEDPPT_{HD}-TT	153
4.6.4	PEDPPT_{HD}-2T	154
4.6.5	PEDPPT_{HD}-BDT	154
4.6.6	PEDPPT_{HD}-DTP	155
4.6.7	PEDPPT_{HD}-CPDT	156
4.6.8	PEDPPT_{D0}-BDT	157
4.6.9	PEDPPT_{D0}-DTP	158
4.6.10	PEDPPT_{D0}-CPDT	158
4.6.11	PEDPPF-BDT	159
4.6.12	PEDPPF-CPDT	160
4.7	Synthese des Diketon-Bausteins.....	161
4.7.1	2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,4-di(4-decyl- benzoyl)benzol (C(O)-P-BPin).....	161
4.8	Synthese des EDPPF-basierten Leiterpolymers.....	162
4.8.1	PEDPPF-C(O)	162
4.8.2	PEDPPF-Me(OH)	163
4.8.3	PEDPPFL-Me	164
4.9	Synthese der DPND-Derivate.....	165
4.9.1	1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (89).....	165
4.9.2	2-Octyldodecansäure (235).....	165

4.9.3	1-Brom-2-octyldodecan (116b)	166
4.9.4	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung 3-verzweigter Carbonsäuren	166
4.9.5	3-Ethylheptansäure (117a)	167
4.9.6	3-Octyltridecansäure (117b)	167
4.9.7	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der DPND-Derivate	168
4.9.8	6,12-Diundecyl-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (DPND_U)	168
4.9.9	6,12-Bis(1-ethylpentyl)-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{EP}).....	169
4.9.10	6,12-Bis(1-octylundecyl)-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{OU})	169
4.9.11	6,12-Bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{EH})	170
4.9.12	6,12-Bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{OD})	170
4.9.13	6,12-Bis(10-bromdecyl)-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{DBr})	171
4.9.14	Allgemeine Synthesevorschrift zur Bromierung der DPND-Derivate.....	172
4.9.15	3,9-Dibrom-6,12-diundecyl-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (DPND_{U-Br})	172
4.9.16	3,9-Dibrom-6,12-bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{EH-Br})	173
4.9.17	3,9-Dibrom-6,12-bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{OD-Br})	173
4.9.18	3,9-Dibrom-6,12-bis(10-bromdecyl)-dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{DBr-Br})	174
4.10	Synthese der Fluoren-Bausteine	174
4.10.1	2,7-Dibrom-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (236).....	174
4.10.2	Allgemeine Synthesevorschrift zur Borylierung der Fluoren-Derivate	175

4.10.3	9,9-Dioctylfluoren-2,7-diboronsäure-bis(pinacol)ester (F8-BPin)	175
4.10.4	9,9-Di(6-bromhexyl)fluoren-2,7-diboronsäure-bis(pinacol)ester (F6_{Br}-BPin)	176
4.11	Synthese der DNPD-Copolymere	176
4.11.1	PDPND_U-T	176
4.11.2	PDPND_U-CPDT	177
4.11.3	PDPND_U-DTP	178
4.11.4	PDPND_{EH}-T	179
4.11.5	PDPND_{EH}-2T	179
4.11.6	PDPND_{EH}-BT	180
4.11.7	PDPND_{OD}-T	181
4.11.8	PDPND_{OD}-2T	182
4.11.9	PDPND_{DBr}-F8	182
4.11.10	PDPND_{OD}-F6_{Br}	183
4.11.11	PDPND_{DBr}-F6_{Br}	184
4.11.12	PDPND_{DI}-F6_I	185
4.12	Synthese der Leiterpolymer-Bausteine	186
4.12.1	4-((2-Octyldodecyl)oxy)iodbenzol (181)	186
4.12.2	4-((6-Bromhexyl)oxy)iodbenzol (200)	186
4.12.3	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 1-(4-(Alkoxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin-Derivaten	187
4.12.4	1-(4-(2-Octyldodecyloxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (182)	188
4.12.5	1-(4-(6-Bromhexyloxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (201)	188
4.12.6	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 4-(Alkoxy)ethinylbenzolen.	189
4.12.7	4-(2-Octyldodecoxy)ethinylbenzol (183)	189
4.12.8	4-(6-Bromhexyloxy)ethinylbenzol (202)	190

4.12.9	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(alkoxy)phenylethynyl)benzolen	190
4.12.10	2,5-Dibrom-1,4-di(4-(2-octyldodecyloxy)phenylethynyl)benzol (EL_{OD}-Br)....	191
4.12.11	2,5-Dibrom-1,4-di(4-(6-bromhexyloxy)phenylethynyl)benzol (EL_{HBr}-Br)	191
4.13	Synthese der Modellverbindungen	192
4.13.1	EL_{OD}-2F8	192
4.13.2	<i>syn-DFA/anti-DFA</i>	193
4.14	Synthese der Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen-basierten Leiterpolymere.....	194
4.14.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Precursorpolymere.....	194
4.14.2	PEL_{OD}-F8	194
4.14.3	PEL_{OD}-F6_{Br}	195
4.14.4	PEL_{HBr}-F6_{Br}	196
4.14.5	Allgemeine Synthesevorschrift für die polymeranaloge Verleitung mittels elektrophiler Cyclisierung.....	197
4.14.6	PLDBA	197
4.14.7	PLDBA_{2Br}	198
4.14.8	PLDBA_{4Br}	199
4.14.9	Allgemeine Synthesevorschrift zur polymeranalogen Umsetzung zu cLPEs..	199
4.14.10	PLDBA_{2I}	200
4.14.11	PLDBA_{4I}	201
5	Anhang	202
5.1	Abkürzungsverzeichnis.....	202
5.1.1	Allgemein.....	202
5.1.2	Verbindungen.....	205
5.1.3	Einheiten	207
5.1.4	Formelzeichen.....	208
5.2	Literaturverzeichnis	209
5.3	Publikationen	217

5.4	Danksagung	218
-----	------------------	-----

1 Diketopyrrolopyrrol-basierte Polymere mit erweitertem π -System

1.1 Einführung in die Chemie der Diketopyrrolopyrrole

1.1.1 Diketopyrrolopyrrole: Synthese und Charakteristika

Donald Farnum legte in den frühen 70er Jahren, bei dem Versuch ungesättigte β -Lactame zu synthetisieren, den Grundstein einer über 40-jährigen Erfolgsgeschichte.^{1,2} Die Umsetzung von Benzonitril (**1**) mit Bromessigsäureethylester (**2**) unter Reformatski-Bedingungen lieferte nicht etwa das gewünschte 4-Phenylazet-2(1*H*)-on (vgl. **3**, Abb. 1, links), sondern ein bis zu diesem Zeitpunkt unbekanntes, leuchtend rotes Pigment. Farnum *et al.* identifizierten dieses als 3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**4**), den ersten Vertreter einer neuen Gruppe kreuzkonjugierter Amide. Diese werden, da sie strukturell auf dem 2,5-Dihydropyrrolo[4,3-*c*]pyrrol-1,4-dion basieren (Abb. 1: blau hervorgehoben), als sog. DPP-Derivate bezeichnet. Der von Farnum postulierte Mechanismus (Abb. 1: rechts)¹ sieht vor, dass bei der Umsetzung von Benzonitril mit Bromessigsäureethylester unter Zugabe von Zink zunächst eine Addition der *in situ* generierten Organometallverbindung **5** an das Kohlenstoffatom des Nitrils **2** unter Bildung von Ethyl-3-amino-3-phenylacrylat (**6**) erfolgt. Nach oxidativer Dimerisierung zu Dienamin **7** und zweifacher intramolekularer Kondensation unter Abspaltung von Ethanol wird das DPP-Derivat **4** erhalten.

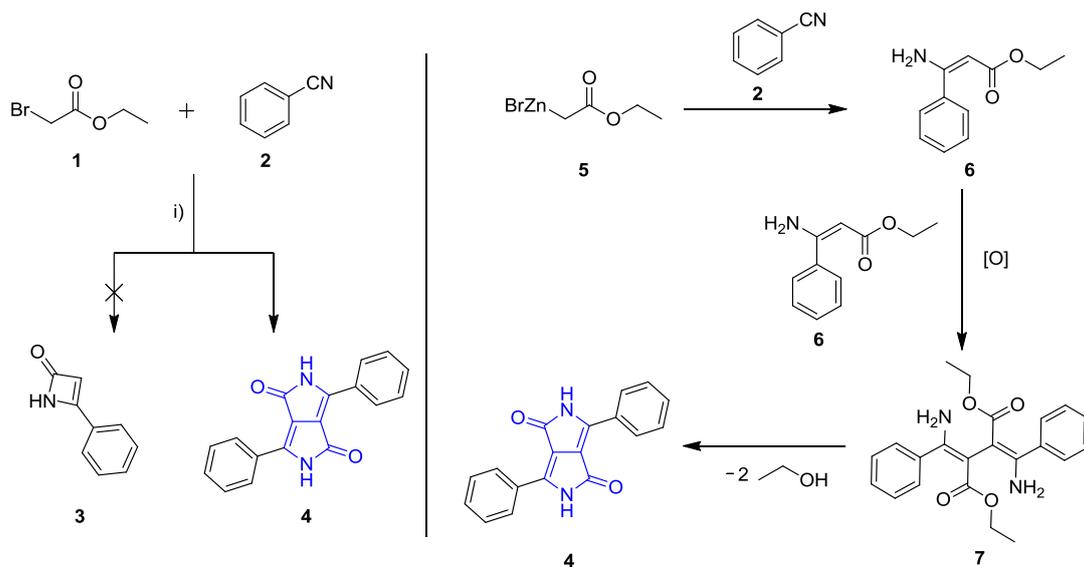


Abbildung 1 Syntheschema der ersten erfolgreichen Synthese eines DPP-Derivats unter Reformatski-Bedingungen (links), sowie der von Farnum *et al.* postulierte Mechanismus (rechts)¹
 i) Zn, Toluol, 110 °C, 16 h

Das rot gefärbte Pigment **4** zeigte die zu diesem Zeitpunkt besten bekannten Eigenschaften (Löslichkeit, Farbreinheit) eines Farbpigments, eine industrielle Nutzung konnte aber aufgrund der zu geringen Ausbeuten nicht ermöglicht werden.¹ Durch Syntheseoptimierungen der Ciba-Geigy AG (heutige BASF) konnten die Ausbeuten mit Hilfe der ‘‘Succinat Methode‘‘ (vgl. dazu Kap. 1.3.1) stark verbessert werden.³ Bei dieser Methode werden, wie in Abbildung 2 dargestellt, aromatische Nitrile (**8**) unter Verwendung tertiärer Alkoholate mit Succinaten (vornehmlich Diisopropylsuccinat (DIPS, **9**)) umgesetzt und liefern als Kondensationsprodukte die korrespondierenden DPP-Derivate in Ausbeuten von bis zu 90 %. Aufgrund der hohen Ausbeuten und kommerziell zugänglichen Ausgangsprodukte hat diese Synthesestrategie bis in die heutige Zeit Bestand.

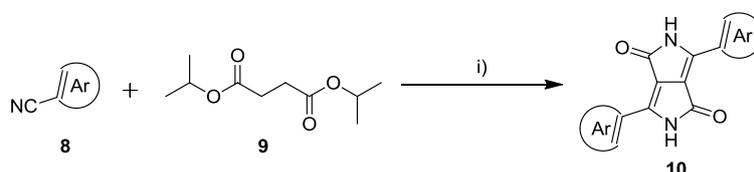


Abbildung 2 Allgemeines Syntheschema zur Herstellung von DPP Derivaten nach der ‘‘Succinat Methode‘‘
i) Natrium, DIPS, ^tAmylalkohol, 110 °C, 16 h

Die Optimierung der Synthese ermöglichte eine industrielle Nutzung der DPP-Derivate, die sich primär, aufgrund der nach wie vor hohen Herstellungskosten, im Einsatz als rotes Farbpigment in Lacken für Luxusautos (mehrheitlich Ferrari, Abb. 3: rechts) manifestierte.⁴ Das hierzu verwendete 1,4-Bis(4-chlorphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-3,6-dion (**11**) wurde daher auch unter dem Namen ‘‘Ferrari-Rot‘‘ bekannt (Abb. 3: links).



Abbildung 3 Chemische Struktur des Pigmentes ‘‘Ferrari-Rot‘‘ (links), Photographie eines DPP-Derivats im Festkörper (Pulverform, mittig); sowie Photographie eines Ferrari mit typischem roten, DPP-basierten Lack⁵

Bereits im Jahr 1987 zeigten Studien von Potrawa *et al.*,⁶ dass die Löslichkeit der DPP-Derivate in organischen Lösungsmitteln durch Implementierung von solubilisierenden Methyl- oder ^tButyl-Gruppen stark verbessert werden kann. Hierbei kann zwischen einer Alkylierung der aromatischen Untereinheit (Abb. 4: lila hervorgehoben) bzw. einer N-

Alkylierung am Stickstoff der Amidfunktionalitäten (siehe Abb 4: grün hervorgehoben) unterschieden werden. Die Modifizierung an den N-Atomen resultiert aufgrund des Wegfalls der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Amidfunktionalitäten in einem deutlich verbesserten Lösungsverhalten. So hat bereits die Einführung einer Methylgruppe einen signifikanten Einfluss und erhöht die Löslichkeit in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) von 110 mg/L (3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**4**), Abb. 1) auf 3,3 g/L (3,6-Diphenyl-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**13**), Abb. 4: mittig).³ Die Umsetzung der Amidgruppen erfolgt in der Regel mit Halogenalkanen im basischen Milieu unter Verwendung polarer Lösungsmittel und liefert die korrespondierenden *N*-alkylierten DPP-Derivate in Ausbeuten von bis zu 80 %. Darüber hinaus zeigen diese Derivate eine starke Fluoreszenz in Lösung (Chloroform) mit teils hohen Fluoreszenzquantenausbeuten (*photoluminescence quantum yields*, (PLQY)) von bis zu 95 %.⁶

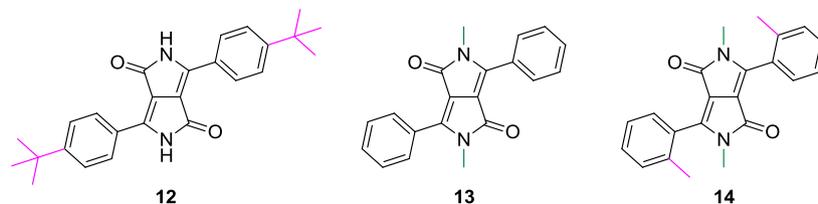


Abbildung 4: Möglichkeiten zur Einbringung löslichkeitsvermittelnder Reste in DPP-Derivate
Alkylierung der aromatischen Untereinheit (links); *N*-Alkylierung (mitte); Kombination der beiden zuvor genannten Varianten (rechts)

Neben der Einführung von Alkylketten bietet die generelle Struktur der DPP-Derivate zwei weitere Anknüpfungspunkte gezielter Modifikationen: zum einen können die Eigenschaften der DPP-Derivate durch die Wahl des aromatischen Substituenten (Abb. 5: rot hervorgehoben) und zum anderen durch Modifikation des DPP-Grundkörpers (kreuzkonjugiertes Amid; Abb 5: blau hervorgehoben) beeinflusst werden.

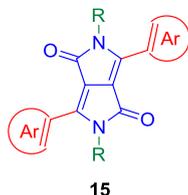


Abbildung 5 Generalisierte Darstellung eines DPP-Derivats und dessen Aufteilung in den aromatischen Substituenten (rot), den DPP-Grundkörper (blau) und die solubilisierenden Reste (grün)

Die Wahl des aromatischen Substituenten hat einen maßgeblichen Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften der DPP-Derivate. Durch den stark elektronenziehenden Charakter des kreuzkonjugierten Amids kommt es zur Ausbildung eines intramolekularen

“push-pull“- (Charge-Transfer) Systems, dessen Stärke durch die Elektronendichte der aromatischen Einheit gesteuert werden kann. So führt beispielsweise der Wechsel von Phenyl-Einheiten zu elektronenreicheren *p*-Dimethylaminphenylenen, zu einer bathochromen Verschiebung der optischen Maxima von etwa 50 nm. Bei der Auswahl des aromatischen Substituenten steht ein breites Spektrum möglicher aromatischer oder heteroaromatischer Verbindungen zur Verfügung, das lediglich durch die Verfügbarkeit der jeweiligen Nitrile limitiert wird. Generell zeigen elektronenarme Nitrile in der “Succinat Methode“ höhere Ausbeuten als elektronenreiche Nitrile, zudem haben sterisch anspruchsvolle Reste in räumlicher Nähe zur Nitrilfunktionalität einen negativen Einfluss auf die Ausbeuten. Abbildung 6 zeigt einen Überblick über die wichtigsten Vertreter der aromatischen Substituenten.⁷

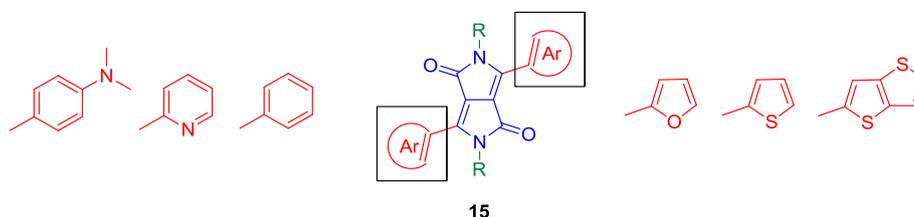


Abbildung 6 Wichtige Vertreter arylischer und heterocyclischer DPP-Derivate

Während der industrielle Einsatz der Phenyl-basierten DPP-Derivate wie bereits erwähnt im Bereich von Lacken liegt (vgl. dazu Abb. 3), spielen die heterocyclischen Derivate vor allem eine bedeutende Rolle in der organischen Optoelektronik (vgl. dazu Kap. 1.1.3). Hierbei nehmen Thiophen-basierte DPP-Derivate aufgrund ihrer vorzuziehenden elektronischen Eigenschaften, hohen Stabilität und der zahlreichen Modifikationsmöglichkeiten, eine Vorreiterstellung ein.⁸⁻¹³ Neben diesen, finden auch weitere Heterocyclen wie bspw. Furan- oder Pyridin-Substituenten Anwendung bei der Synthese von DPP-Derivaten, spielen im Vergleich zu den Thiophen-basierten DPP-Derivaten aber eine untergeordnete Rolle.¹⁴⁻¹⁷

Die dritte Modifikationsmöglichkeit basiert auf der Variation der Kernkomponente des DPPs, dem kreuzkonjugierten Amid. Hierbei können zwei generelle Syntheseansätze unterschieden werden. Bei der ersten Variante wird in einer einstufigen, konzertierten Synthese ein DPP-analoges Chromophor aufgebaut. Ein Beispiel für diese Strategie stellt die Synthese des DPP-Analogons 3,6-Diaryl-2,5-dihydrofuro[4,3-*c*]furan-1,4-dion (**17**) dar, eines sog. DFF-Derivats das erstmals 1980 von Rubin *et al.* synthetisiert wurde und bei dem die Amidfunktionalitäten durch Estergruppen ersetzt wurden.¹⁸ Die in Abbildung 7 dargestellte Synthese liefert nach einer “explosiven“ Dekomposition des instabilen Bisdiazotetraketons **16** das

korrespondierende DFF-Derivat **17** in moderaten Ausbeuten (25 – 50 %). Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte eine deutlich mildere Methode (Erhitzen unter Rückfluss in Toluol) entwickelt werden, die darüber hinaus höhere Ausbeuten generiert.¹⁸

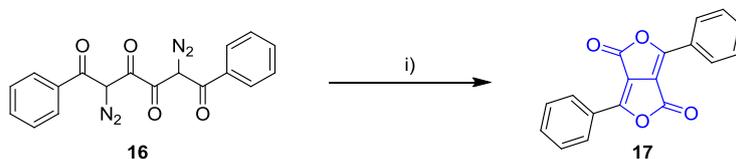


Abbildung 7 Herstellung des DFF-Derivats **17** durch “explosive“ Dekomposition
i) 160 °C, Explosion oder Toluol, 110 °C

Der Vorteil der DFF-Derivate liegt im Vergleich zu den unalkylierten DPP-Derivaten in der deutlich verbesserten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufgrund des Wegfalls der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Austausch Amid gegen Ester).¹⁸

Neben der zuvor gezeigten Strategie kann auch eine “DPP-analoge“ Vorgehensweise angewandt werden, bei der zunächst ein DPP-Derivat synthetisiert und anschließend in einer oder mehreren Folgereaktionen modifiziert wird. Ein Beispiel hierfür stellt die Umwandlung der Amide in die korrespondierenden Thiolactame dar, erstmals von Closs *et al.* im Jahr 1987 beschrieben.¹⁹ Dazu wird die Carbonylgruppe als elektrophiles Reaktionszentrum des DPPs mit Thionierungsmitteln wie dem Lawessons Reagenz oder Phosphor(V)sulfid umgesetzt und liefert die korrespondierenden Thiolactame in hohen Ausbeuten (Abb. 8).

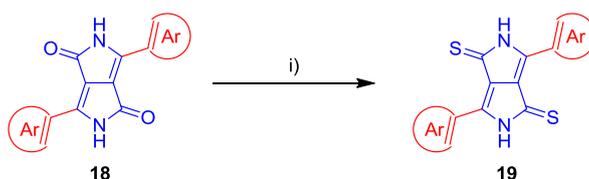


Abbildung 8 Umwandlung von DPP-Derivaten in ihre korrespondierenden Dithiolactame
i) Lawessons Reagenz oder Phosphor(V)sulfid, ΔT

Diese zeigen, im Vergleich zu den korrespondierenden DPP-Derivaten, eine bathochrome Verschiebung in den UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektren, was deutlich an der Farbänderung von rot nach blau nachvollzogen werden kann.^{20,21} Darüber hinaus bietet das Thiolactam eine bessere Plattform für anschließende Funktionalisierungen (Kondensationen) mit Carbanionen (O zu C Austausch über Thiolactamzwischenstufe).^{19,22}

1.1.2 Einbettung von DPP in oligocyclische Systeme

Neben den zuvor erwähnten Modifikationsmöglichkeiten untersuchten zahlreiche Arbeitsgruppen die Erweiterung des π -Elektronensystems der DPP-Derivate, um eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren in den Nah-Infrarotbereich (NIR) und somit einen Einsatz im Bereich der NIR-Farbstoffe zu ermöglichen.²³ Zumbusch und Mitarbeiter setzten dazu das DPP-Derivat **20** in Gegenwart von Phosphorylchlorid mit dem Chinolin-Derivat **21** um und konnten den Pyrrolopyrrol-basierten NIR-Farbstoff **22** isolieren (Abb. 9).²⁴

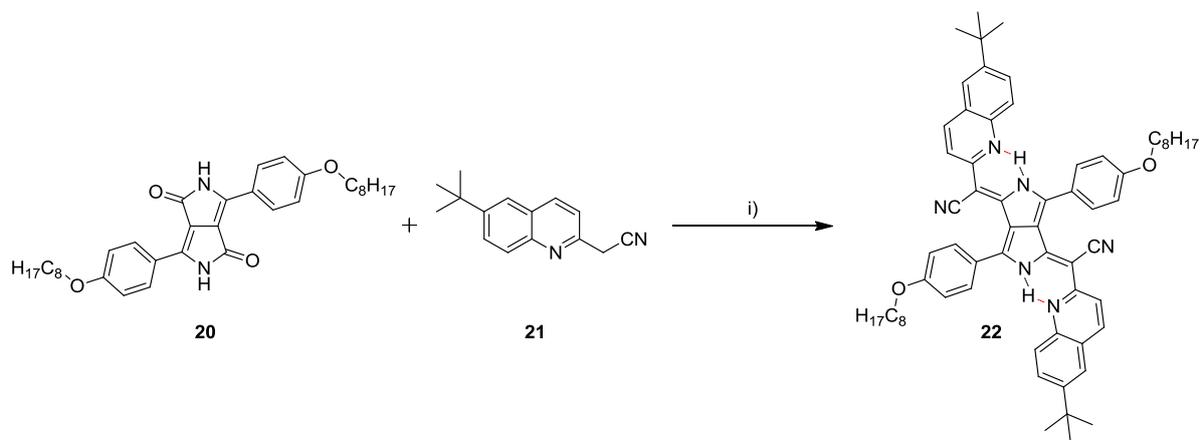


Abbildung 9 Herstellung des NIR-Farbstoffs **23** mit erweitertem π -Elektronensystem, ausgehend von DPP-Derivat **22**
i) Toluol, POCl_3 , 110 °C

Die Erweiterung des π -Elektronensystems resultiert in der erwarteten Rotverschiebung der optischen Spektren ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 750 \text{ nm}$) in Lösung (DCM). Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 9: rot hervorgehoben) zwischen den Quinolineinheiten und den Amidgruppen führen zu einer erhöhten Planarität im System und erzeugen somit eine verbesserte Konjugation zwischen den Quinolin- und DPP-Einheiten. Allerdings zeigten die NIR-Farbstoffe bei Raumtemperatur nur geringe bis keine Fluoreszenz in Lösung, was durch die Flexibilität (Aufbruch der Wasserstoffbrücken und Rotation um die Einfachbindung) der terminalen aromatischen Einheiten im solvatisierten Zustand bedingt zu sein schien.²⁴ Durch, dem Beispiel des BODIPY folgende, Chelatisierung mit Bortrifluorid, kann die Rotation inhibiert und das Molekül auch im solvatisierten Zustand planarisiert werden (Abb. 10).²⁴⁻²⁶

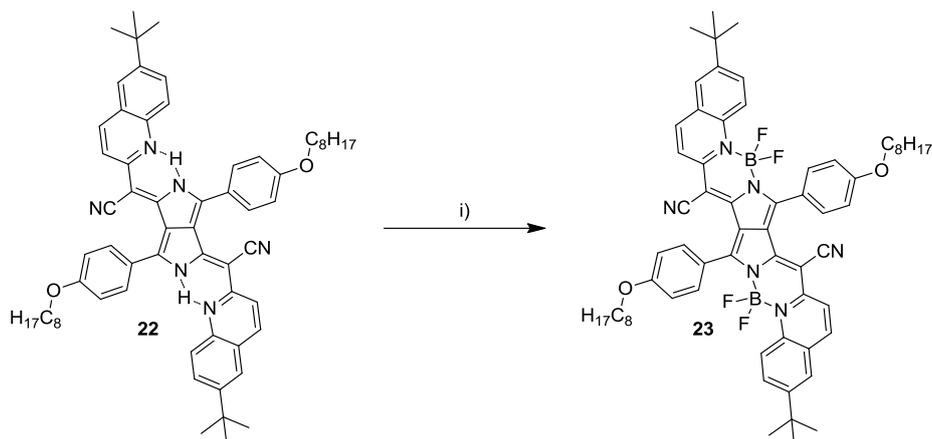


Abbildung 10 Aufbau eines oligocyclischen NIR-Farbstoffs durch Chelatisierung von Bortrifluorid-Etherat
i) 1,2-Dichlorbenzol, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 180 °C

Der so entstandene NIR-Farbstoff **23** verfügt über ein fusioniertes Ringsystem, mit einem planaren Grundgerüst entlang der oligocyclischen Konjugationsebene, wodurch Absorptions- und Emissionsmaximum um weitere 80 nm bathochrom verschoben sind ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 830 \text{ nm}$). Des Weiteren kann, bedingt durch die rigide Struktur, ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenzintensität und –quantenausbeute in Lösung im Vergleich zu **22** beobachtet werden. Allerdings handelt es sich bei den Farbstoffen nicht mehr um DPP-Pigmente im eigentlichen Sinne, da die Ketofunktionalitäten während der Synthese umgesetzt werden.

2012 beschäftigten sich Gryko und Mitarbeiter mit der Ausarbeitung einer Synthesestrategie, bei der die Amidfunktionalitäten des DPPs, sowie deren vorzuziehenswerte optische und elektronische Eigenschaften, erhalten bleiben und diese gleichzeitig in ein starres, planares Grundgerüst integriert werden.²⁷ In ihrem Ansatz (Abb. 11) wird dazu zunächst ein DPP-Derivat **24** mit Hilfe von Bromacetaldehyddiacetal in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBAHS) im basischen Milieu *N*-alkyliert. Das entstandene Acetal **25** kann anschließend unter sauren Bedingungen gespalten werden (Kondensation), was in der Implementierung einer Vinylenbrücke zwischen der aromatischen Einheit und dem Stickstoffatom der Amidfunktionalität resultiert (vgl. **26**, Abb. 11).

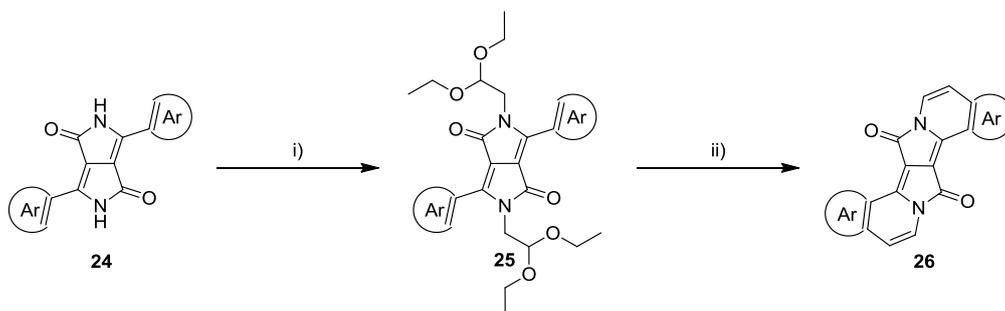


Abbildung 11 Synthesestrategie zur Herstellung planarer DPP Derivate mit erweitertem π -System (EDPP)
 i) $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$, TBAHS, K_2CO_3 , DMF, $120\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h; ii) 6 M HCl (aq) oder TfOH, Chloroform, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h

Somit gelang die erste erfolgreiche Einbettung von DPP in ein oligocyclisches System unter Erhaltung des Grundkörpers. Beschrieben wird diese neue Stoffklasse als DPP mit erweitertem π -System (π -expanded DPP, (EDPP)). Die Planarisierung des Chromophors entlang der Konjugationsebene des π -Elektronensystems führt, ähnlich wie bei den chelatisierten Pyrrolopyrrolen (vgl. Abb. 10), zu einer starken bathochromen Verschiebung der optischen Spektren. Die Stärke der Rotverschiebung kann hierbei durch die Wahl der aromatischen Untereinheit gesteuert werden. Aufgrund des intramolekularen „push-pull“ (Charge-Transfer) Effekts führt die Wahl elektronenreicherer Aromaten zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung der optischen Maxima. Des Weiteren zeichnen sich die EDPP-Derivate durch Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum, mit scharfen Kanten und klar definierten vibronischen Übergängen aus, die aus den mangelnden vibronischen- und Rotationsfreiheitsgraden aufgrund des starren Grundkörpers resultiert. Abbildung 12 zeigt die typischen optischen Eigenschaften der EDPPs exemplarisch am Beispiel eines Fluoren-basierten EDPP-Derivats (**EDPPF**).²⁸

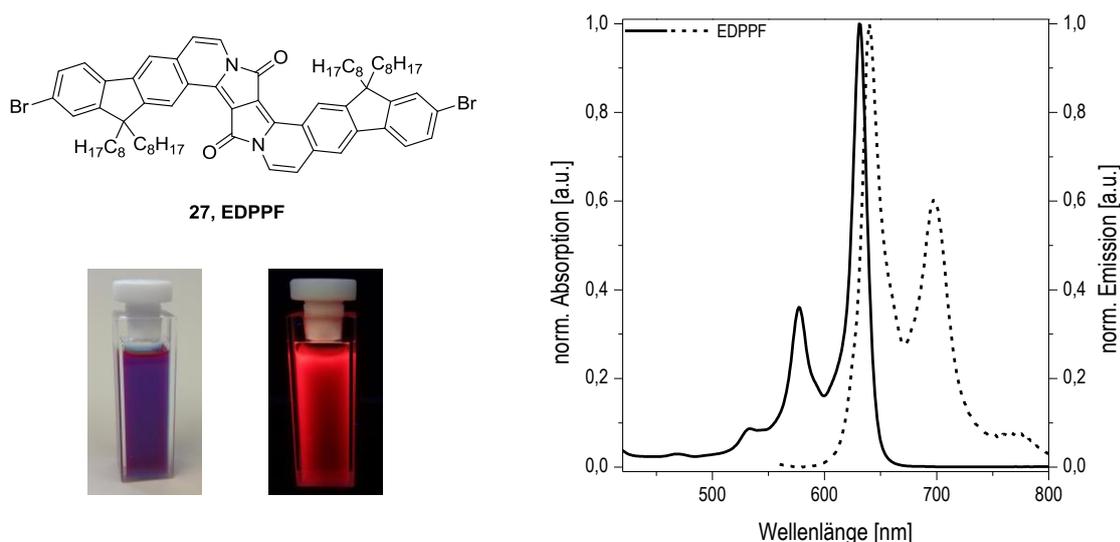


Abbildung 12 Fotografien von **EDPPF** in Lösung (Chloroform) bei Tageslicht und bei Anregung (365 nm, links); normierte UV/Vis-Absorptions- (—) und Emissionsspektrum (---) von **EDPPF** in Lösung (Chloroform, rechts)

Darüber hinaus konnten Grzybowski *et al.* durch Umsetzung terminal bromierter EDPPF-Derivate (Abb 13) mit elektronenschiebenden Diarylaminen in einer Buchwald-Hartwig Kupplung in Gegenwart von 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-diisopropoxybiphenyl (RuPhos) und eines RuPhos-Präkatalysators nachweisen, dass die EDPP-Derivate trotz elektronenreicher aromatischer Untereinheiten über einen Akzeptor Charakter verfügen.²⁸

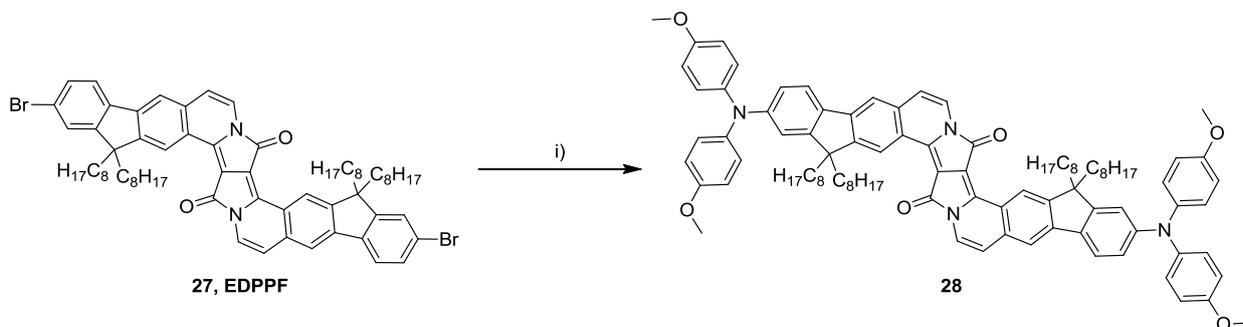


Abbildung 13 Herstellung von DAD-NIR-Farbstoffen aus bromierten EDPPF-Derivaten
i) 4,4'-Bismethoxydiethylamin, (RuPhos)-Präkatalysator, RuPhos, Cs_2CO_3 , Toluol, 120 °C, 16 h

Die so entstandenen Donor-Akzeptor-Donor (DAD)-Farbstoffe weisen, neben ihrer Absorption und Emission im NIR-Bereich, interessante Eigenschaften im Bereich der Zwei-Photonenspektroskopie auf. Allerdings sind bis auf das obige Beispiel keine weiteren Versuche unternommen worden EDPP-Derivate weder in oligomere noch polymere Donor-Akzeptor-basierte Materialien, einzubetten.^{2,27,28}

1.1.3 Die Rolle des Diketopyrrolopyrrols in der organischen Optoelektronik

Trotz des frühen Bekanntwerdens (Potrawa *et al.* 1987)⁶ der für Fluoreszenzfarbstoffe typischen Eigenschaften, dominierten die Anwendungen der DPP-Derivate im Bereich der Lack- und Automobilindustrie weiterhin, bis der Aufschwung im Bereich der organischen Optoelektroniken DPP wieder in den Fokus der Forschung rückte.^{29–31} Durch den stark elektronenziehenden Charakter und die polare Natur konnten DPP-Derivate erfolgreich in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden.^{32,33} So zeigten beispielsweise Yi *et al.*,³⁴ dass mono-*N*-alkylierte DPP-Derivate als selektive Sonden für die Detektion von Fluoridionen verwendet werden können (Abb. 14).

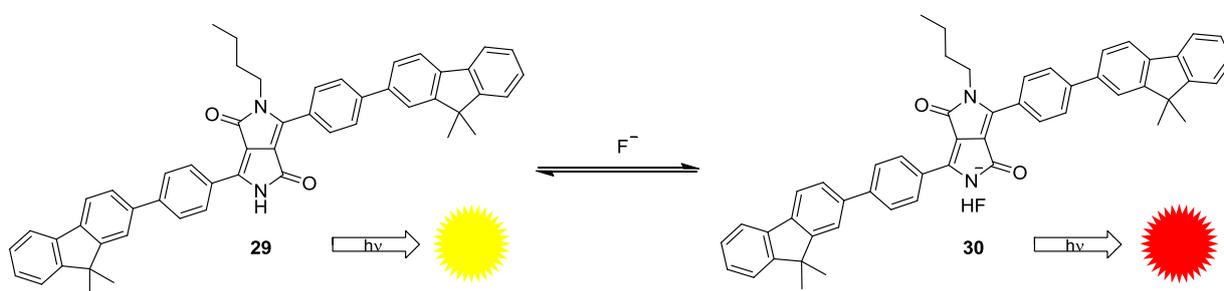


Abbildung 14 Intermolekularer Protonenaustausch der Amidfunktionalität des DPP-Derivats **29** und des Fluoridanions und die damit einhergehende Verschiebung der Emission (von gelb nach rot)

Durch die Umsetzung von 3,6-Bis(4-bromphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion mit 9,9-Dimethyl-9*H*-fluoren-2-ylboronsäure in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Suzuki konnte der mono-alkylierte Fluoreszenzfarbstoff (**29**) erhalten werden, der bei Anregung in Lösung Licht im gelben Spektralbereich ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 563 \text{ nm}$) emittiert. Durch Zugabe von Fluoridionen (hier in Form von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)) kommt es zu einem intermolekularen Protonenaustausch zwischen dem unalkylierten Stickstoff und dem Fluoridanionen. Die Deprotonierung des Amidstickstoffs führt zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 635 \text{ nm}$) in den roten Bereich (vgl. **30**, Abb. 14), mit der sich Fluoridkonzentrationen bis in den ppm-Bereich qualitativ nachweisen lassen.³⁴

Neben dieser und zahlreichen weiteren Anwendungen im Bereich der „kleinen Moleküle“ (*small molecules*) ist es aber vor allem die Einbettung des DPP-Bausteins in alternierende Donor-Akzeptor (DA)-Copolymere, die dem Baustein eine Vorreiterstellung im Bereich der organischen Optoelektroniken gesichert haben.^{35–37} Janssen und Mitarbeiter synthetisierten 2009 das DPP-basierte, alternierende DA-Copolymer Poly[3,6-bis-(40-dodecyl-

[2,20]bithiophenyl-5-yl)-2,5-bis-(2-ethyl-hexyl)-2,5-dipyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion] (**pBBTDPP2**), in dem das elektronenarme *N*-alkylierte DPP (Abb. 15: türkiser Kreis) mit elektronenreichen Quaterthiophen-Bausteinen (Abb. 15: oranger Kreis) kombiniert wurde.³⁸

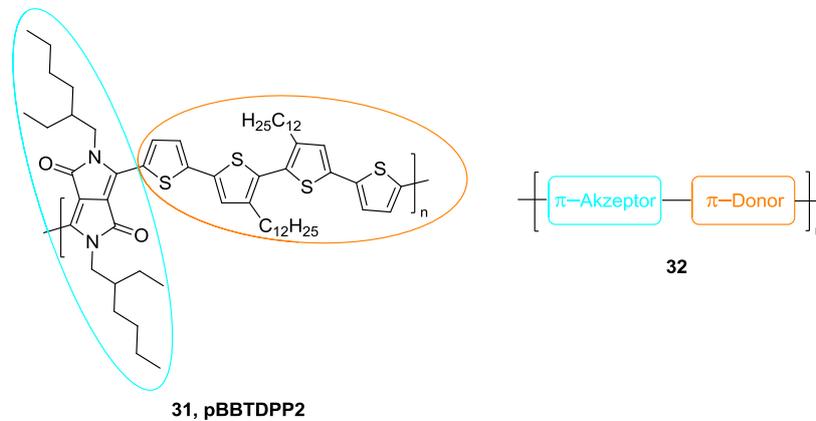


Abbildung 15 Allgemeiner Aufbau eines alternierenden DA-Copolymers auf DPP-Basis am Beispiel von **pBBTDPP2**

pBBTDPP2 konnte aufgrund der *N*-Alkylierung und der solubilisierenden Reste an den Thiopheneinheiten mit zahlenmittleren Molekulargewichten (M_n) von bis zu 20.000 Da hergestellt werden und zeichnet sich durch breite Absorptionsbanden ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 650 \text{ nm}$) in Lösung (Chlorbenzol) mit Ausdehnung bis weit in den NIR-Bereich aus. Dies und die zu beobachtende starke Aggregation auch in verdünnten Lösungen, die häufig ein Indikator für die Ausbildung teilkristalliner Strukturen ist,³⁹ machten **pBBTDPP2** zu einem idealen Kandidaten für eine Nutzung als Donormaterial in der aktiven Schicht organischer Photovoltaik-Bauelemente (*organic photovoltaic devices*, (OPV)). Tatsächlich zeigte **pBBTDPP2** in Kombination mit Fullerenderivaten als Akzeptormaterial Wirkungsgrade (*power conversion efficiency*, (PCE)) von bis zu 4,0 % und stellte somit eines der effizientesten Systeme jener Zeit dar.³⁸

In Folge dessen wurde in den nachfolgenden Jahren eine große Bandbreite neuartiger DPP-basierter, alternierender DA-Copolymere synthetisiert und auf mögliche Anwendungen im Bereich der organischen Optoelektronik (OPV, sowie organische Feldeffekttransistoren - *organic field effect transistors*, (OFETs)) hin untersucht.^{40–43} Dabei verfügt der Großteil diese Polymere über die Gemeinsamkeit, dass sie über Thiophen-verbrückte DPP-Einheiten mit langen, verzweigten *N*-Alkyresten verfügen und in erster Linie die Donorbrücke variiert wurde.⁴⁴ Der generelle Aufbau dieser Copolymere sowie eine Übersicht der wichtigsten Vertreter ist in Abbildung 16 dargestellt.

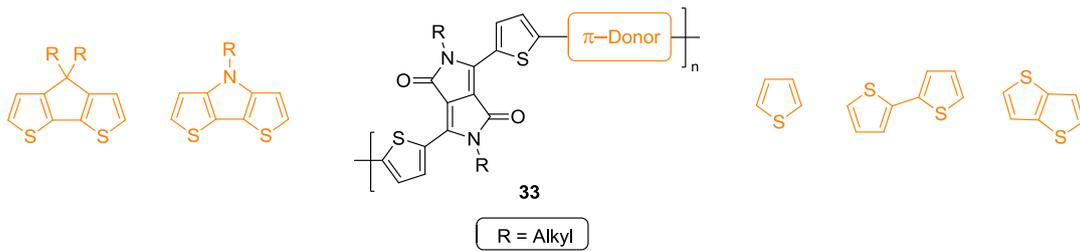


Abbildung 16 Generalisierte Darstellung der häufigsten DPP-basierten Copolymere sowie deren wichtigste Vertreter

So zeigte bspw. das von Heeger und Mitarbeitern⁴⁵ entwickelte **PDPP2T-TT** (Donor: Thieno[3,2,*b*]thiophen) einen der bis zu diesem Zeitpunkt höchsten Wirkungsgrade von 9,4 % in einer Einschichtsolarzelle und konnte darüber hinaus von Lee *et al.*⁴⁶ erfolgreich als aktives Material in OFETs verwendet werden.

Wie zuvor erwähnt divergieren die DPP-basierten Akzeptoreinheiten dieser Copolymere meist nur in ihrer *N*-Alkylierung, wodurch die Variation dieses Bausteins von hohem Interesse ist.⁴⁷ Mögliche Kandidaten hierfür stellen die von Gryko und Mitarbeitern entwickelten EDPPs dar, die über einen nachweislich elektronenarmen Charakter verfügen, aber noch nicht auf einen Einsatz in alternierenden DA-Copolymeren hin untersucht wurden.

1.2 Motivation und Strategie

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Implementierung der von Gryko und Mitarbeitern entwickelten, planaren EDPP-Derivate als neuartige Akzeptor-Bausteine in alternierende DA-Copolymere (Abb. 17: rechts).

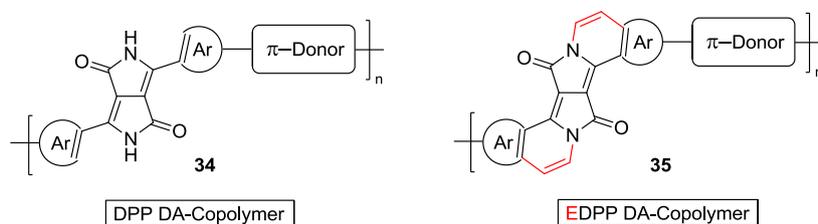


Abbildung 17 Genereller Aufbau von DPP- und EDPP-basierten alternierenden DA-Copolymeren

Da in vorangegangenen Studien (vgl. Kap. 1.1.3) besonders Thiophen-erweiterte DPP-Akzeptor-Bausteine vielversprechende Eigenschaften zeigten, lieferte dies die Motivation für die Synthese der Thiophen-basierten EDPP-Bausteine 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (**EDPPT_{HD}**, 2-Hexyldecylseitenkette) und 2,9-Dibrom-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (**EDPPT_{Do}**, Dodecylseitenkette) und deren Polykondensation mit häufig genutzten Donor-Comonomeren. Durch den Vergleich von "konventionellen" DPP-Copolymeren (Abb. 17: links) und den neuartigen EDPP-Copolymeren sollte darüber hinaus eine Abschätzung möglicher Anwendungsgebiete im Bereich der organischen Optoelektroniken ermöglicht werden.

Hierzu wurde ein Synthesekonzept erarbeitet, das auf einer abschließenden Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Stille basiert, da diese für "konventionelle" DPP-Copolymere die besten Resultate liefert.^{8,48,49} Die dazu benötigten distannylierten Donor-Bausteine konnten über literaturbekannte Synthesepfade erhalten werden,^{50,51} während Abbildung 18 die retrosynthetischen Überlegungen zur Synthese der dibromierten EDPP-Bausteine darstellt.

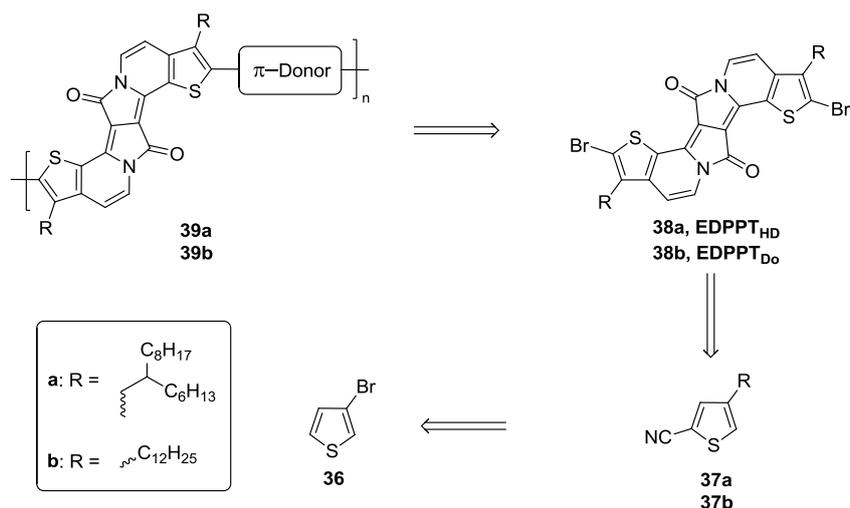


Abbildung 18 Retrosynthetische Überlegungen zur Synthese der EDPPPT-Copolymere

Hierzu wurden ausgehend von 3-Bromthiophen (**36**) zwei unterschiedliche 4-Alkylthiophen-2-carbonitrile (**37a** bzw. **37b**) aufgebaut, die als Ausgangsmaterialien für die von Gryko und Mitarbeitern entwickelte EDPP-Synthesesequenz dienten und zum Schluss die dibromierten EDPPPT-Bausteine **EDPPPT_{HD}** und **EDPPPT_{D0}** liefern sollten.²⁷ Nach der Copolymerisation mit einem breiten Spektrum geeigneter Donoren wurden die korrespondierenden alternierenden DA-Copolymere auf ihre optischen sowie elektronischen Eigenschaften hin untersucht.

Um einen besseren Überblick über die möglichen Einsatzgebiete sowie die Eigenschaften von EDPP-basierten Copolymeren zu ermöglichen, wurde neben den EDPP-Copolymeren ein zweiter Satz alternierender DA-Copolymere synthetisiert, bei denen der aromatische Thiophen-Substituent durch Fluoren ersetzt wurde. Das literaturbekannte 6,17-Dibrom-8,8,19,19-tetraoctyl-8*H*,19*H*-fluoreno[3'',2''':7',8']indolizino[2'1':3,4]-pyrrolo[2,1- α]indeno-[1,2-g]isoquinolin-10,21-dion (**EDPPF**, Abb. 19: rechts)²⁸ diene als Akzeptor-Baustein für die analoge Synthese der alternierenden, EDPPF-basierten DA-Copolymere.

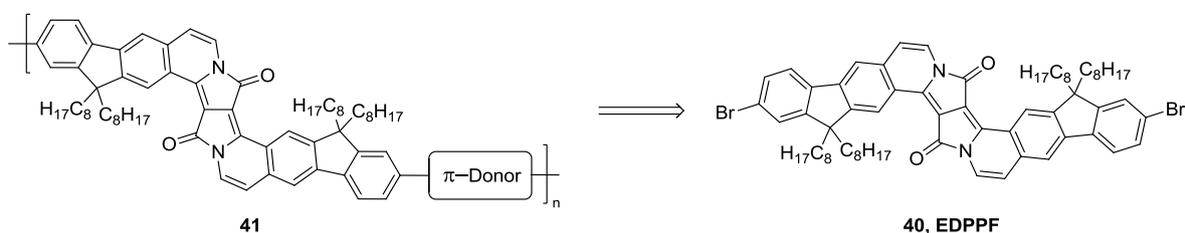


Abbildung 19 Aufbau der EDPPF-Copolymere, basierend auf EDPPF

Da die korrespondierenden EDPPF-Copolymere nur geringfügige Änderungen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften im Vergleich zum **EDPPF** zeigten und diese Beobachtungen bei Donor-Akzeptor Systemen häufig von Konjugationsbrüchen entlang des

Polymerrückgrats zeugen, die durch orthogonale Ausrichtungen der einzelnen Bausteine zueinander entsteht (sterische Hinderung der α -Wasserstoffe),⁵² wurde abschließend die Einbettung des EDPPF-Bausteins in ein starres, planares Leiterpolymerrückgrat untersucht. Dies sollte eine orthogonale Ausrichtung im Polymerrückgrat verhindern und deren Einfluss auf die Konjugation der EDPPF-Copolymere determinieren.

Zur Synthese der EDPPF-Leiterpolymere wurde der Mehrstufenansatz nach Scherf und Müllen verwendet (Abb. 20, vgl. auch Kap. 3.1.1),⁵³ bei dem der EDPPF-Baustein zunächst mit einem literaturbekannten, diborylierten Diketonbaustein (**C(O)-P-Bpin**)⁵⁴ in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Suzuki zum Precursorpolymer **PEDPPF-C(O)** umgesetzt wurde. Dieses wurde anschließend polymeranalog mit einem Überschuss Methyllithium quantitativ zum korrespondierenden Polyalkohol (**PEDPPF-Me(OH)**) reduziert und zum Schluss mit Bortrifluoridetherat in einer intramolekularen Friedl-Crafts-Alkylierung in das Leiterpolymer **PEDPPFL-Me** überführt.

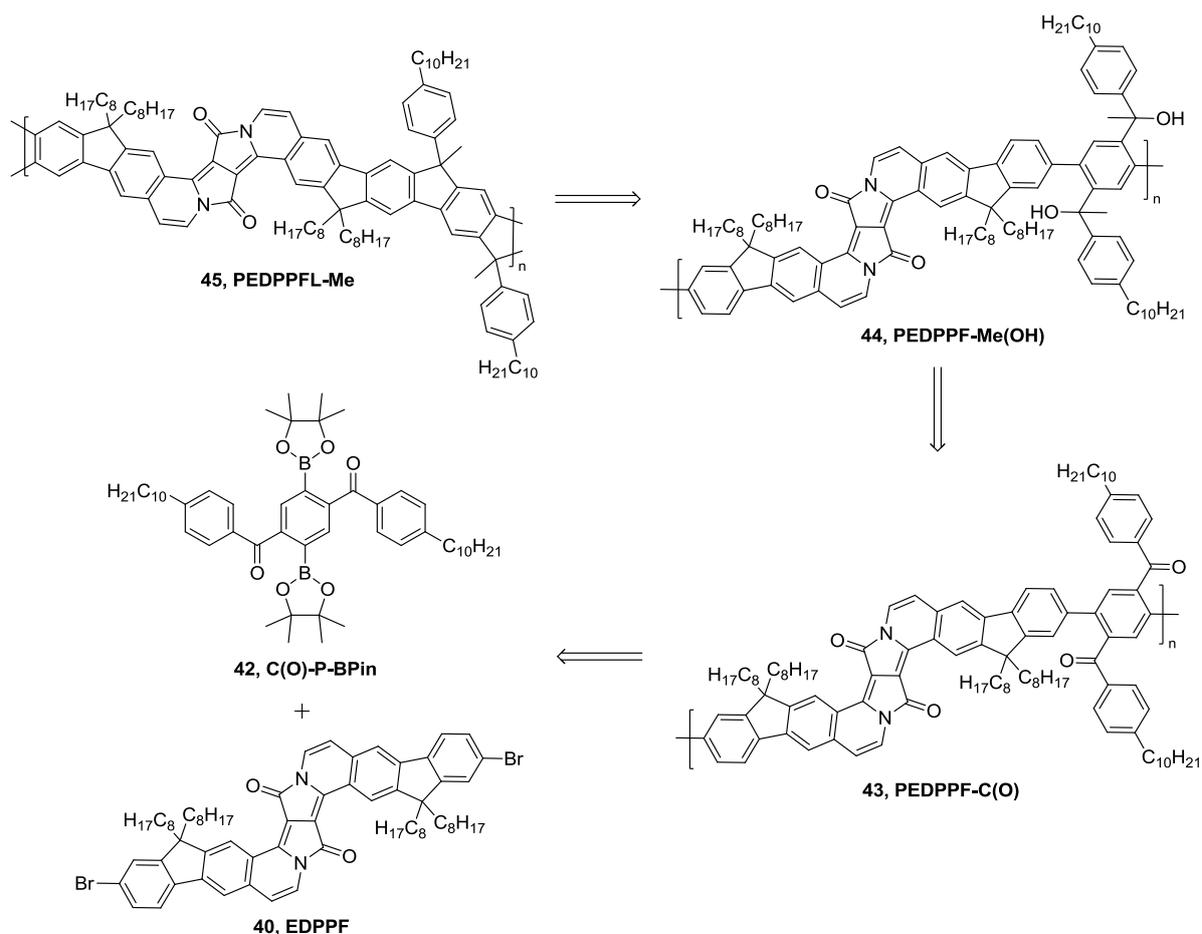


Abbildung 20 Retrosynthetischer Ansatz zur Einbettung von EDPPF in ein Leiterpolymerrückgrat

Das anellierte, EDPPF-basierte Leiterpolymer sollte abschließend NMR- und IR-spektroskopisch auf die Vollständigkeit der "Verleiterung" hin untersucht und die optischen und elektronischen Eigenschaften des Leiterpolymers vergleichend mit denen der EDPPF-Copolymere analysiert werden.

1.3 Diskussion und Ergebnisse

1.3.1 Synthese der EDPPT-Monomere

In Abbildung 21 ist die Synthesesequenz zur Herstellung der EDPPT Monomere, 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (**EDPPT_{HD}**) und 2,9-Dibrom-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (**EDPPT_{D0}**), ausgehend von den korrespondierenden 3-Alkylthiophenen dargestellt.

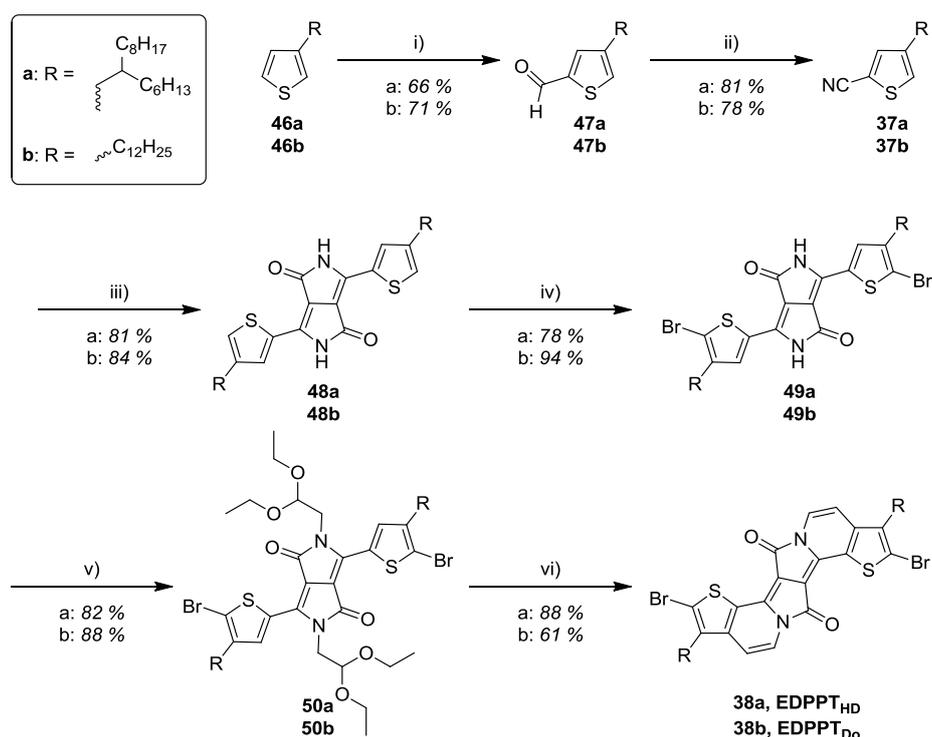


Abbildung 21 Syntheseroute zur Herstellung der EDPPT Monomere **EDPPT_{HD}** und **EDPPT_{D0}**
 i) LDA, DMF, THF, von -78°C auf RT, 16 h; ii) I_2 , 25 %ige NH_3 (aq), THF, RT, 16 h; iii) Natrium, FeCl_3 , DIPS, $^1\text{Amylalkohol}$, 110°C , 16 h; iv) NBS, Chloroform, TFA, RT, 16 h; v) $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$, TBAHS, K_2CO_3 , DMF, 1. 120°C 16 h, 2. 130°C 2 h; vi) TfOH, Chloroform, 60°C , 1 h.

Die 3-Alkylthiophene **46a** und **46b**, welche vorab nach literaturbekannten Synthesekonzepten aus 3-Bromthiophen gewonnen wurden (vgl. Kap. 4.1.2 bzw. 4.1.3),^{55–57} wurden zunächst in 5-Position mit der sterisch anspruchsvollen Base Lithiumdiisopropylamid (LDA) lithiiert (H-Li-Austausch). Das Kohlenstoffatom greift anschließend nucleophil am Carbonylkohlenstoff des Dimethylformamids an. Unter Abspaltung von Dimethylamin kommt es zur Bildung der 4-Alkylthiophen-2-carbaldehyde **47a** und **47b**, in Ausbeuten von 66 bzw. 71 %.⁵⁸ Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich die erfolgreiche Umsetzung durch das Auftreten des stark tieffeldverschobenen Aldehydsignals bei einer chemischen Verschiebung von 9,90 ppm. Die Aldehyde wurden anschließend in Anlehnung an Quinton *et al.*⁵⁹ in Gegenwart von

Ammoniak und elementarem Iod zu den korrespondierenden Nitrilen oxidiert.⁶⁰ Die Einführung der Nitrilfunktionalitäten kann über $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Abwesenheit des Signals des Carbonylkohlenstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von 183 ppm sowie das neu entstandene Signal des Nitrilkohlenstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von 115 ppm zeigen die Bildung der Nitrilderivate **37a** und **37b** an. Des Weiteren kann in den IR-Spektren der 4-Alkylthiophen-2-carbonitrile die typische Bande der Nitril-Valenzschwingung bei 2216 cm^{-1} beobachtet werden. Zum Aufbau des DPP-Chromophors wurde anschließend die ‘‘Succinat Methode‘‘ genutzt, die die Firma CIBA-GEIGY bereits 1988 etablierte (vgl. dazu Kap. 1.1.1).^{3,61} Dabei wird ein Arylnitril mit DIPS (**51**) in Gegenwart von Natriumtertamylalkolat umgesetzt (Abb. 22). Die Arbeiten von *Iqbal et al.* zeigten hierbei, dass die Wahl eines tertiären Alkoholates als Base und des korrespondierenden Alkohols als Lösungsmittel die höchsten Ausbeuten liefert. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass verzweigte Alkohole eine Claisen-Kondensation des DIPS erschweren und somit diese Nebenreaktion inhibieren.³

Abbildung 22 zeigt den Mechanismus der ‘‘Succinat Methode‘‘, am Beispiel der in dieser Arbeit verwendeten 4-Alkylthiophen-2-carbonitrile.

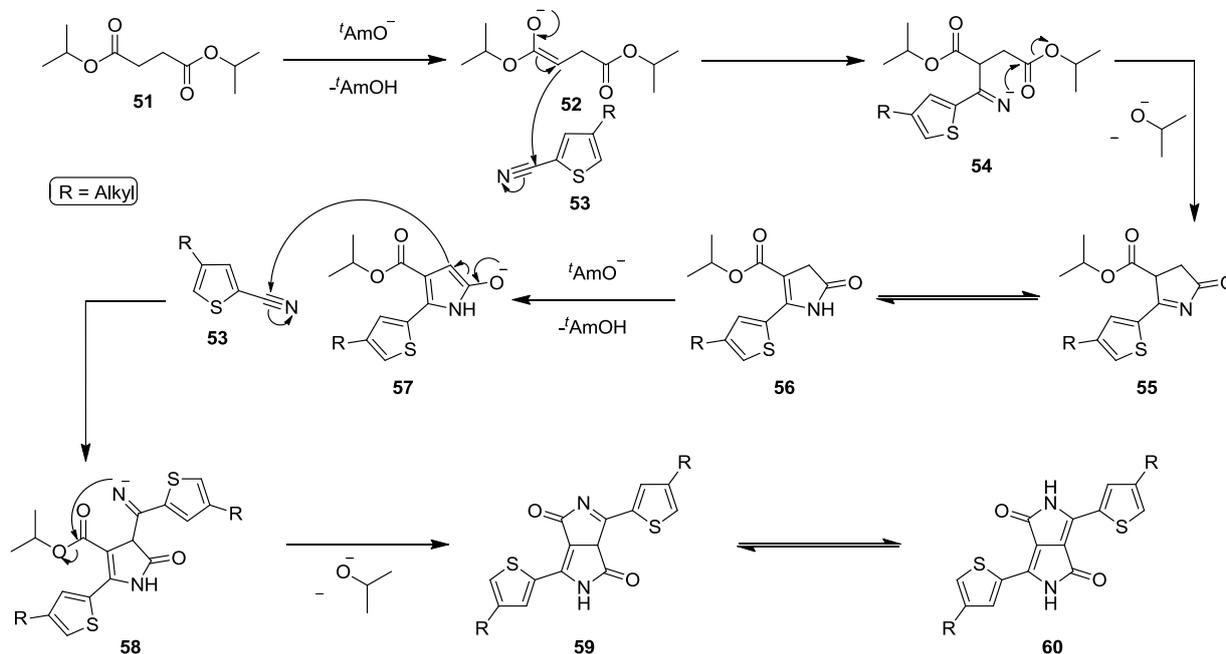


Abbildung 22 Postulierter Mechanismus der DPP-Kondensation nach der von *Iqbal et al.* entwickelten ‘‘Succinat Methode’’³

Mechanistisch gesehen wird zunächst das, zum Carboxyl-Kohlenstoff α -ständige, Kohlenstoffatom des DIPS (**51**) vom Alkoholat deprotoniert. Anschließend greift es nucleophil das partiell positiv polarisierte Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe an und formt das

negativ geladene Imin-Intermediat **54**. Im Folgenden kommt es zu einer intramolekularen Kondensationsreaktion zwischen dem Imin und der γ -ständigen Esterfunktion unter Abspaltung eines Isopropylates. Das entstehende Cyclisierungsprodukt **55** steht im tautomeren Gleichgewicht (Imin-Enamin Tautomerisierung) mit Lactam **56**, das nach erneuter Deprotonierung (in α -Position zum Lactam-Carboxylkohlenstoffatom) die Reaktionsfolge ein zweites Mal durchläuft und abschließend im Aufbau des Thiophen-basierten DPP-Derivats **60** mündet.

Mit Hilfe der "Succinat Methode" konnten die DPP-Derivate **48a** und **48b** in hohen Ausbeuten von 81 bzw. 84 % erhalten werden. Aufgrund der gleichzeitigen Anwesenheit des stark polaren DPP-Chromophors und der unpolaren, löslichkeitsvermittelnden Seitenketten (2-Hexyldecyl- bzw. Dodecylseitenketten) weisen die DPP-Derivate eine sehr schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Diesem Verhalten kann durch die Zugabe von starken Säuren, wie bspw. Trifluoressigsäure (TFA), Abhilfe geschaffen werden. Die Säure unterbindet die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Amidgruppen und sorgt für eine Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde die anschließende Bromierung der DPP-Derivate (in 2-Position der Thiophene) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in einer 1:2 Mischung aus TFA und Chloroform durchgeführt und lieferte die violetten, dibromierten Spezies **49a** und **49b** in Ausbeuten von 78 bzw. 94 %.⁶² In den ¹H-NMR-Spektren deutet der Wegfall des hochfeldverschobenen Singulets, des in 2-Position des Thiophens befindlichen Wasserstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von 7,45 ppm auf die erfolgreiche Bromierung der DPP-Derivate hin. Anschließend wurden die DPP-Derivate an den Stickstoffen der Amidgruppen unter basischen Bedingungen (Kaliumcarbonat) mit Bromacetaldehyddiacetal alkyliert (*N*-Alkylierung).^{6,63} Die *N*-alkylierten DPP-Derivate **50a** und **50b** konnten in Form violetter Feststoffe in Ausbeuten von 82 und 88 % erhalten werden. Abschließend wurden die *N*-alkylierten Derivate unter "super-sauren" Bedingungen (Trifluormethansulfonsäure (TfOH)) cyclisiert.^{28,64} Bereits kurz nach Initiierung der Reaktion konnte ein Farbumschlag von violett nach blau beobachtet werden, der aus der Planarisierung des Chromophors resultiert. Nach Neutralisation mit Triethylamin und Ausfällen in Methanol konnten die EDPPT-Monomere **EDPPT_{HD}** und **EDPPT_{D0}** in Form blauer Feststoffe in Ausbeuten von 88 bzw. 64 % isoliert werden. Die Implementierung der verbrückenden Einheit zwischen dem Arylbaustein und dem Stickstoff der Amidfunktion, konnte durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. In Abbildung 23 ist hierzu exemplarisch das ¹H-NMR-Spektrum des **EDPPT_{HD}**-Monomeren abgebildet.

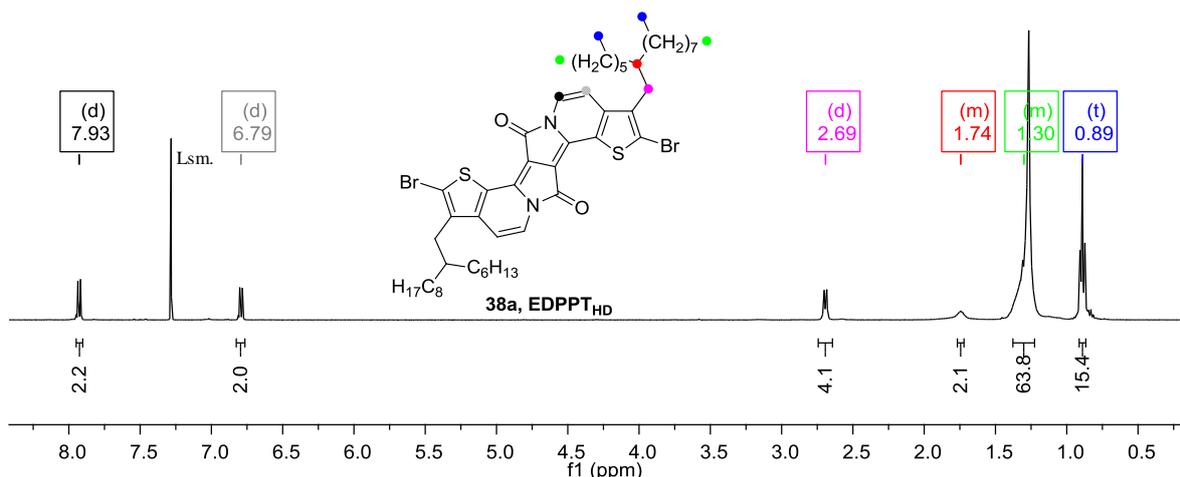


Abbildung 23 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monomeren EDPPT_{HD} in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) bei Raumtemperatur

Im aromatischen Bereich tauchen die beiden Dubletts der neugebildeten Vinylenbrücke bei chemischen Verschiebungen von 7,93 (Abb. 23: schwarz) und 6,79 ppm (grau) auf. Das stärker tieffeldverschobene Dublett kann dem in α -Position zur Amidfunktion ständigen Wasserstoffatom zugeordnet werden, da es durch den negativen Mesomerieeffekt (-M-Effekt) des Amids stärker entschirmt wird. Im aliphatischen Bereich liegen die für verzweigte Alkylketten typischen Signale vor, wobei das Dublett der zum Thiophen α -ständigen Methylengruppe deutlich tieffeldverschoben ($\delta = 2,69$ ppm, magenta) ist.

1.3.2 Synthese und Charakterisierung der EDPPT-Copolymere

Da die EDDPT-Bausteine über einen stark elektronenziehenden Charakter verfügen (vgl. dazu Kap. 1.1.2), können sie als Akzeptor-Bausteine zur Herstellung neuartiger Donor-Akzeptor-Copolymere genutzt werden. In Abbildung 24 ist das allgemeine Syntheschema zur Herstellung der EDPPT-Copolymere, mit Hilfe Palladium-katalysierter Polykondensationsreaktionen nach Stille,^{65,66} dargestellt.

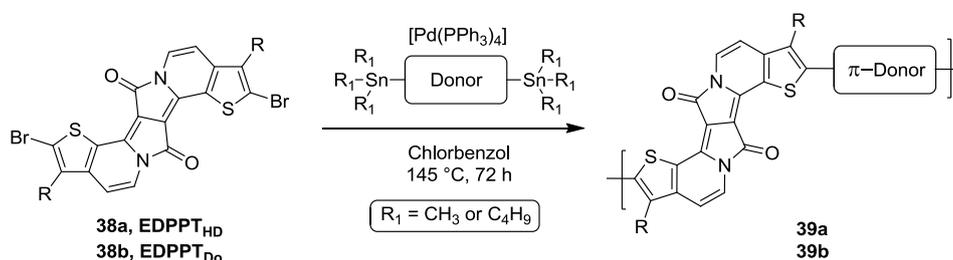


Abbildung 24 Allgemeines Syntheschema zur Herstellung EDPPT-basierter, alternierender DA-Copolymere

Um einen Überblick über die Eigenschaften und einen möglichen Einsatzbereich (bspw. organische Optoelektronik) der EDPPT-basierten Copolymere zu erhalten, wurden die Monomere EDPPT_{HD} und EDPPT_{Do} mit einer Auswahl Thiophen-basierter Donor-

Comonomere umgesetzt.^{36,67} Die hierzu eingesetzten Comonomere unterschieden sich dabei hinsichtlich ihrer Donorstärke sowie der Anzahl und Struktur (verzweigte, bzw unverzweigte Alkylketten) der Löslichkeitsvermittelnden Reste und wurden gemäß literaturbekannter Synthesemethoden präpariert (vgl. dazu Kap. 4.5).^{50,51,68} Die korrespondierenden Copolymere wurden in Polykondensationsreaktionen nach Stille, aus dem jeweiligen Monomer **EDPPT_{HD}** oder **EDPPT_{D0}** und einem distannylierten Comonomer, mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Chlorbenzol als Lösungsmittel gebildet (Abb. 24).⁴⁹ Die Polymere wurden anschließend mit Hilfe eines Kationenaustauscherharzes (vgl. dazu Kap. 4.6.1) von Katalysatorresten befreit und über Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan und Chloroform aufgereinigt. Abschließend wurde jeweils die höchstmolekulare Fraktion auf ihre chemischen sowie optoelektronischen Eigenschaften hin untersucht. Ein Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten EDPPT-basierten Copolymere ist in Abbildung 25 gegeben.

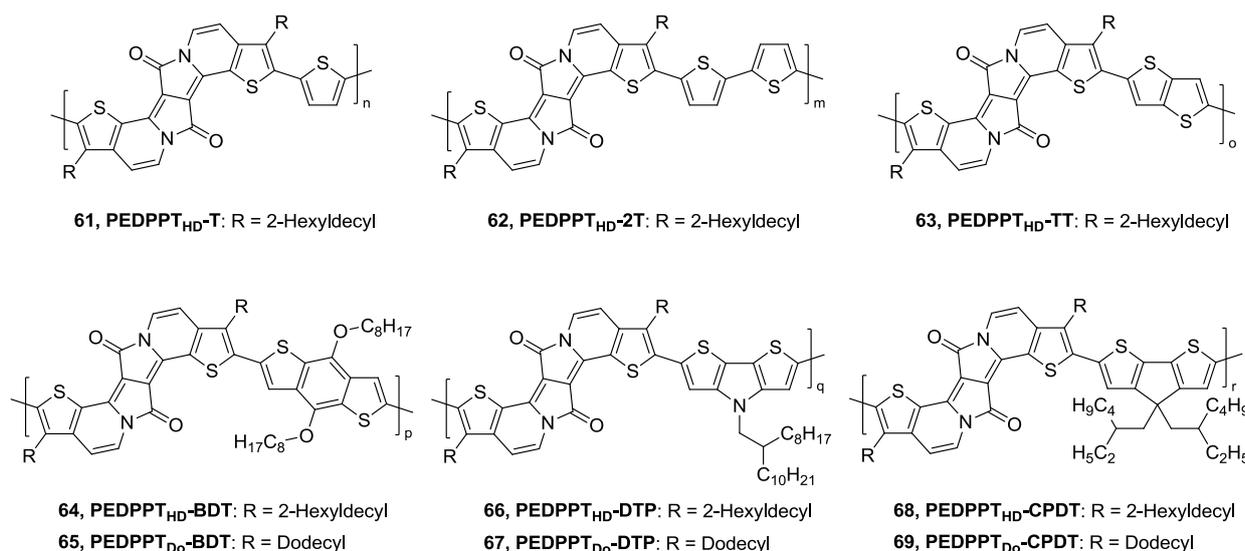


Abbildung 25 Übersicht der EDPPT-basierten Copolymere

Die Thiophen- (T), Bithiophen- (2T) und Thieno[3,2-*b*]thiophen-basierten (TT) Copolymere **PEDPPT_{HD}-T**, **PEDPPT_{HD}-2T** und **PEDPPT_{HD}-TT** (Abb. 25: oben) konnten in guten Ausbeuten von 50, 58 bzw. 31 % isoliert werden. Dabei zeigten besonders **PEDPPT_{HD}-2T** und **PEDPPT_{HD}-TT** nur noch mäßige Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Im Falle des Polymers **PEDPPT_{HD}-TT** kam es bereits während der Reaktion zum Ausfallen aus der heißen Chlorbenzol-Lösung, was zu signifikanten Ausbeutedefiziten führte. Eine Übersicht über die erzielten Ausbeuten und Molekulargewichte liefert Tabelle 1.

Tabelle 1 Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der EDPPT-basierten Copolymere

Polymer	Fraktion	M_n [Da]	M_w [Da]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [%]
PEDPPT_{HD}-T	Chloroform	23.100	49.600	2,15	26	50
PEDPPT_{HD}-2T	Chloroform	14.600	30.000	2,05	15	58
PEDPPT_{HD}-TT	Chloroform	10.400	18.200	1,75	11	31
PEDPPT_{HD}-BDT	Chloroform	23.300	63.500	2,72	18	68
PEDPPT_{HD}-DTP	Ethylacetat	2.700	3.200	1,17	2	27
PEDPPT_{HD}-CPDT	Ethylacetat	5.600	8.100	1,44	5	42
PEDPPT_{D0}-BDT	Chloroform	6.600	13.500	2,05	5	34
PEDPPT_{D0}-DTP	Chloroform	7.400	10.300	1,38	6	62
PEDPPT_{D0}-CPDT	Chloroform	12.000	20.400	1,71	10	40

Von den zuvor genannten Polymeren, konnte mit 23,1 kDa (M_n) das höchste Molekulargewicht für **PEDPPT_{HD}-T** erhalten werden, während **PEDPPT_{HD}-2T** ($M_n = 14,6$ kDa) und **PEDPPT_{HD}-TT** ($M_n = 10,4$ kDa) deutlich kleinere Molekulargewichte aufwiesen. Im Vergleich zu literaturbekannten, “konventionellen“ DPP-Copolymeren wie dem **PEDPPT_{HD}-T** analogen, Tertiophen-basierten **PDPP3T**, das in Molekulargewichten von über 140 kDa synthetisiert werden kann,⁸ scheint die Größe der EDPPT-basierten Copolymere durch die starken π - π -Wechselwirkungen der planaren Wiederholungseinheiten limitiert zu werden. Auch die verzweigte und sterisch anspruchsvolle 2-Hexyldecylseitenkette der Thiophen-Untereinheit kann diesem Problem keine Abhilfe schaffen. Daher wurde im Folgenden untersucht, ob der Einsatz von Comonomeren mit löslichkeitsvermittelnden Resten die Molekulargewichte der korrespondierenden Copolymere erhöhen kann.

Überraschenderweise führte die Copolymerisation von **EDPPT_{HD}** mit Comonomeren, die über solubilisierende Alkyreste verfügen, auch nicht zum gewünschten Anstieg der Molekulargewichte (vgl. Tab. 1). Das Benzodithiophen-basierte (BDT) Copolymer **PEDPPT_{HD}-BDT**, das in einer Ausbeute von 68 % erhalten werden konnte, zeigte als einziges Polymer ein ähnliches Molekulargewicht ($M_n = 23,3$ kDa) wie **PEDPPT_{HD}-T**. Die Copolymerisation von **EDPPT_{HD}** mit Cyclopentadithiophen- (CPDT) und Dithienopyrrol-basierten (DTP) Comonomeren hingegen resultierte nur in der Ausbildung kürzerer Oligomere (**PEDPPT_{HD}-DTP**: $M_n = 2,7$ kDa und **PEDPPT_{HD}-CPDT**: $M_n = 5,6$ kDa). Im Vergleich hierzu konnten durch den Einsatz des, über lineare Dodecyl-Seitenketten verfügenden, **EDPPT_{D0}** die Molekulargewichte der korrespondierenden Copolymere verdoppelt bzw. verdreifacht werden (**PEDPPT_{D0}-DTP**: $M_n = 7,6$ kDa und **PEDPPT_{D0}-**

CPDT: $M_n = 12,6$ kDa). Dieser Trend konnte für **PEDPPT_{D0}-BDT** allerdings nicht beobachtet werden, das ein deutlich kleineres Molekulargewicht ($M_n = 6,6$ kDa) als sein Pendant mit verzweigten Seitenketten aufwies. Eine mögliche Erklärung für die deutlich höheren Molekulargewichte von **PEDPPT_{D0}-DTP** und **PEDPPT_{D0}-CPDT** könnte im geringeren sterischen Anspruch der linearen Dodecyl-Seitenkette liegen. Gleichzeitig begünstigen diese aber auch die π - π -Wechselwirkungen der Copolymere (im Vergleich zur 2-Hexyldecylseitenkette), was die maximal zu erreichende Kettenlänge wahrscheinlich stark beeinträchtigt.

Die Veränderungen der optischen Eigenschaften, die mit der Cyclisierung eines DPP-Derivates zum **EDPP** und dessen Implementierung in ein DA-Copolymer einhergehen, können Abbildung 26 entnommen werden.

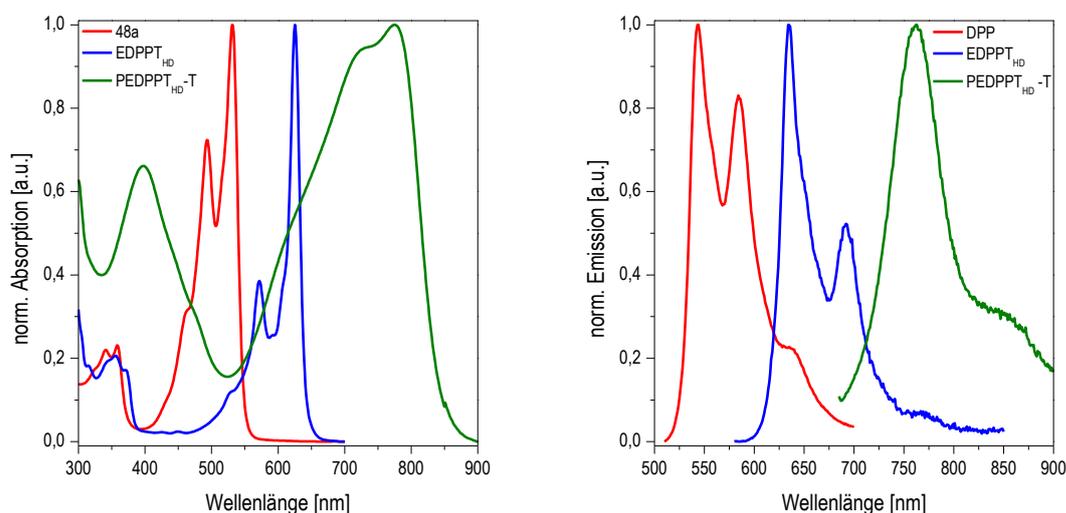


Abbildung 26 Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionspektren von **48a** (rot), **EDPPT_{HD}** (blau) und **PEDPPT_{HD-T}** (grün) in Lösung (Chloroform)

Während das Absorptionsmaximum des DPP-Derivates **48a** bei 532 nm liegt, kommt es bedingt durch die Cyclisierung zum **EDPPT_{HD}** (Planarisierung des Moleküls) zu einer starken bathochromen Verschiebung des Maximums zu 625 nm. Diese Veränderung ist auch im Phänotyp des Feststoffs erkennbar, der von einer leuchtend roten zu einer tiefblauen Farbe wechselt (Abb. 27: oben). Auch im Emissionspektrum kann eine mit der Cyclisierung einhergehende Rotverschiebung der Maxima (von 543 nach 634 nm) beobachtet werden, der optische Eindruck der Fluoreszenz wechselt dabei von gelb zu einem intensiven pink (Abb. 27: unten rechts).

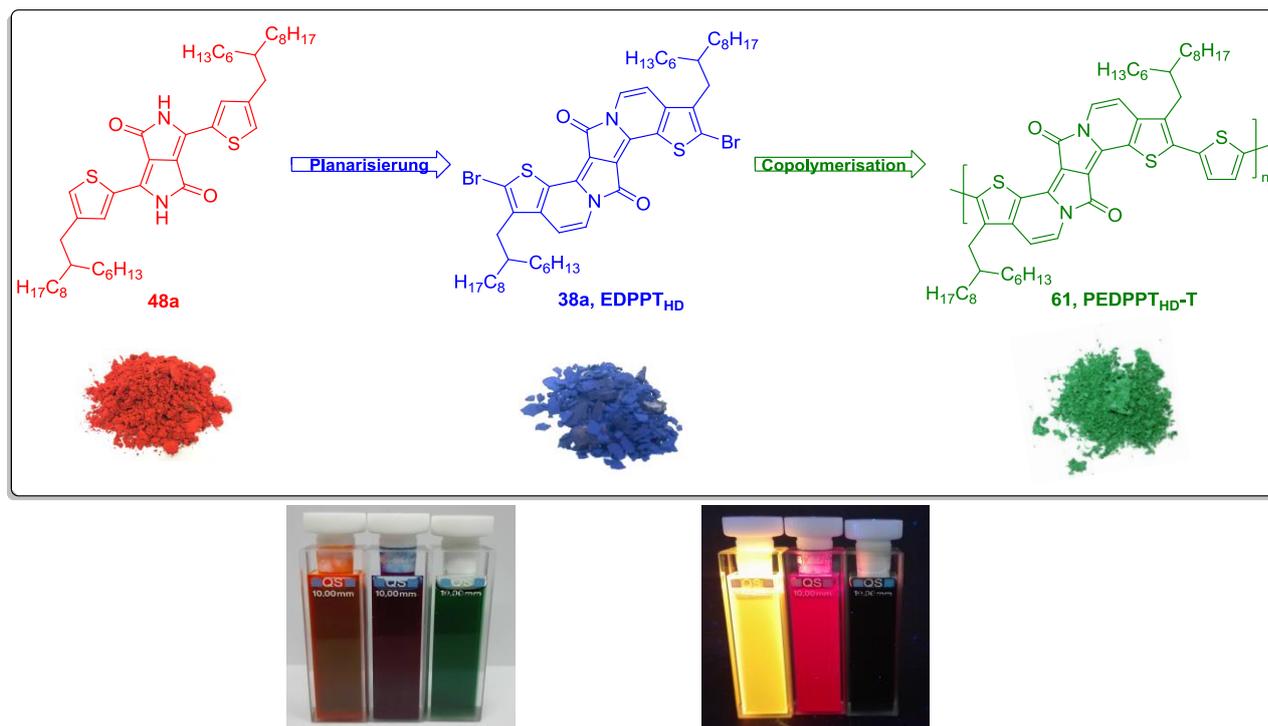


Abbildung 27 Strukturen von DPP-Derivat **48a**, **EDPPT_{HD}** und **PEDPPT_{HD-T}** sowie Fotografien der Substanzen im Pulver (oben); Fotografien selbiger Farbstoffe in Chloroform (unten links); Fotografien der Farbstoffe in Chloroform unter Anregung durch UV-Licht (365 nm, unten rechts)

Hinzu kommt, dass sowohl **48a** als auch **EDPPT_{HD}** eine Spiegelsymmetrie der optischen Spektren, mit klar definierten vibronischen Seitenbanden, aufweisen. Diese resultieren im Falle von **48a** aus den starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die eine Rotation der Moleküle (Torsionswinkel ca. 12° , vgl. dazu Abb. 28) und somit eine Anregung höherer Schwingungszustände erschweren (vgl. dazu Kap. 1.1.1). Da **EDPPT_{HD}**, durch Implementierung der Vinylenbrücke über eine rigide, “verleiterte“ Struktur verfügt ist keine Rotation entlang der Molekülachse mehr möglich (Abb. 28: mittig), was neben den zuvor beschriebenen Effekten auch zu einer sehr geringen Stokes-Verschiebung von 9 nm führt. Im Vergleich hierzu zeigen die korrespondierenden Copolymere stark verbreiterte, rotverschobene Absorptions- und Emissionsbanden mit größeren Stokes-Verschiebungen. Durch den Aufbau des Donor-Akzeptor (push-pull) Systems im **PEDPPT_{HD-T}** kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 776 \text{ nm}$) bis in den NIR-Bereich. Neben der starken Rotverschiebung fällt besonders die Verbreiterung des Absorptionsspektrums (breiter Absorptionsbereich von 500 – 900 nm) im Vergleich zum Monomer auf. Diese resultiert, neben der Entstehung des bereits erwähnten Donor-Akzeptor Systems, vor allem aus der Einführung zusätzlicher Rotationsachsen (Abb. 28: rechts, grüne Pfeile) durch die Polykondensation.

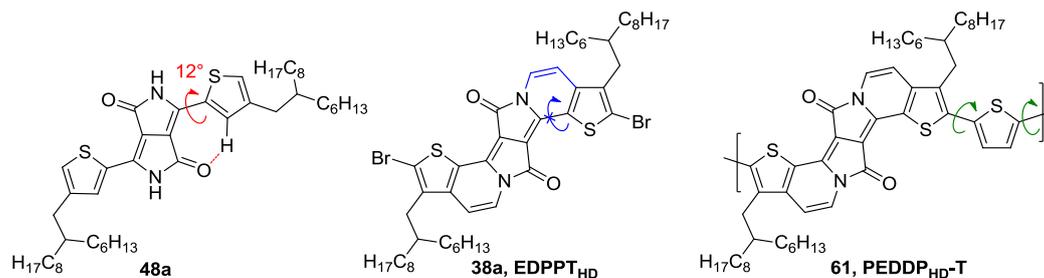


Abbildung 28 Übersicht der Rotationsachsen und Torsionswinkel der verschiedenen DPP- und EDPP-Derivate

Darüber hinaus ist die Intensität der Absorptionsbande im energetisch höher liegenden Bereich (um 400 nm) im Vergleich zu **48a** und **EDPPT_{HD}** deutlich verstärkt. Auch die Emission ist in die NIR-Region verschoben, mit einem Maximum bei 764 nm und einer intensiven Schulter bei etwa 840 nm. Dies führt dazu, dass, wie aus Abbildung 27 (unten rechts) ersichtlich, keine Fluoreszenz des Polymers mehr für das menschliche Auge wahrnehmbar ist.

Abbildung 29 zeigt eine Übersicht der normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der EDPP-Copolymere in Lösung (Chloroform).

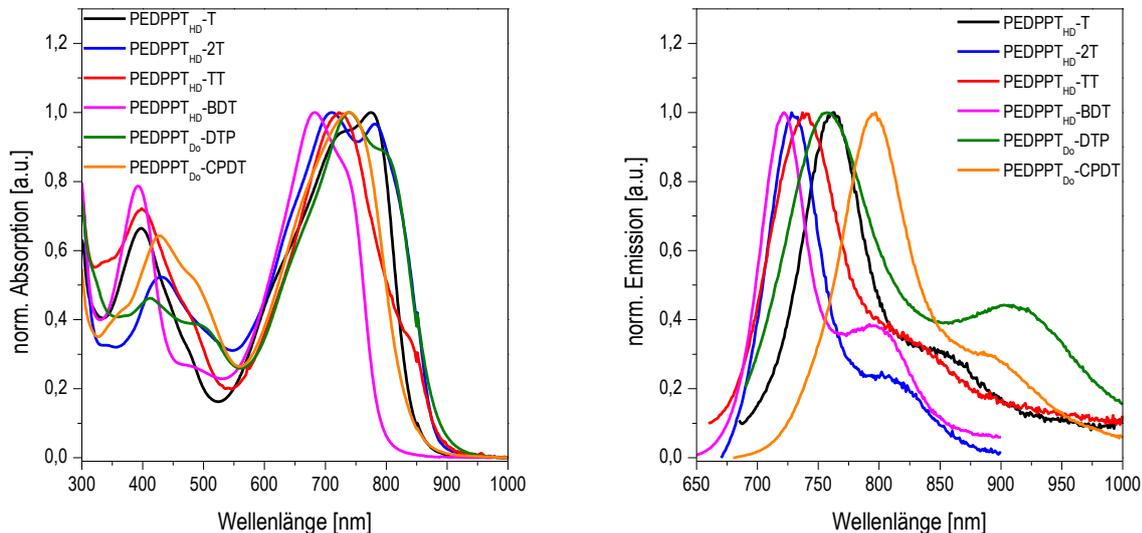


Abbildung 29 Normierte UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der EDPP-Copolymere in Lösung (Chloroform)

Zur besseren Übersicht werden im Folgenden nur die Spektren der Copolymere diskutiert, die je nach Polymertyp (Hexyldecyl- oder Dodecylseitenkette) die höchsten Molekulargewichte erzielen. Alle Copolymere zeigen, bedingt durch die Implementierung des Donor-Akzeptor-Systems, breite Absorptions- und Fluoreszenzbanden mit Ausdehnung bis in den NIR-Bereich (Abb. 29: links). Hierbei reichen die Absorptionsmaxima der einzelnen Polymere von 683 nm

(**PEDPPT_{HD}-BDT**) bis zu 776 nm (**PEDPPT_{HD}-T**). Des Weiteren zeigen alle Polymere die zuvor bereits erwähnte verstärkte Absorption (im Vergleich zu **EDPPT_{HD}**) im energetisch höher liegenden Bereich (400 – 500 nm). Hinzu kommt, dass die Copolymere die nicht über zusätzliche, löslichkeitsvermittelnde Reste an den Donor-Einheiten verfügen, starke Aggregationseffekte in Lösung (Chloroform) zeigen, was zur Ausprägung zusätzlicher rotverschobener Absorptionsbanden führt. Selbst bei starker Verdünnung weisen die Absorptionsspektren von **PEDPPT_{HD}-T** und **PEDPPT_{HD}-TT** in Lösung nur geringe Unterschiede, in Gestalt und der Lage der Maxima, zu jenen im Festkörper auf. Dies ist ein weiteres Indiz für die starken π - π -Wechselwirkungen der EDPPT-Copolymere. Bei den anderen Copolymeren kann im Festkörper eine Verbreiterung der Spektren, bei gleichzeitiger Verschiebung der Maxima hin zu niedrigeren Energien, beobachtet werden (Abb. 30). Besonders für **PEDPPT_{HD}-DTP** ist im Festkörper eine starke, bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 740 (Chloroform) zu 771 nm, mit einem breiten Absorptionsbereich bis über 950 nm, zu beobachten.

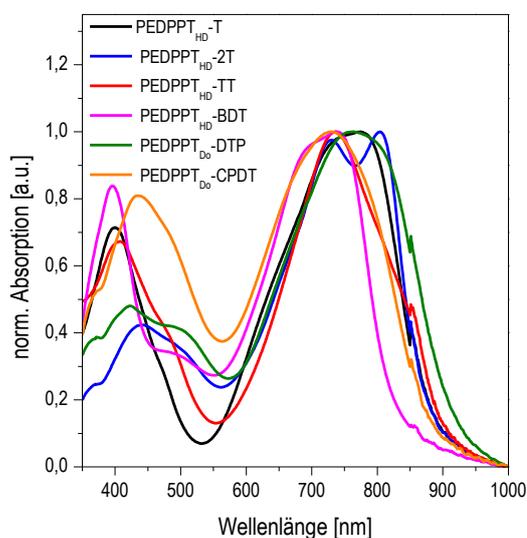


Abbildung 30 Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren der EDPPT-Copolymere im Film; hergestellt durch „Spin-coating“ aus einer 8 mg/mL Polymerlösung (Chloroform) auf Quarzglas

Bei der Betrachtung der Emissionsspektren in Lösung (Chloroform) fällt auf, dass alle Polymere über Emissionsmaxima im Bereich von 700 bis 800 nm mit breiten, rotverschobenen Schultern verfügen. Erneut besitzt **PEDPPT_{HD}-BDT** das am weitesten hypsochrom verschobene Maximum ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 723$ nm), während das Emissionsmaximum von **PEDPPT_{HD}-CPDT** die stärkste Rotverschiebung aufweist ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 800$ nm). Auch die Stokes-Verschiebungen der EDPPT-Copolymere sind im Vergleich zu den Monomeren

EDPPT_{HD} und **EDPPT_{D0}** deutlich erhöht und reichen von 21 nm (**PEDPPT_{HD}-2T**) bis zu 70 nm (**PEDPPT_{HD}-CPDT**). Ausnahmen dieses Trends werden für **PEDPPT_{HD}-T** und **PEDPPT_{HD}-TT** beobachtet. Durch die starke Aggregation der Copolymere in Lösung kommt es dazu, dass keine „reale“ Stokes-Verschiebung (negative Werte) ermittelt werden kann. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass die energetisch niedriger gelegenen Aggregate (J-Aggregate) nicht die emittierende Spezies darstellen.^{69–71} Zusammengefasst weisen die neuartigen EDPPT-basierten Copolymere alle vorteilhaften optischen Eigenschaften, wie bspw. breite Absorptions- und Emissionsbanden mit Ausdehnung bis in den NIR-Bereich, auf die auch die „konventionellen“ DPP-Copolymere auszeichnen (vgl. dazu **PEDPPT_{HD}-T**: ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 776 \text{ nm}$) vs. **PDPP3T**: ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 830 \text{ nm}$)).⁸

Tabelle 2 Lage der UV/Vis-Absorptions- und Emissionsmaxima der EDPPT Copolymere

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^a$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^b$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}^c$ [nm]
PEDPPT_{HD}-T	776	780	764 (670)
PEDPPT_{HD}-TT	721	735	739 (640)
PEDPPT_{HD}-2T	710	806	731 (640)
PEDPPT_{HD}-BDT	683	739	723 (650)
PEDPPT_{D0}-DTP	740	771	759 (670)
PEDPPT_{D0}-CPDT	730	732	800 (730)

^aUV/Vis-Absorptionsmaxima der EDPPT-Copolymere in Lösung (Chloroform); ^bUV/Vis-Absorptionsmaxima der EDPPT-Copolymere im Feststoff (Polymerfilm auf Quarzglas); ^cEmissionsmaxima der EDPPT-Copolymere in Lösung (Chloroform), die jeweiligen Anregungswellenlängen sind in Klammern angegeben

Um einen abschließenden Überblick über die Eigenschaften der neuartigen EDPPT-Copolymere zu liefern und einen möglichen Einsatz im Gebiet der organischen Optoelektronik zu eruieren, wurden die elektronischen Eigenschaften (Lage der Energieniveaus und der Bandlücken) der Polymere bestimmt. Die Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO-Energieniveau) wurde über Photoelektronenspektroskopie ermittelt, die Größe der optischen Bandlücke ergab sich rechnerisch aus der langwelligsten Flanke des Absorptionsspektrums im Festkörper, unter Zuhilfenahme von Formel 1.⁷²

$$E_g^{\text{opt.}}[\text{eV}] = \left(\frac{1243,125}{\lambda} \text{ nm} \cdot \text{eV} + 0,3 \text{ eV}\right) \quad (1)$$

Der Zahlenwert des Zählers setzt sich aus der Kombination des Plank'schen Wirkungsquantums ($h = 4,1357 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$) und der Lichtgeschwindigkeit ($c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ m/s}$) zusammen. Zusätzlich wird ein Korrekturterm in Höhe von 0,3 eV addiert um die Exziton-

Bindungsenergie zu berücksichtigen. Abschließend lässt sich die Lage des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO-Niveau) aus der Differenz des HOMO-Niveaus und der optischen Bandlücke ermitteln. Eine Übersicht der Lage der HOMO/LUMO-Energieniveaus sowie der optischen Bandlücken ist in Abbildung 31 dargestellt.

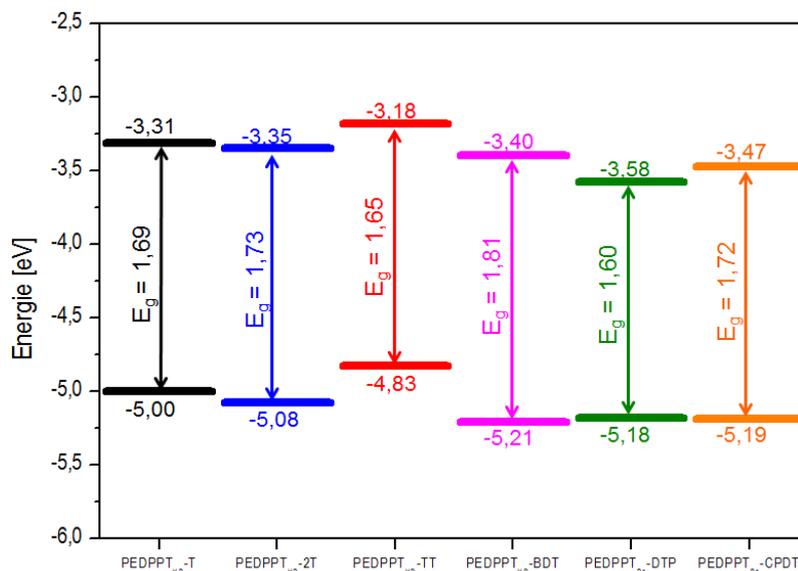


Abbildung 31 Lage der HOMO/LUMO-Niveaus sowie die optischen Bandlücken der EDPPPT-Copolymere

Da alle Copolymere Bandlücken von unter 2 eV aufweisen, können sie in die Klasse der Materialien mit kleiner Bandlücke (*low bandgap materials*) eingeordnet werden.⁷³ Im internen Vergleich der Copolymere, weist **PEDPPT_{D0}-DTP** mit 1,60 eV die kleinste Bandlücke auf. Des Weiteren fällt auf, dass die Lage der HOMO-Niveaus für **PEDPPT_{D0}-DTP**, **PEDPPT_{D0}-CPDT** und **PEDPPT_{HD}-BDT** nur minimal divergiert (-5,18, -5,19 und -5,21 eV). Für die T-, 2T- und TT-basierten Copolymere kann allerdings keine ähnliche Beobachtung gemacht werden, was möglicherweise auf die sich stark unterscheidenden Molekulargewichte und die damit einhergehende variierende Größe der π -konjugierten Segmente der Copolymere zurückzuführen ist.

1.3.3 Synthese und Charakterisierung EDPPF-basierter Copolymere

Neben den zuvor beschriebenen EDPPPT-basierten Copolymeren wurden im Rahmen dieser Arbeit auch zwei neuartige DA-Copolymere synthetisiert, die strukturell auf einem Fluoren-basierten EDPP-Derivat aufbauen. Das zur Synthese dieser Copolymere benötigte, literaturbekannte Monomer 6,17-Dibrom-8,8,19,19-tetraoctyl-8*H*,19*H*-fluoreno[3'',2'':7',8']indolizino[2'1':3,4]-pyrrolo[2,1- α]indeno[1,2-g]isoquinolin-10,21-dion (**EDPPF**) wurde gemäß des Synthesekonzeptes von Grzybowski *et al.* hergestellt.²⁸ Das planare, aus zehn

anellierten Ringen bestehende **EDPPF** wurde anschließend, analog zu den EDPPT-Derivaten, in einer Polykondensation nach Stille mit distannylierten BDT- und CPDT-Comonomeren umgesetzt.⁴⁹ Die Strukturen des Monomeren **EDPPF** und der korrespondierenden EDPPF-Copolymere sind in Abbildung 32 dargestellt.

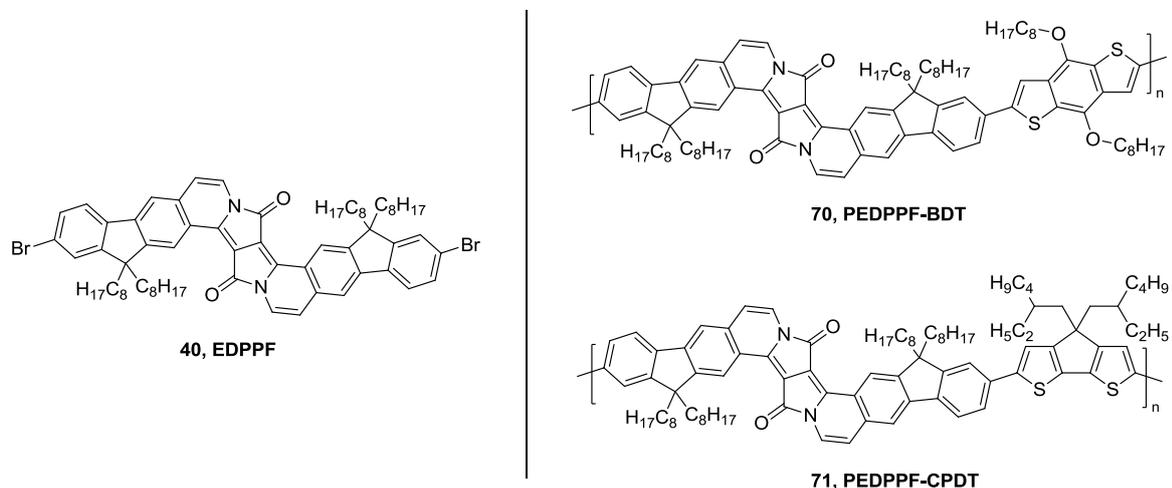


Abbildung 32 Strukturen des Fluoren-basierten Monomeren **EDPPF** und der korrespondierenden Copolymere **PEDPPF-BDT** und **PEDPPF-CPDT**

PEDPPF-BDT und **PEDPPF-CPDT** (Abb. 32: rechts) konnten in guten Ausbeuten von 56 bzw. 44 % mit vergleichsweise hohen Molekulargewichten von 23,4 bzw. 16,2 kDa (M_n) erhalten werden (Tab. 3).

Tabelle 3 Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der EDPPF-Copolymere

Polymer	Fraktion	M_n	M_w	M_w/M_n	P_n	Ausbeute
		[Da]	[Da]			
PEDPPF-BDT	Chloroform	23.400	111.000	4,11	16	56
PEDPPF-CPDT	Chloroform	16.200	21.700	1,34	12	44

Allerdings zeigen sich bei der Betrachtung der optischen Eigenschaften der EDPPF-Copolymere gravierende Unterschiede im Vergleich zu denen der EDPPT-Copolymere. Die normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der EDPPF-Copolymere und des Monomeren **EDPPF** sind in Abbildung 33 gezeigt.

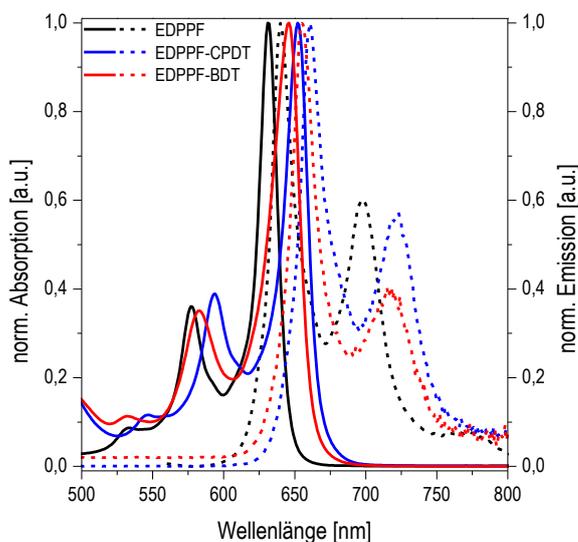


Abbildung 33: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) des **EDPPF** Monomeren (schwarz) sowie der EDPPF-Copolymere **PEDPPF-BDT** (rot) und **PEDPPF-CPDT** (blau) in Lösung (Chloroform)

EDPPF weist im Vergleich zu den EDPPF-basierten Monomeren eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima (**EDPPF**_{HD}: ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 532 \text{ nm}$) vs. **EDPPF**: ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 630 \text{ nm}$), bzw. **EDPPF**_{HD}: ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 543 \text{ nm}$) vs. **EDPPF**: ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 640 \text{ nm}$)) auf. Jedoch resultiert die Polykondensation mit den Donor-Bausteinen BDT und CPDT in der Ausbildung von Copolymeren, deren optische Eigenschaften sich nur geringfügig von denen des **EDPPF**-Monomers unterscheiden (Abb. 33). Anders als die EDPPF-Copolymere (breite Absorptions- und Emissionsspektren mit Ausdehnung in den NIR-Bereich, vgl. dazu Abb. 29, Kap. 1.3.2) zeigen die EDPPF-Copolymere, verglichen mit **EDPPF** nur eine leichte bathochrome Verschiebung der optischen Spektren und starke rote Fluoreszenz in Lösung (Chloroform). Das Absorptionsmaximum von **PEDPPF-BDT** befindet sich bei 652 nm und ist um nur 22 nm rotverschoben, während das Absorptionsmaximum von **PEDPPF-CPDT** bei 665 nm (35 nm bathochrom verschoben) liegt. Hinzu kommt, dass UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der Copolymere dieselbe Struktur, Spiegelsymmetrie mit aufgelösten vibronischen Seitenbanden und niedrigen Stokes-Verschiebungen (**PEDPPF-BDT**: ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 10 \text{ nm}$), **PEDPPF-CPDT**: ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 4 \text{ nm}$)), wie die Spektren des Monomeren **EDPPF** aufweisen. Diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, dass die Ausbildung des “push-pull-Systems“, das durch den Aufbau eines DA-Copolymers erzeugt werden soll, für **PEDPPF-BDT** und **PEDPPF-CPDT** nicht erfolgt ist. Dieses könnte in der Tatsache begründet liegen, dass die α -Wasserstoffe der terminalen Phenyleneinheiten der EDPPF-Bausteine eine planare Anordnung des Polymerrückgrats

behindern. Somit käme es in der Folge zu einer orthogonalen Ausrichtung der einzelnen Polymerbausteine entlang des Rückgrats, was eine effektive Überlappung der p -Orbitale inhibiert.⁵² Die hieraus resultierende eingeschränkte Konjugation der Polymersegmente erklärt die Ähnlichkeit der optischen Eigenschaften der EDPPF-Copolymere zu denen des Monomeren **EDPPF**. Dies führt ebenfalls dazu, dass die Bandlücken der EDPPF-Copolymere mit 2,08 eV (**PEDPPF-BDT**) bzw. 2,06 eV (**PEDPPF-CPDT**) deutlich größer ausfallen als die der EDPPT-Copolymere (Tab. 4, vgl. auch Abb. 31).

Tabelle 4 Optische und elektronische Eigenschaften der EDPPF-Copolymere

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{b}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}^{\text{c}}$ [nm]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$E_{\text{g}}^{\text{opt.}}$ [eV]
PEDPPF-BDT	652	662	662 (400)	-5,41	-3,33	2,08
PEDPPF-CPDT	665	669	675 (650)	-5,26	-3,20	2,06

^aUV/Vis-Absorptionsmaxima der EDPPF-Copolymere in Lösung (Chloroform); ^bUV/Vis-Absorptionsmaxima der EDPPF-Copolymere im Feststoff (Polymerfilm auf Quarzglas); ^cEmissionsmaxima der EDPPF-Copolymere in Lösung (Chloroform), die jeweiligen Anregungswellenlängen sind in Klammern angegeben

1.3.4 Einbettung des EDPPF-Bausteins in ein Leiterpolymerrückgrat

Um die im vorangegangenen Kapitel aufgestellte These des Einflusses der orthogonalen Ausrichtung in den EDPPF-basierten Copolymeren auf die effektive Konjugationslänge der Polymere weiter zu überprüfen, wird im Folgenden die Einbettung des EDPPF-Bausteins in ein planares Leiterpolymerrückgrat untersucht. Dies ermöglicht einen abschließenden Vergleich zwischen den planaren, EDPPF-basierten Leiterpolymeren und den verdrillten DA-Copolymeren und könnte Aufschluss über die Hintergründe der bathochromen Verschiebungen der optischen Spektren der DA-Copolymere (**PEDPPF-BDT** und **PEDPPF-BDT**, verglichen mit **EDPPF**) liefern.

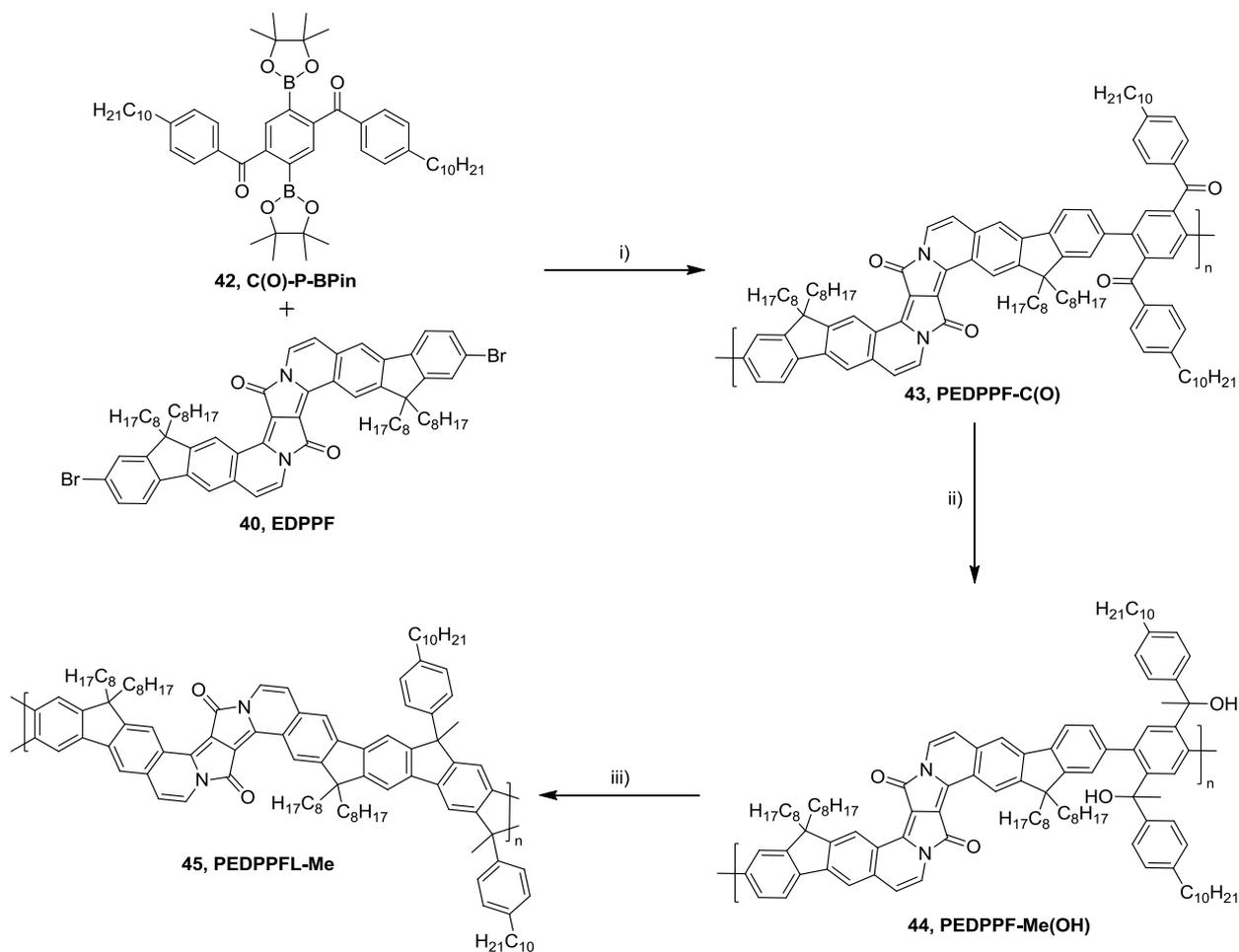


Abbildung 34 Synthesekonzept zur Implementierung von EDPPF-Bausteinen in ein Leiterpolymerrückgrat
 i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Aliquat 336[®], Toluol, 80 °C, 72 h; ii) MeLi, Toluol, RT, 1 h; iii) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Chloroform, RT, 1 h

Zur synthetischen Realisierung dieses Vorhabens wurde der Mehrstufenansatz nach Scherf und Müllen⁷⁴ verwendet (vgl. dazu Kap. 3.1.1), bei dem zunächst **EDPPF** mit dem literaturbekannten diborylierten-Diketonbaustein **42** in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Suzuki polykondensiert wurde (Abb. 34).⁵⁴ Das korrespondierende, offenkettige Polyketon **PEDPPF-C(O)** wurde in Form eines blauen Feststoffs in einer Ausbeute von 93 % (Chloroform-Fraktion) mit einem $M_n = 16,7$ kDa ($M_w = 34,9$ kDa; $P_n = 11$) erhalten. Die Ketofunktionalitäten konnten anschließend polymeranalog mit einem Überschuss Methylithium (MeLi) nahezu quantitativ zum korrespondierenden Polyalkohol **PEDPPF-Me(OH)** reduziert werden.⁷⁵ Der lila gefärbte Polyalkohol weist aufgrund der Hydroxygruppen (intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen) eine deutlich schlechtere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf, was eine Charakterisierung dieser Zwischenstufe erschwert und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt. Zum Schluss wurde der Polyalkohol durch Friedel-Crafts-artige Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ "verleitet", wobei der Angriff auf die Fluoreneinheit, aufgrund des positiven induktiven Effekts (+I-

Effekt) und des geringeren sterischen Anspruchs, vorwiegend in der zur Methylenbrücke *para*-ständigen Position (3-Position) erfolgen sollte. Das Leiterpolymer **PEDPPFL-Me** konnte nach Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan, Chloroform) in einer Ausbeute von 11 % (Chloroform-Fraktion) isoliert werden und zeigte nach der "Verleiterung" einen Farbwechsel von lila nach grün.

Zum Nachweis der vollständigen "Verleiterung" der Polymere sowie deren ausführlicher Charakterisierung wurden das Leiterpolymer **PEDPPFL-Me** sowie die Precursorpolymere NMR- und IR-spektroskopisch analysiert. In Abbildung 35 werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des offenkettigen Polyketons **PEDPPF-C(O)** und des Leiterpolymers **PEDPPFL-Me** gezeigt.

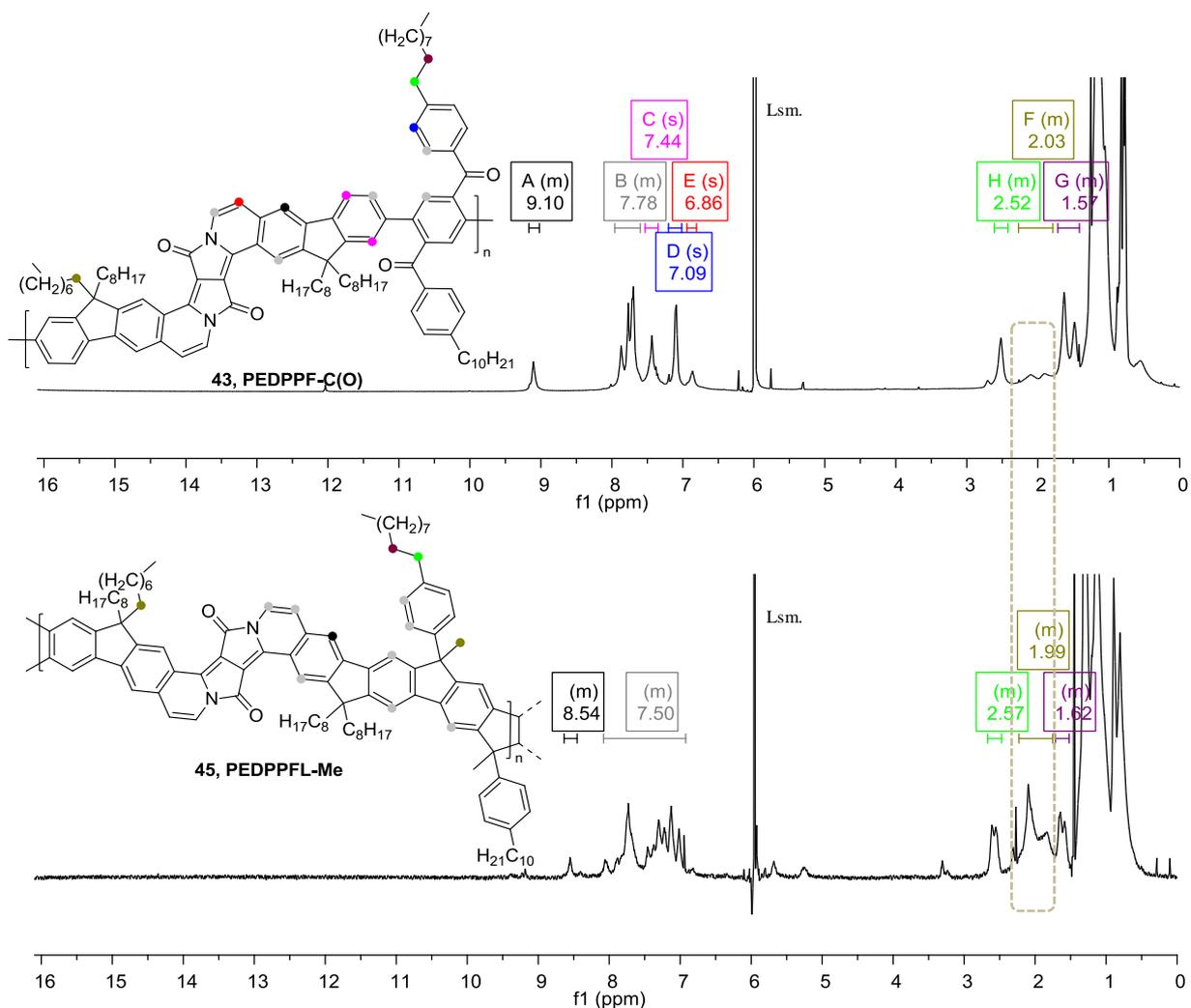


Abbildung 35 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **PEDPPF-C(O)** (oben) und **PEDPPFL-Me** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PEDPPF-C(O)** ist im aromatischen Bereich das stark tieffeldverschobene Signal des in α -Position zur Vinylenbrücke befindlichen Fluorenwasserstoffs (Abb. 35: oben, schwarz) bei einer chemischen Verschiebung von 9,17 –

9,02 ppm zu beobachten, während die anderen aromatischen Signale weiter im Hochfeld bei einer chemischen Verschiebung von 7,93 – 6,82 ppm auftauchen. Im aliphatischen Bereich können neben den tieffeldverschobenen Signalen der Protonen der zum Aromaten α - und β -ständigen Methylengruppen ($\delta = 2,61 - 2,42$ ppm, grün; bzw. 1,72 – 1,41 ppm, violett) der Decylseitenketten des Ketonbausteins, die typischen Signale der Protonen der Methyl- und Methylengruppen beobachtet werden. Hinzu kommt ein schwaches Signal der Protonen der zum Brückenkopf (9-Position des Fluorens) α -ständigen Methylengruppen im Bereich von 2,25 - 1,75 ppm (gold). Bei der “Verleiterung“ zum **PEDPPFL-Me** kommt es, bedingt durch die Planarisierung des Systems, zu einem Anstieg der intermolekularen π - π -Wechselwirkungen.⁷⁶ Dies führt, wie aus Abbildung 35 (unten) ersichtlich, zu einer Verbreiterung der Signale der Protonen in räumlicher Nähe zum Polymerrückgrat. Des Weiteren wird durch die “Verleiterung“ das Signal des Protons in α -Position zur Vinylenbrücke leicht hochfeldverschoben (**PEDPPFL-Me**: $\delta = 8,64 - 8,45$ ppm; Abb. 35: unten, schwarz), während die anderen aromatischen Protonen als unstrukturiertes Multiplett (grau) bei einer chemischen Verschiebung von 8,12 – 6,88 ppm beobachtet werden können. Im aliphatischen Bereich lässt sich die erfolgreiche “Verleiterung“ deutlich durch das Erscheinen des Signals der, an den neu entstandenen Brückenköpfen befindlichen, Methylprotonen ($\delta = 2,23 - 1,75$ ppm, gold) verifizieren. Diese Beobachtung deckt sich mit den für literaturbekannte Leiterpolymere, gefundenen Signalen (**MeLPPP**: $\delta = 1,93$ ppm).⁷⁵

Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann auch IR-Spektroskopie Aufschluss über den Erfolg der “Verleiterung“ liefern, da sowohl **PEDPPF-C(O)** (Ketoschwingungsbande) als auch **PEDPPF-Me(OH)** (Hydroxyschwingungsbande) über charakteristische Schwingungsbanden verfügen. Abbildung 36 zeigt hierzu vergleichend die normierten IR-Spektren der offenkettigen Precursopolymere **PEDPPF-C(O)** und **PEDPPF-Me(OH)** sowie des Leiterpolymers **PEDPPFL-Me**.

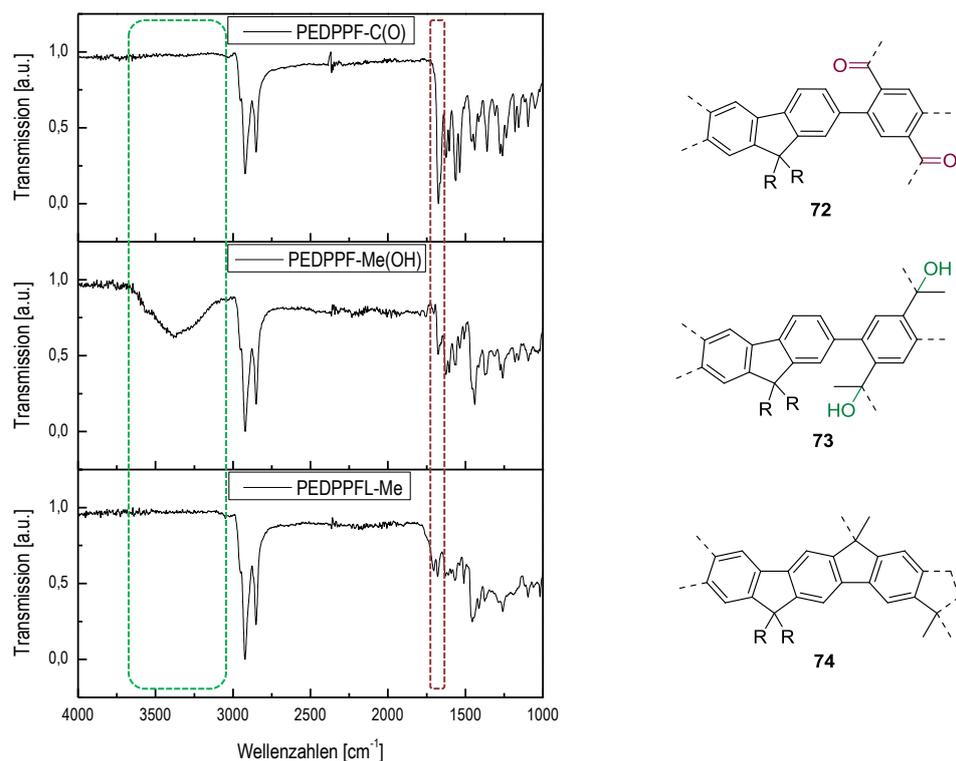


Abbildung 36 Vergleich der normierten IR-Spektren von **PEDPPF-C(O)** (oben), des mit MeLi reduzierten **PEDPPF-Me(OH)** (mittig) und des durch Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ "verleiterten" **PEDPPFL-Me** (unten); sowie Ausschnitte aus deren Strukturen (rechts)

Durch das rotbraune Kästchen wird die Abnahme der Carbonyl-Schwingungsbande bei ca. 1660 cm^{-1} hervorgehoben. Im Vergleich zu anderen Leiterpolymeren (MeLPPP) kommt es bei der Reduktion des **PEDPPF-C(O)** mit MeLi nicht zu einem vollständigen Verschwinden der Bande, da die Amidfunktionalitäten der EDPPF-Bausteine im Polymerrückgrat verbleiben und deren Carbonylschwingungsbanden von der Umsetzung nicht beeinflusst werden. Allerdings weist das IR-Spektrum nach der polymeranalogen Umsetzung zu **PEDPPF-Me(OH)** eine starke, breite Hydroxy-Schwingungsbande bei ca. 3300 cm^{-1} auf, die auf eine erfolgreiche Reduktion der Ketogruppen hindeutet. Nach der abschließenden Anellierung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, unter Umsetzung der Hydroxyfunktionalitäten, verschwindet diese und deutet somit auf eine vollständige Überführung in das korrespondierende Leiterpolymer hin.

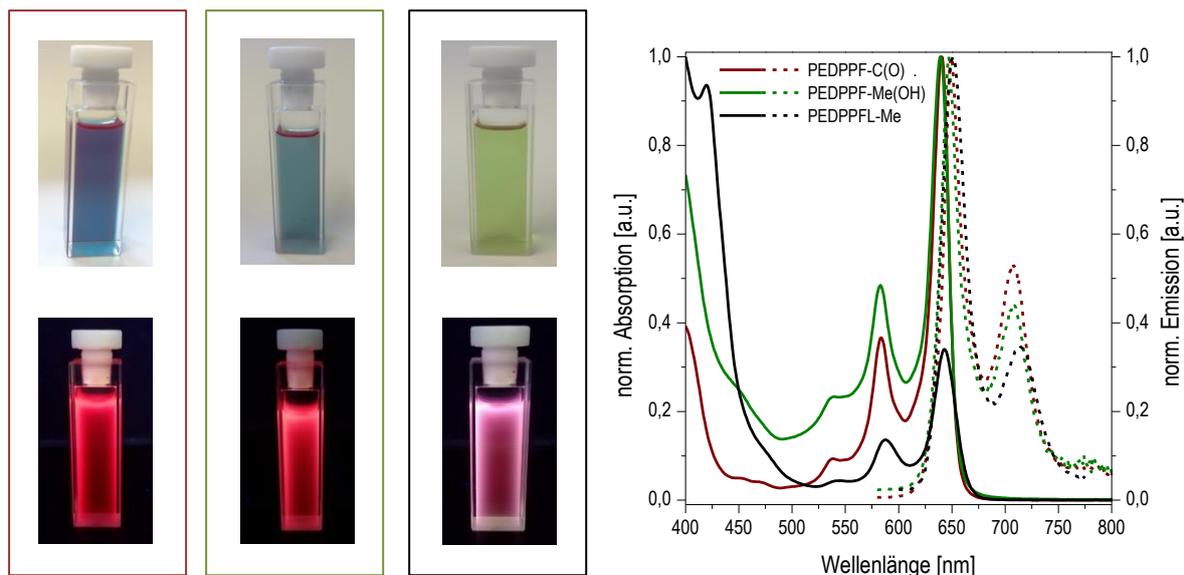


Abbildung 37 Fotografien der Polymere in Lösung (Chloroform) bei Tageslicht (links, oben) und bei Anregung (365 nm, links, unten); normierte UV/Vis-Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von **PEDPPF-C(O)** (rotbraun), **PEDPPF-Me(OH)** (grün) und **PEDPPFL-Me** (schwarz) in Lösung (Chloroform, rechts)

Bei Betrachtung der optischen Spektren der Polymere (Abb. 37: rechts) fällt auf, dass das Absorptionsmaximum des offenkettigen Precursorpolymers **PEDPPF-C(O)** ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 639 \text{ nm}$) im Vergleich zum Monomer **EDPPF** ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 630 \text{ nm}$) nur um 9 nm bathochrom verschoben ist. Dies deutet, ähnlich wie bei den EDPPF-basierten DA-Copolymeren (vgl. dazu Abb. 33, Kap. 1.3.3), auf eine eingeschränkte Konjugation entlang des Polymerrückgrats hin. Durch die Reduktion mit MeLi kommt es nur zu marginalen Änderungen der optischen Spektren. Hierbei deutet besonders der Erhalt der Bandenform an, dass die DPP-Chromophore vollständig erhalten bleiben und somit keine MeLi-Addition an die Amidcarbonyle der EDPPF-Bausteine stattfindet. Das Absorptionsmaximum von **PEDPPF-Me(OH)** kann bei gleicher Wellenlänge wie das des Polyketonprecursorpolymers beobachtet werden, lediglich im höher energetischen Bereich unterhalb von 500 nm ist ein Intensitätsanstieg zu verzeichnen. Überraschender Weise führt auch die “Verleiterung“ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu keiner signifikanten Änderung der optischen Spektren. Das Absorptionsmaximum von **PEDPPFL-Me** ($\lambda_{\text{max. Abs.}} = 642 \text{ nm}$) weist erneut nur eine leichte Rotverschiebung ($\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$) im Vergleich zum Precursorpolymer, bei gleichzeitigem Intensitätsanstieg der höher energetischen Bande, auf. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Betrachtung der Emissionsspektren, während die Maxima der Precursorpolymere und des Leiterpolymers nahezu unverändert bei etwa 650 nm liegen, kommt es im Zuge der “Verleiterung“ lediglich zu einer Abnahme der Intensität der zu höheren Wellenlängen hin verschobenen Schulter (0-1 Übergang).

Somit scheint nicht allein die Verdrillung der aromatischen Bausteine für die optischen Eigenschaften der EDPPF-Copolymere verantwortlich zu sein, da diese im Falle des “verleiteten“ **PEDPPFL-Me** durch die rigide, planare Struktur auf ein Minimum reduziert wird. Viel mehr deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass sich die Konjugation in den Polymeren lokal auf die einzelnen EDPPF-Bausteine beschränkt, bzw. die Fluoreneinheiten eine konjugative Interaktion der EDPPF-Bausteine nur sehr beschränkt ermöglichen.

1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Nach der erfolgreichen Synthese der EDPPT-Bausteine 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (**EDPPT_{HD}**) und 2,9-Dibrom-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (**EDPPT_{D0}**) konnten erstmals die korrespondierenden, alternierenden EDPPT-basierten DA-Copolymere (Abb. 38) hergestellt werden.

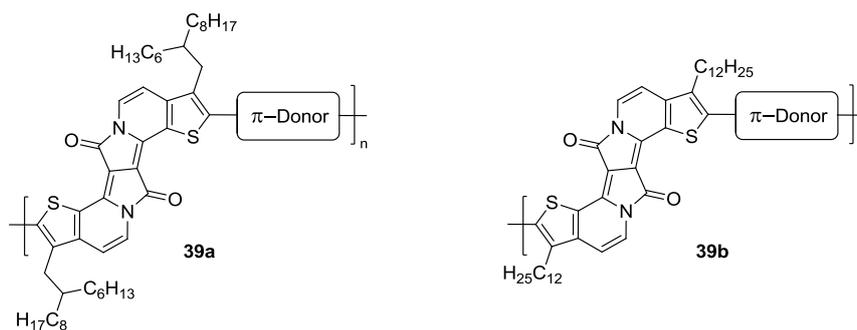


Abbildung 38 Allgemeine Struktur der alternierenden **EDPPT_{HD}**- und **EDPPT_{D0}**-basierten DA-Copolymere

Durch Polykondensation mit Thiophen-basierten Donor-Bausteinen gelang die Synthese sechs neuartiger DA-Copolymere auf **EDPPT_{HD}**-Basis, die zahlenmittlere Molekulargewichte bis zu 23,3 kDa (**PEDPPT_{HD}-BDT**) aufwiesen. Da die Polykondensation von **EDPPT_{HD}** mit DTP- und CPDT-Bausteinen lediglich in der Ausbildung oligomerer Ketten resultierte, wurden darüber hinaus drei weitere, **EDPPT_{D0}**-basierte Copolymere synthetisiert, die durch lineare Dodecylseitenketten an den terminalen Thiopheneinheiten der EDPPT-Bausteine über einen geringeren sterischen Anspruch verfügen. Dadurch konnten besonders für **PEDPPT_{D0}-DTP** ($M_n = 7,6$ kDa) und **PEDPPT_{D0}-CPDT** ($M_n = 12,6$ kDa) deutlich höhere Molekulargewichte als bei den **PEDPPT_{HD}**-basierten, äquivalenten Copolymeren generiert werden.

Spektroskopische Untersuchungen (UV/Vis, PL) der EDPPT-Copolymere zeigten, dass alle Copolymere über breite Absorptions- und Emissionsbanden mit Ausdehnung in den NIR-Bereich verfügen. Darüber hinaus weisen alle Copolymere optische Bandlücken von unter 2 eV auf und können somit in die Kategorie der Polymere mit kleiner Bandlücke eingeordnet werden. Die Kombination dieser Eigenschaften macht EDPPT-Copolymere zu vielversprechenden Kandidaten für einen Einsatz als Donormaterialien in der aktiven Schicht von OPV-Bauelementen. Bei zusätzlicher Betrachtung des Aggregationsverhaltens, selbst in stark verdünnten Lösungen, bieten sich vor allem **PEDPPT_{HD}-T** sowie **PEDPPT_{HD}-2T** für einen Einsatz in OPV-Applikationen an, was auch der Vergleich mit dem literaturbekannten, "klassischen" DPP-Copolymer **PDPP3T** (vgl. dazu Kap. 1.3.2) nahelegt.

Aufgrund der starken π - π -Wechselwirkungen der planaren EDPP-Einheiten zeigten besonders die Copolymere ohne löslichkeitsvermittelnde Reste am Donor-Baustein nur moderate Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Ein Ansatz für zukünftige Arbeiten könnte somit darin liegen, durch Implementierung zusätzlicher solubilisierender Reste am EDPPT-Baustein die Löslichkeit und somit auch die erzielbaren Molekulargewichte der korrespondierenden EDPPT-Copolymere zu erhöhen. Ein mögliches Synthesekonzept wurde dazu bereits von Grzybowski *et al.*²⁸ erarbeitet und kann auf die EDPPT-Derivate übertragen werden (Abb. 39).

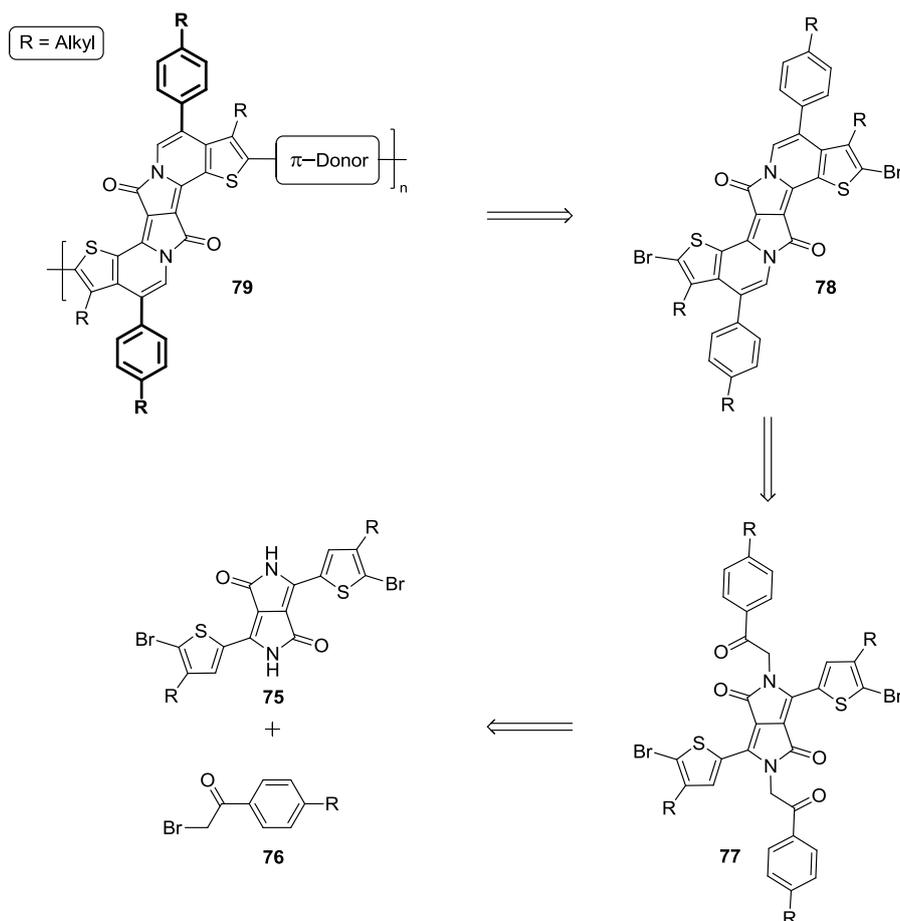


Abbildung 39 Retrosynthetische Überlegung zur Einbettung zusätzlicher solubilisierender Reste in EDPPF-Bausteine

Durch Austausch der terminalen Thiophen- gegen Fluoreneinheiten konnten aus dem literaturbekannten 6,17-Dibrom-8,8,19,19-tetraoctyl-8*H*,19*H*-fluoreno[3'',2':7',8']indolizino[2'1':3,4]-pyrrolo[2,1- α]indeno[1,2-*g*]isoquinolin-10,21-dion (**EDPPF**)²⁸ zwei EDPPF-basierte Copolymere dargestellt werden (Abb. 40).

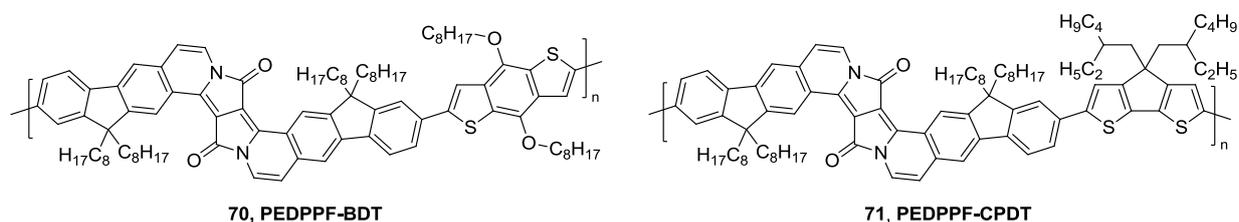


Abbildung 40 Struktur der EDPPF-Copolymere **PEDPPF-BDT** und **PEDPPF-CPDT**

Diese konnten mit hohen Molekulargewichten von $M_n = 23,4$ kDa (**PEDPPF-BDT**) bzw. 16,2 kDa (**PEDPPF-CPDT**) synthetisiert werden und zeigten starke Unterschiede ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu den EDPPF-Copolymeren. Die Absorptions- und Emissionsspektren zeigen im Vergleich zum Monomer **EDPPF** nur geringe

bathochrome Verschiebungen und weisen trotz der Einführung zusätzlicher Rotationsachsen in die Polymerkette scharfe Absorptionskanten mit gut aufgelösten, vibronischen Seitenbanden auf. Bedingt durch den deutlich schwächer ausgeprägten DA-Charakter fallen auch die optischen Bandlücken der EDPPF-Copolymere (**PEDPPF-BDT**: 2,08 eV; bzw. **PEDPPF-CPDT**: 2,06 eV) deutlich größer aus als die der EDPPF-Copolymere.

Da dieses Verhalten durch eine Verdrillung der aromatischen Einheiten entlang der Konjugationsachse erklärt werden kann, wurde abschließend untersucht, ob sich dieses Verhalten nach Einbettung der EDPPF-Derivate in ein rigides Leiterpolymergerüst ändert. Hierzu wurde der Mehrstufenansatz nach Scherf und Müllen genutzt,⁷⁴ bei dem **EDPPF** zunächst in einer Polykondensation nach Suzuki mit einem diborylierten Diketonbaustein zum offenkettigen Diketonprecursorpolymer **PEDPPF-C(O)** umgesetzt wurde. Das Precursorpolymer konnte in hohen Ausbeuten (>90 %) mit einem Molekulargewicht von $M_n = 16,7$ kDa erhalten werden und wurde anschließend zum korrespondierenden Polyalkohol reduziert sowie durch Lewis-saure Cyclisierung in die "verleiterte" Form überführt (Abb. 41).

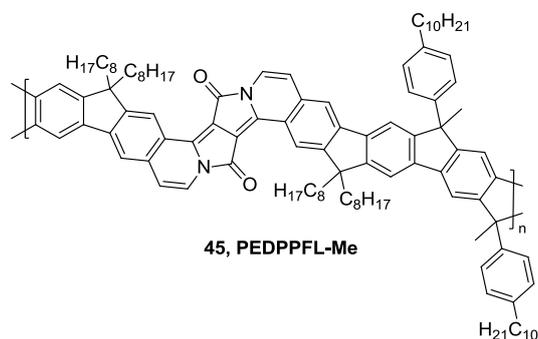


Abbildung 41 Struktur des Leiterpolymers **PEDPPFL-Me**

Die Vollständigkeit der "Verleiterung" des **PEDPPFL-Me** wurde spektroskopisch (NMR, IR, UV/Vis, PL) nachgewiesen, allerdings zeigten die optischen Spektren nur geringfügige, mit der Planarisierung des Systems einhergehende Änderungen. Sowohl das Polyketon **PEDPPF-C(O)**, der Polyalkohol **PEDPPF-Me(OH)** als auch das Leiterpolymer **PEDPPFL-Me**, zeigen sehr ähnliche optische Spektren. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich von **PEDPPF-C(O)** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 639$ nm) zu **PEDPPFL-Me** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 642$ nm) lediglich um 3 nm hin zu höheren Wellenlängen. Dies deutet darauf hin, dass die geringen bathochromen Verschiebungen der optischen Banden der EDPPF-Copolymere (im Vergleich zu **EDPPF**) nicht durch eine orthogonale Ausrichtung einzelner Bausteine entlang der eingeführten Einfachbindungen bedingt sind, da **PEDPPFL-Me** aufgrund des Einbaus in ein Leiterpolymer

planarisiert ist. Vielmehr scheint die Konjugation auf die EDPPF-Einheit beschränkt bzw. in der EDPPF-Einheit lokalisiert zu sein, so dass sich der Einbau in die konjugierten Polymere nur marginal auf die resultierenden optischen bzw. elektronischen Eigenschaften auswirkt. Dabei zeigt der vollständige Erhalt der Bandenform an, dass die Integrität der DPP-Einheiten auch bei der polymeranalogen Reduktion mit MeLi erhalten bleibt, d.h. die amidischen Carbonylgruppen nicht reduziert werden.

2 Diketopyrrolonaphtheridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

2.1 Einleitung

2.1.1 Die Bedeutung kreuzkonjugierter Chromophore in der Farbstoffchemie

Bei Betrachtung der im vorangegangenen Kapitel ausführlich thematisierten und diskutierten DPP- und EDPP-Derivate fällt auf, dass sich viele der speziellen optischen wie elektronischen Eigenschaften auf den Einfluss des kreuzkonjugierten DPP-Chromophors herunterbrechen lassen.^{77,78} Der Begriff der Kreuzkonjugation ist einer der am häufigsten diskutierten Sachverhalte der Farbstoffchemie und beschreibt definitionsgemäß Systeme aus mindestens drei ungesättigten Gruppen, von denen zwei in Konjugation zu einer weiteren ungesättigten Gruppe, aber nicht in direkter Konjugation zueinander stehen („a system possessing three unsaturated groups, two of which, although conjugated to a third unsaturated center, are not conjugated to each other“).^{79–81} Abbildung 42 zeigt einige, strukturell einfache Elektronensysteme dieser Stoffklasse, die in Kreuzkonjugation stehenden Doppelbindungen sind zur Verdeutlichung rot hervorgehoben.

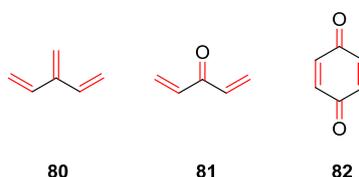


Abbildung 42 Beispiele einfacher, kreuzkonjugierter Moleküle

Das einfachste kreuzkonjugierte Molekül stellt gemäß der zuvor genannten Definition 3-Methylen-1,4-pentadien ((**80**) Abb. 42: links) dar,⁸² bei dem die äußeren Doppelbindungen jeweils nur in Konjugation zur mittleren stehen. Des Weiteren können auch einzelne oder mehrere dieser Doppelbindungen zu Heteroatomen wie Sauerstoff oder Stickstoff (Carbonyle oder Imine) geknüpft sein,⁸³ wie beispielsweise in 1,4-Pentadien-3-on ((**81**) Abb. 42: mittig) oder 1,4-Benzochinon ((**82**) Abb. 42: rechts).⁸⁴ Speziell in Kombination mit Heteroatomen führt Kreuzkonjugation häufig zu einer deutlichen Verstärkung der Farbeigenschaften der jeweiligen Moleküle,⁸⁵ was sich anhand der Chromophore einiger der kommerziell erfolgreichsten Farbstoffen wie bspw. DPP, Indigo oder *trans*-Chinacridon verdeutlichen lässt (Abb. 43).^{2,86,87}

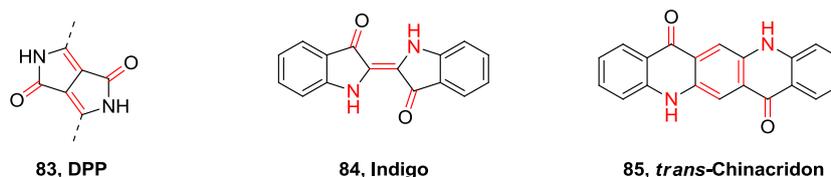


Abbildung 43 Beispiele einiger Farbstoffe auf Basis gekreuzkonjugierter Chromophore

Alle drei zuvor genannten Pigmente verfügen über ein heterocyclisches Grundgerüst, mit je zwei gekreuzkonjugierten Carbonyl- bzw. Amidfunktionalitäten (Abb. 43: rot hervorgehoben), zeichnen sich durch hohe Photo-, Thermo- und Chemostabilität aus und besitzen eine hohe Farbreinheit.⁸⁸ Aufgrund des stark-elektronenziehenden Charakters der Amidfunktionalitäten konnten gekreuzkonjugierte Amid-Derivate des Weiteren als Akzeptor-Bausteine für die Synthese von alternierenden DA-Copolymeren genutzt werden, mit einem breiten potentiellen Anwendungsbereich in der organischen Optoelektronik (vgl. dazu Kap. 1.1.3).⁸⁹⁻⁹¹ Zwei Beispiele für den Einsatz von derivatisierten, gekreuzkonjugierten Amid-BAusteinen als Akzeptor-Bausteine von DA-Copolymeren sind in Abbildung 44 gezeigt.

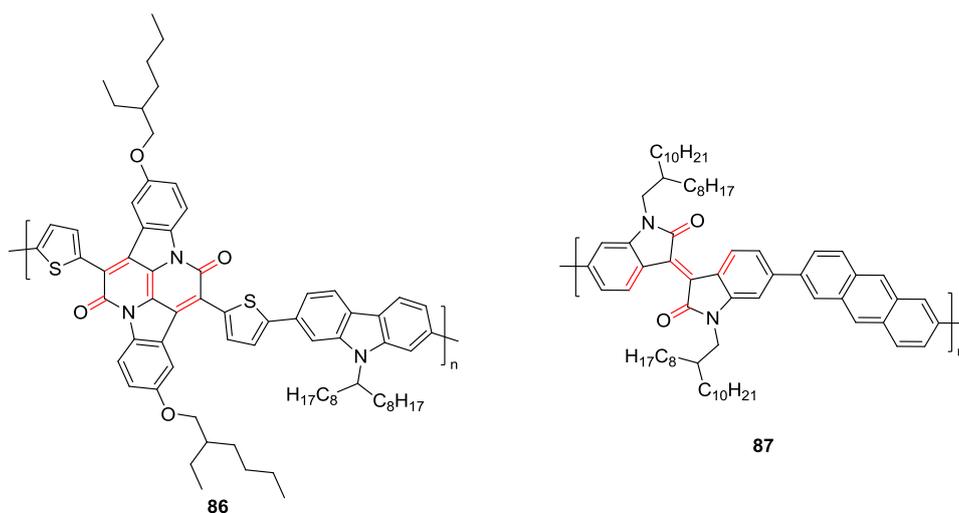


Abbildung 44 DA-Copolymere mit Indigo-basierten Akzeptor-Bausteinen

So synthetisierten He *et al.*⁹² durch Polykondensation eines Thiophen-erweiterten, BAI-basierten (*bay-annulated indigo*, (BAI)) Akzeptor-Bausteins mit einem diborylierten Carbazol-Derivat DA-Copolymer **86**, das erfolgreich in elektrochromen Anwendungen (Spannungs-induzierter Farbwechsel des Copolymers) getestet werden konnte. Sonar *et al.*⁹³ hingegen setzten das Isoindigo-basierte Copolymer **87** für die Herstellung der aktiven Halbleiterschicht von OFETs ein. Diese und zahlreiche weitere Beispiele belegen, dass die Synthese neuartiger, gekreuzkonjugierter Amid-Bausteine und deren Einbau in DA-

Copolymere, vor allem vor dem Hintergrund der bisher limitierten Anzahl potenter Akzeptor-Bausteine, von hohem wissenschaftlichen Interesse sind.⁹⁴

2.1.2 DPND: ein neuartiges heterocyclisches, kreuzkonjugiertes Chromophor

Im Jahr 2016 zeigte die Arbeitsgruppe um Gryko, dass ein strukturell relativ simples Chromophor, basierend auf zwei verbrückten Pyrroleinheiten, zu diesem Zeitpunkt noch nicht (literatur)bekannt war. Hierbei handelte es sich um Dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (**DPND**), einen neuartigen Chromophor, bei dem die elektronenreichen Pyrroleinheiten in Kreuzkonjugation zu den elektronenarmen Carboxylfunktionalitäten (intramolekulares “push-pull“-System) stehen (Abb. 45).

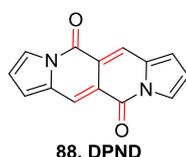


Abbildung 45 Struktur des DPND

Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit zum DPP, zu dem es ein 6-Ring-Analogon darstellt und des planaren, konjugierten Rückgrats vermuteten Gryko und Mitarbeiter breite Anwendungsmöglichkeiten in Farbstoffchemie und Optoelektronik und erarbeiteten eine Synthesestrategie zur Herstellung dieses neuartigen Chromophors.⁹⁵ Hierzu wurde das vorab aus 2,5-Dimethoxyfuran und Succinamid gewonnene 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (**89**) unter Vilsmeier-Hack Bedingungen mit DMF und Phosphoroxychlorid umgesetzt und lieferte erstmals **DPND** in einer Ausbeute von 8 % (Abb. 46).

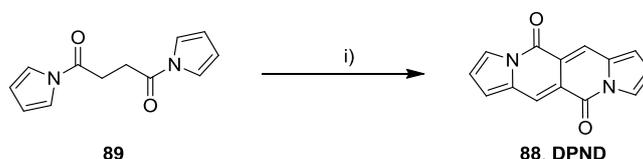


Abbildung 46 Synthese von DPND unter Vilsmeier-Hack Bedingungen
i) DMF, POCl₃, DCM, 40 °C, 2 h

DPND ist ein tiefroter Feststoff ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 499 \text{ nm}$), der in Lösung (Chloroform) über starke Fluoreszenz im gelben Spektralbereich ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 523 \text{ nm}$) verfügt. Allerdings konnten die niedrigen Ausbeuten (8 %) auch durch Optimierung der Vilsmeier-Hack Bedingungen nicht erhöht werden. Daher wechselte man von der Formylierung hin zu einer Acylierung, da somit nicht nur höhere Ausbeuten sondern auch die Synthese von 6,12-disubstituierten DPND-Derivaten realisiert werden konnten.^{95,96} Hierzu wird 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion mit

2. Diketopyrrolonaphtheridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

einem Überschuss TFA, Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) sowie einem Carbonsäure-Derivat umgesetzt und liefert, je nach Auswahl der Carbonsäure, die korrespondierenden DPND-Derivate in Ausbeuten von bis 29 %. Die so generierten 6,12-dialkylierten DPND-Derivate weisen darüber hinaus deutliche bessere Löslichkeitseigenschaften auf und lassen sich unter milden Bedingungen (NBS, Raumtemperatur) selektiv in den α -Positionen der Pyrroleinheiten bromieren (Abb 47).⁹⁵

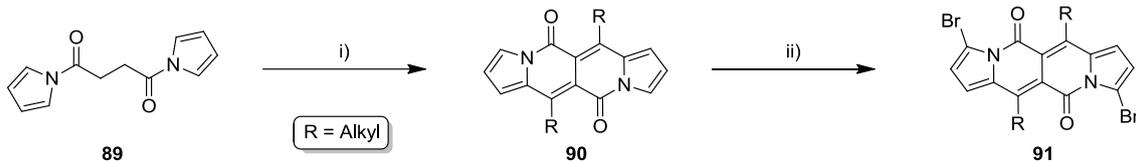


Abbildung 47 Synthese dibromierter 6,12-dialkylierter DPND-Derivate
 i) R-COOH, TFA, TFAA, Dichlormethan, von 0 °C auf RT, 3 h; ii) NBS, Chloroform, 0 °C auf RT, 16 h

Die dibromierten DPND-Derivate können anschließend als Ausgangspunkt für eine Reihe potentieller Derivatisierungen, bpsw. durch Umsetzung mit verschiedenen elektronenreichen oder -armen Bausteinen mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen, dienen, mit deren Hilfe sich die optischen und optoelektronischen Eigenschaften der korrespondierenden Farbstoffe steuern lassen. Sadowski *et al.*⁹⁷ setzten 3,9-Dibrom-6,12-heptyl-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (**DPND_{Hep}-Br**) dazu in Sonogashira-Kupplungen mit einer Serie *para*-substituierter Phenylacetylen-Derivate mit elektronisch unterschiedlichen Substituenten (elektronenreiche sowie elektronenarme Aromaten) um (Abb. 48).

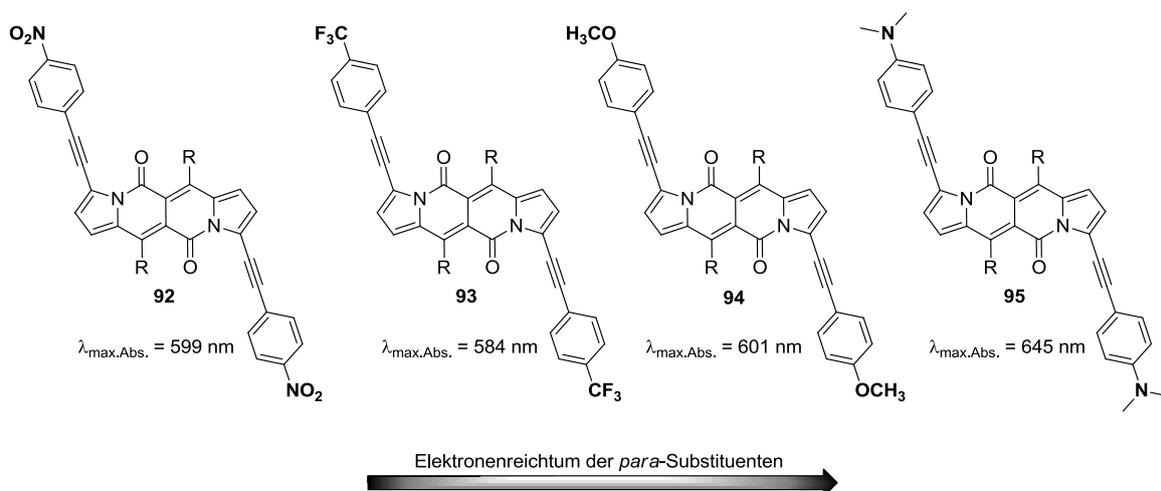


Abbildung 48 Von Sadowski *et al.* synthetisierte DAD- und ADA-Typ DPND-Derivate und deren Absorptionsmaxima in Lösung (DCM)

Interessanterweise führt sowohl die Umsetzung mit elektronenarmen (*p*-NO₂ (**92**), *p*-CF₃ (**93**)) als auch mit elektronenreichen Aromaten (*p*-OCH₃ (**94**), *p*-N(CH₃)₂ (**95**)) zu einer deutlichen Verschiebung der optischen Banden hin zu niedrigeren Energien. Das Absorptionsmaximum des mit dem elektronenarmen *p*-Nitrophenylacetylen-Rest funktionalisierten DPND-Derivats **92** weist mit einer Wellenlänge von 599 nm bereits 100 nm Rotverschiebung im Vergleich zum unfunktionalisierten **DPND** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 499 \text{ nm}$) auf. Ersetzt man die Nitrogruppen durch elektronenreiche Dimethylaminfunktionalitäten (**95**, Abb. 48: rechts) lässt sich eine weitere bathochrome Verschiebung des Maximums zu 645 nm erzielen. Die stark rotverschobenen, optischen Banden aller funktionalisierten DPND-Derivate verdeutlichen, dass es sich beim DPND um ein ambipolares Chromophor handelt, das sich sowohl als Akzeptor in Donor-Akzeptor-Donor (DAD) wie auch als Donor in Akzeptor-Donor-Akzeptor (ADA) Farbstoffen einsetzen lässt.⁹⁷ Allerdings scheint der Akzeptor-Charakter des DPND-Bausteins stärker ausgeprägt, da sich die stärkste Rotverschiebung der optischen Spektren in Kombination mit dem elektronenreichen *p*-Dimethylaminophenylacetylen-Rest (DAD-Typ) einstellt.⁹⁸

Aufgrund der kurzen Zeitspanne seit der Entdeckung des **DPND** sind bis dato nur wenige DPND-Derivate sowie mögliche Anwendungsgebiete dieser bekannt. Die zuvor beschriebenen Derivate zeigen neben den vielversprechenden optischen Eigenschaften auch hohe Zwei-Photonenabsorptionswerte, was sie, ähnlich wie die EDPP-Derivate, zu potentiellen Kandidaten für biooptische Anwendungen macht.^{97,98} Analog dazu verhält es sich derzeit mit möglichen Anwendungen im Bereich der Optoelektronik, denn trotz der großen strukturellen Ähnlichkeiten zum DPP und des dokumentierten elektronenarmen Charakters wurde DPND noch nicht als Baustein für die Synthese von DA-Copolymeren genutzt, obwohl besonders die Synthese und Implementierung neuartiger Akzeptor-Bausteine (vgl. Kap. 1.1.3) einen vielversprechenden Forschungsbereich darstellt.⁹⁴

2.2 Motivation und Strategie

Im zweiten Teil der Arbeit sollten die von Gryko und Mitarbeitern entwickelten DPND-Derivate erstmals auf einen Einsatz, vornehmlich als Akzeptor-Bausteine, in DA-Copolymeren hin untersucht werden. Die Motivation dazu leitet sich neben der starken strukturellen Ähnlichkeit zum DPP (Abb. 49: rot hervorgehoben) vor allem auch aus den interessanten optischen Eigenschaften der vorab vorgestellten, funktionalisierten DPND-Derivate (vgl. dazu Kap. 2.1.2) ab.

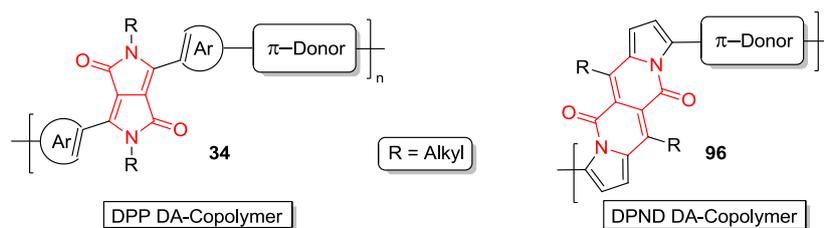


Abbildung 49 Schematische Darstellung DPP- sowie DPND-basierter alternierender DA-Copolymerer

Daher sollte der von Gryko und Mitarbeitern entwickelte DPND-Baustein 3,9-Dibrom-6,12-undecyl-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (**DPND_U-Br**), gemäß des literaturbekannten Synthesekonzepts hergestellt und anschließend mit Hilfe Palladium-katalysierter Kreuzkupplung nach Stille mit verschiedenen Thiophen-basierten Donor-Comonomeren polykondensiert werden.⁹⁵ Abbildung 50 stellt das hierzu erarbeitete Synthesekonzept retrosynthetisch dar.

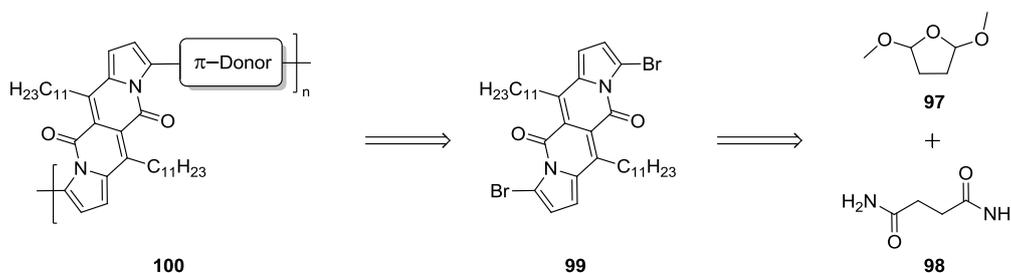


Abbildung 50 Retrosynthetische Überlegungen zur Einbettung von DPND in alternierende DA-Copolymerer

Die so generierten neuartigen DPND-Copolymerer sollten anschließend auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden, um mögliche Einsatzgebiete im Bereich der organischen Optoelektronik zu eruieren. Da hierfür besonders die Copolymerer ohne solubilisierende Reste am Donor-Baustein (Thiophen oder Bithiophen, vgl. dazu Kap. 1.3.2) von Interesse sind, diese aber aufgrund der nur moderaten Löslichkeit von **DPND_U** mit seinen linearen Undecylseitenketten in ihren Molekulargewichten limitiert sind, sollte zusätzlich ein Syntheseanatz zur Herstellung von DPND-Derivaten mit verzweigten Seitenketten (Abb. 51) erarbeitet werden.

2. Diketopyrrolonaphtheridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

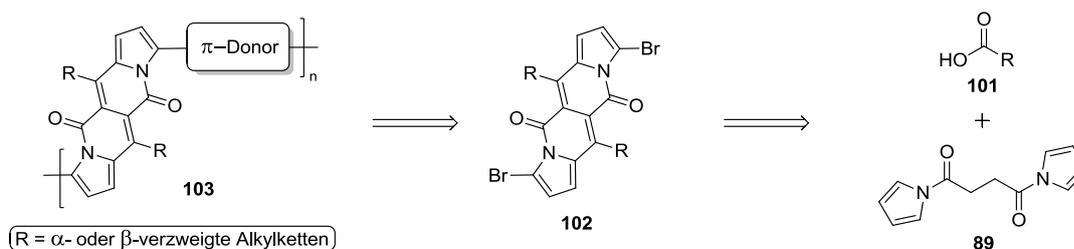


Abbildung 51 Retrosynthetischer Ansatz zur Herstellung von Copolymeren mit verzweigten Alkylseitenketten am DPND-Baustein

Zur Realisierung dieses Synthesekonzepts sollten Carbonsäurederivate mit Verzweigung in α - oder β -Position zur Säurefunktionalität hergestellt werden und anschließend analog zu **DPND_U-Br** in dibromierte DPND-Bausteine mit verzweigten Seitenketten überführt werden. Da die Synthese von DPND-Copolymeren mit in α -Position verzweigten Alkylseitenketten am DPND-Baustein durch geringe Ausbeuten der jeweiligen DPND-Bausteine erschwert wurde, lag der Fokus verstärkt auf der Implementierung der DPND-Bausteine mit in β -Position verzweigten Alkylseitenketten. Hierzu sollten die neuartigen Monomere 6,12-Bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (**DPND_{EH}**) und 6,12-Bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (**DPND_{OD}**) hergestellt und anschließend in Polykondensationsreaktionen nach Stille mit distannylierten Thiophen- und Bithiophen-Comonomeren umgesetzt werden. Die resultierenden Copolymere sollen auf ihre physikochemischen, optischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht und die Ergebnisse vergleichend mit denen der Copolymere auf **DPND_U**-Basis analysiert werden.

Darüber hinaus sollte der von Gryko beschriebene, ambipolare Charakter des DPND und damit dessen Eignung als Donor-Baustein in DA-Copolymeren überprüft werden.⁹⁵

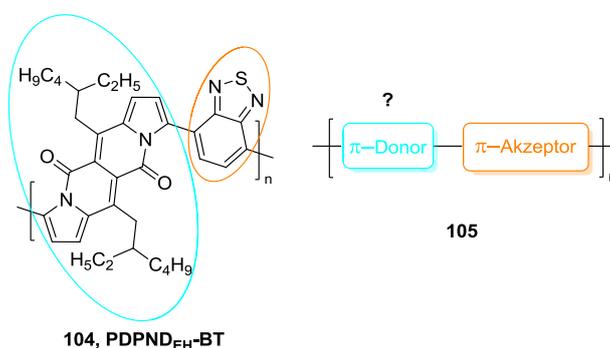


Abbildung 52 Überprüfung des Donor-Charakters der DPND-Bausteine durch Copolymerisation mit dem Akzeptor-Baustein BT

Hierzu wurde **DPND_{EH}** mit elektronenarmen 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**BT-BPin**) polykondensiert, um anhand der Lage der optischen

Banden und der elektronischen Niveaus Rückschlüsse auf die Donor-Stärke von DPND treffen zu können.

Abschließend sollten die DPND-Bausteine in Analogie zu Studien von Tan *et al.*⁹⁹ zur Synthese konjugierter Polyelektrolyte (*conjugated polyelectrolytes*, (CPEs)) genutzt werden, da die Synthesesequenz des DPND-Bausteins eine Implementierung halogenfunktionalisierter Seitenketten und somit deren polymeranaloge Umsetzung zu ionischen Gruppen möglich macht. Tan *et al.* konnten in ihrer Studie zeigen, dass die Positionierung kationischer Seitengruppen in DPP-Fluoren-Copolymeren (am DPP-Baustein; am Fluoren-Baustein; oder an beiden) einen maßgeblichen Einfluss auf deren elektronische Eigenschaften und somit auch auf deren Leistungsfähigkeit als Material für Kathodenzwischenschichten in OPV-Bauelementen aufweist. Da bisher noch keine ionischen DPND-Derivate dokumentiert sind, stellte sich die Frage, ob sich DPND-Copolymere mit ω -halogenfunktionalisierten Seitenketten in die korrespondierenden Polyelektrolyte überführen lassen und Kandidaten für potentielle Anwendungen darstellen.

Dazu wurde zunächst ein Synthesekonzept zur Herstellung des DPND-Bausteins 3,9-Dibrom-6,12-bis(10-bromdecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (**DPND_{DBr-Br}**) mit ω -bromfunktionalisierten Decylseitenketten erarbeitet. Dieser sollte im Anschluss mit verschiedenen Fluoren-Bausteinen umgesetzt werden, um drei neuartige Polyelektrolyte, die sich hinsichtlich der Positionierung der ionischen Gruppen unterscheiden (Abb. 53), zu generieren.

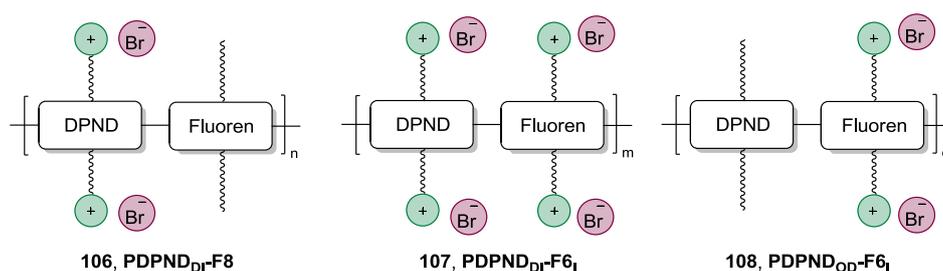


Abbildung 53 Übersicht der DPND-basierten Polyelektrolyten

Zum Schluss sollte die erfolgreiche Synthese der Polyelektrolyte spektroskopisch (NMR, IR, UV/Vis, PL) bestätigt und deren Eigenschaften im Vergleich zu den DPP-basierten Polyelektrolyten von Tan bewertet werden.

2.3 Diskussion und Ergebnisse

2.3.1 Synthese von DPND-Copolymeren mit linearen Undecyl-Seitenketten

Der Synthesepfad zur Herstellung von 3,9-Dibrom-6,12-diundecyl-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (**DPND_U-Br**) nach Grzybowski *et al.*,⁹⁵ ausgehend von Succinamid, ist in Abbildung 54 dargestellt.

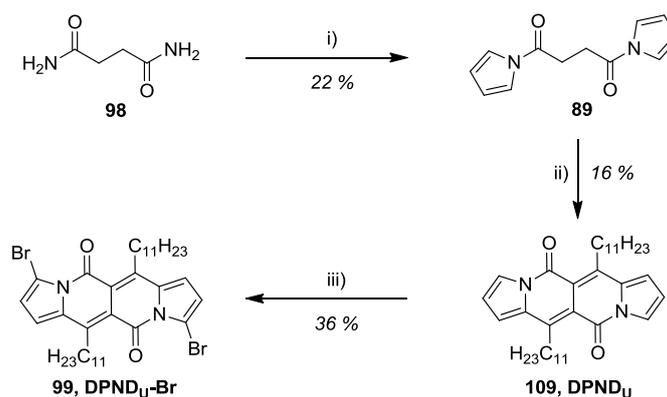


Abbildung 54 Synthesepfad zur Herstellung von **DPND_U-Br**

i) 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, Toluol, 110 °C, 2 h; ii) Dodecansäure, TFA, TFAA, Dichlormethan, 0 °C auf RT, 3 h; iii) NBS, Chloroform, 0 °C auf RT, 16 h

Im ersten Schritt der Synthesefolge wurde Succinamid mit 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran (**97**) in Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in einer Dean-Stark-Apparatur kondensiert. Durch den Einsatz des Wasserabscheiders wurden die entstehenden Kondensationsnebenprodukte aus der Reaktionslösung entfernt und das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben. Das entstandene 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (**89**) diente als Ausgangsmaterial aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten DPND-Derivate und konnte in Ausbeuten von bis zu 22 % isoliert werden. Die moderaten Ausbeuten sind in erster Linie durch die Bildung polymerer Nebenprodukte bedingt (Autopolymerisation des Succinamids), und konnten weder durch Variation der Reaktionsbedingungen noch durch Wechsel der Edukte (Pyrrol und Bernsteinsäuredichlorid) gesteigert werden. Die anschließende Acylierung von **89** mit Laurinsäure in Gegenwart eines Überschusses TFA sowie TFAA in Dichlormethan bei Raumtemperatur resultierte in der Ausbildung des DPND-Derivats **DPND_U**. Die Bildung des kreuzkonjugierten Amids konnte anhand der starken Rotfärbung der Lösung beobachtet werden. Zusätzlich können im ¹H-NMR-Spektrum die drei typischen Dubletts von Dublett der aromatischen Protonen des Pyrrols bei chemischen Verschiebungen von 7,86, 6,90 und 6,57 ppm beobachtet werden.⁹⁷ Die abschließende

Bromierung von **DPND_U** mit NBS lieferte den dibromierten Monomer-Baustein **DPND_U-Br** in Ausbeuten von bis zu 36 %. Die für Bromierungen mit NBS nur geringen Ausbeuten sind der hohen Reaktivität der γ -Position des Pyrrols geschuldet. Zur selektiven Bromierung der α -Position des Pyrrols wurde daher frisch umkristallisiertes NBS verwendet, das aufgrund des deutlich geringeren Bromwasserstoffanteils weniger reaktiv ist und den Anteil an 3- bzw. 4-fach bromierten Nebenprodukten drastisch reduziert.¹⁰⁰ Erneut kann der Erfolg der Substitution ¹H-NMR-spektroskopisch, durch den Wegfall des stark tieffeldverschobenen Signals ($\delta = 7,86$ ppm) des in α -Position befindlichen Pyrrolprotons, nachgewiesen werden. Darüber hinaus spalten die Signale der beiden aromatischen Protonen ($\delta = 6,83$ bzw. 6,61 ppm) nach der Umsetzung erwartungsgemäß in Dubletts auf.

Das leuchtend rote **DPND_U-Br** konnte im Anschluss als Akzeptor-Baustein bei der Synthese neuartiger, alternierender DA-Copolymere eingesetzt werden. Die Synthese der DA-Copolymere mit linearer Undecylseitenkette am DPND-Baustein ist in Abbildung 55 dargestellt.

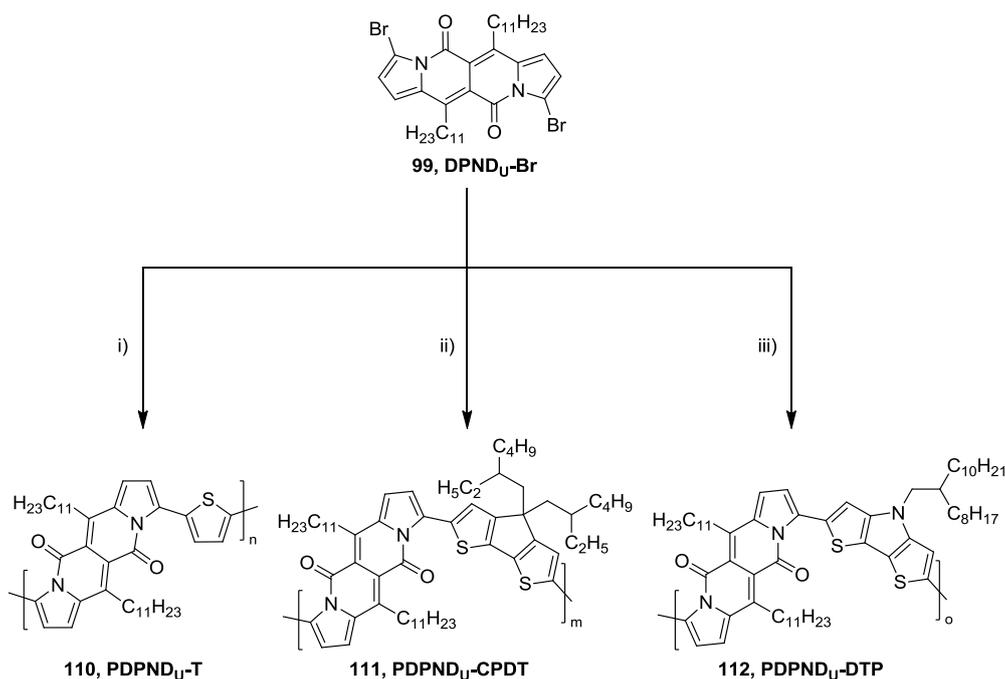


Abbildung 55 Synthese der DPND_U-basierten DA-Copolymere
 i) 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen, Pd(PPh₃)₄, Chlorbenzol, 145 °C, 72 h; ii) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen, Pd(PPh₃)₄, Chlorbenzol, 145 °C, 72 h; iii) 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4-(2-octyldodecyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol, Pd(PPh₃)₄, Chlorbenzol, 145 °C, 72 h

DPND_U-Br wurde analog zu den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen EDPP-Derivaten (vgl. dazu, Abb. 24, Kap. 1.3.2) in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen nach Stille mit distannylierten Donor-Comonomeren (T, CPDT und DTP) polykondensiert. Hierbei

zeigten die Copolymere, die über solubilisierende Reste an den Donor-Bausteinen verfügen (**PDPND_U-CPDT** und **PDPND_U-DTP**), mit $M_n = 10,2$ bzw $7,1$ kDa (Tab. 5) deutlich höhere Molekulargewichte als **PDPND_U-T** ($M_n = 4$ kDa) ohne zusätzliche Alkylreste an der Donor-Einheit. Darüber hinaus konnten die hochmolekularen Fraktionen der erstgenannten Copolymere bereits in der Hexan-Fraktion der Soxhlet-Extraktion erhalten werden, was darauf hindeutet, dass die Löslichkeit der Copolymere nicht den limitierenden Faktor bei deren Polykondensation darstellt. **PDPND_U-T** hingegen verhält sich konträr dazu, ein Großteil des Copolymers fiel während der Reaktion in Form eines unlöslichen Pulvers aus. Das aus der Chloroform-Fraktion der Soxhlet-Extraktion isolierte Copolymer zeigte eine nur schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Es scheint somit, dass die Undecylseitenketten des DPND_U-Bausteins keine ausreichende Löslichkeit generieren, um **PDPND_U-T** Copolymere mit hohen Molekulargewichten zu synthetisieren.

Tabelle 5 Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der DPND_U-basierten Copolymere

Polymer	Fraktion	M_n [Da]	M_w [Da]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [%]
PDPND_U-T	Chloroform	4.000	4.500	1,12	6	30
PDPND_U-CPDT	Hexan	10.200	15.400	1,51	11	54
PDPND_U-DTP	Hexan	7.100	12.700	1,78	7	28

Bei der Betrachtung der optischen Eigenschaften der DPND-Copolymere in Lösung (Chloroform) ist zu beobachten, dass die Copolymere im Vergleich zum **DPND_U-Br** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 523$ nm) deutlich bathochrom verschobene Absorptionsmaxima aufweisen. Dies deutet auf die Ausbildung ausgeprägter Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den DPND- und den jeweiligen Donor-Bausteinen hin. Vergleicht man die Absorptionsmaxima der Copolymere untereinander zeigt sich erwartungsgemäß, dass mit Erhöhung der Donorstärke (von T über CPDT bis hin zu DTP) die Maxima der korrespondierenden Copolymere stärker rotverschoben sind (Abb. 56).⁵¹ Während das Absorptionsmaximum von **PDPND_U-T** bei 706 nm zu beobachten ist, liegt das Maximum von **PDPND_U-CPDT** bereits um 91 nm bathochrom verschoben bei 797 nm. Das Copolymer mit dem stärksten Donor **PDPND_U-DTP** zeigt ein Absorptionsmaximum bei 825 nm mit einer Schulter bei 930 nm und reicht mit Absorptionsbanden bis 1100 nm weit in den NIR-Bereich. Zusätzlich zeichnen sich alle Copolymere durch ein weiteres lokales Maximum im energetisch höher liegenden Bereich (300 – 400 nm) aus.

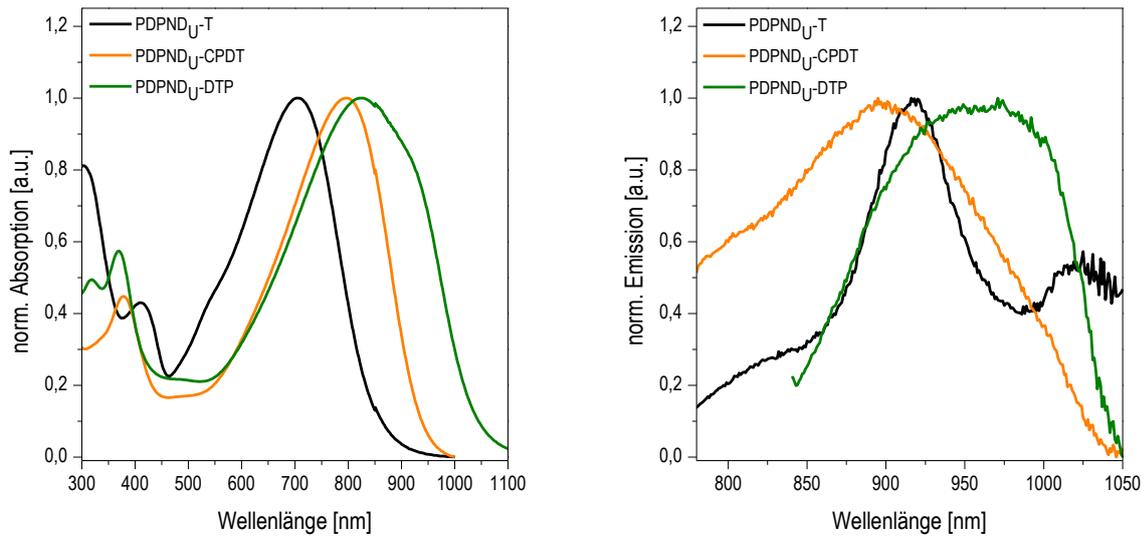


Abbildung 56 Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- (links) und Emissionspektren (rechts) von **PDPND_U-T** (schwarz), **PDPND_U-CPDT** (orange) und **PDPND_U-DTP** (grün) in Lösung (Chloroform)

Auch die Emissionsmaxima der DPND-Copolymere in Lösung (Chloroform) liegen im NIR-Bereich, allerdings zeigen diese nicht die zuvor diskutierte Reihung gemäß der Donorstärke der verwendeten Comonomere. Für **PDPND_U-CPDT** lässt sich das am stärksten hypsochrom auftretende Emissionsmaximum bei 898 nm beobachten. Überraschender Weise liegt das Emissionsmaximum von **PDPND_U-T** trotz des vergleichsweise schwächeren Donors zu niedrigeren Energien hin verschoben bei 918 nm, was möglicherweise durch Aggregationseffekte bedingt sein könnte. **PDPND_U-DTP** hingegen weist erneut das am stärksten bathochrom verschobene Spektrum mit einem Emissionsmaximum bei 968 nm auf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einsatz von DPND-Bausteinen in der Synthese von DA-Copolymeren in vielversprechenden, optischen Eigenschaften resultiert. Alle Copolymere weisen breite Absorptions- und Emissionsbanden mit Ausdehnung bis weit in den NIR-Bereich auf und liegen damit im Bereich aktueller Hocheffizienzmaterialien (bspw. DPP-Copolymere) für OPV-Anwendungen.¹⁰

Auch die elektronischen Eigenschaften der DPND-Copolymere unterstützen die These einer möglichen Eignung als Donor-Materialien in der aktiven Schicht von OPV-Bauelementen. Alle Copolymere zeichnen sich durch sehr kleine optische Bandlücken im Bereich von 1,55 eV (**PDPND_U-CPDT**) bis hin zu 1,37 eV (**PDPND_U-DTP**) aus (Tab. 6) und liegen damit sogar noch unter den Werten der im vorherigen Kapitel vorgestellten EDPPT-Copolymere (vgl. dazu Abb. 31, Kap. 1.3.2).

2. Diketopyrrolonaphtheridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

Table 6 Optische und elektronische Eigenschaften der DPND_U-Copolymere

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{b}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}^{\text{c}}$ [nm]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$E_{\text{g}}^{\text{opt.}}$ [eV]
PDPND _U -T	706	791	918 (700)	-4,89	-3,40	1,49
PDPND _U -CPDT	797	823	898 (700)	-4,97	-3,42	1,55
PDPND _U -DTP	825	908	968 (750)	-4,98	-3,61	1,37

^aUV/Vis-Absorptionsmaxima der DPND_U-Copolymere in Lösung (Chloroform); ^bUV/Vis-Absorptionsmaxima der DPND_U-Copolymere im Feststoff (Polymerfilm auf Quarzglas); ^cEmissionsmaxima der DPND_U-Copolymere in Lösung (Chloroform), die jeweiligen Anregungswellenlängen sind in Klammern angegeben

Die HOMO- und LUMO-Niveaus der DPND-Copolymere divergieren nur geringfügig (Tab. 6), **PDPND_U-DTP** verfügt mit -4,98 (HOMO) und -3,61 eV (LUMO) über die am niedrigsten liegenden Energieniveaus, während die Energieniveaus des **PDPND_U-T** mit -4,89 (HOMO) bzw. -3,40 eV etwas höher liegen.

Allgemein betrachtet resultierte die Einbettung des DPND_U-Bausteins in alternierende DA-Systeme in neuartigen Copolymeren mit vielversprechenden optoelektronischen Eigenschaften und einer möglichen Eignung als Donor-Komponente in OPV-Devices. Allerdings zeigte besonders **PDPND_U-T**, dass die Undecylseitenketten des DPND_U-Bausteins keine ausreichende Löslichkeit generieren, um bei der Polykondensation mit Donor-Bausteinen ohne zusätzliche solubilisierende Reste hohe Molekulargewichte zu erzielen. Daher wurde im Folgenden untersucht, ob eine Implementierung sterisch anspruchsvollerer, verzweigter Seitenketten in den DPND-Baustein realisierbar ist und zu einem Anstieg der Molekulargewichte bei der Polykondensation mit Donor-Bausteinen ohne zusätzliche solubilisierende Reste führt.

2.3.2 Synthese von Copolymeren mit verzweigter Seitenkette am DPND-Baustein

Zur Einführung verzweigter Alkylseitenketten in den DPND-Baustein wurde erneut der von Grzybowski *et al.* entwickelte Syntheseansatz genutzt (Abb. 57),⁹⁵ allerdings wurde die zuvor genutzte Laurinsäure durch die in 2-Position verzweigte, kommerziell erhältliche 2-Ethylhexansäure ersetzt.

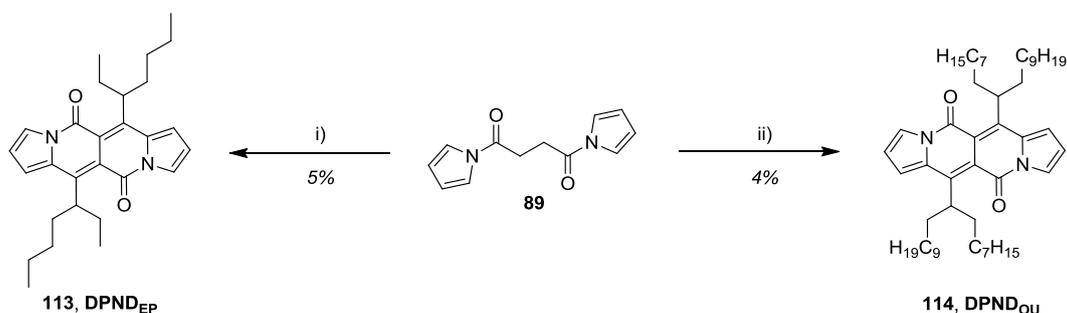


Abbildung 57 Synthese von DPND-Derivaten mit α -verzweigter Alkylseitenkette

i) 2-Ethylhexansäure, TFA, TFAA, Dichlormethan, 0 °C auf RT, 3 h; ii) 2-Octyldodecansäure, TFA, TFAA, Dichlormethan, 0 °C auf RT, 3 h;

Jedoch zeigte sich, dass aus dem Wechsel zu einer verzweigten Alkylkette ein deutlicher Ausbeuterückgang des korrespondierenden 6,12-Bis(1-ethylpentyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dions (**DPND_{EP}**) resultierte. Konnte **DPND_U** noch in Ausbeuten von bis zu 16 % isoliert werden, gelang die Synthese von **DPND_{EP}** nur in Ausbeuten von bis zu 5 % und somit nicht in ausreichenden Mengen zur anschließenden Bromierung und Polykondensation. Da bisherige Studien der DPND-Synthese zeigten, dass sich die Ausbeuten mit steigender Kettenlänge der zu implementierenden Seitenketten erhöhen, wurde untersucht, ob sich die Ausbeuten durch den Wechsel zu 2-Octyldodecansäure verbessern lassen. Dazu wurde vorab 2-Octyldodecansäure durch Oxidation von 2-Octyldodecanol in Gegenwart von Periodsäure und dem sog. Corey-Reagenz Pyridiniumchlorochromat (PCC) hergestellt (vgl. dazu Kap. 4.9.2) und nachfolgend unter den gleichen Bedingungen wie zur Synthese der übrigen DPND-Derivate umgesetzt.¹⁰¹ Doch auch der Einsatz von 2-Octyldodecansäure führte zu keinem signifikanten Anstieg der Ausbeuten des korrespondierenden 6,12-Bis(1-octylundecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dions (**DPND_{OU}**), das in Ausbeuten von nur etwa 4 % erhalten wurde. Da sowohl **DPND_{EP}** als auch **DPND_{OU}** nicht in ausreichenden Mengen für einen Einsatz in Polymerbildungsreaktionen generiert werden konnte, stellte sich die Frage, wodurch die schlechten Ausbeuten der DPND-Derivate mit verzweigten Alkylketten bedingt sind.

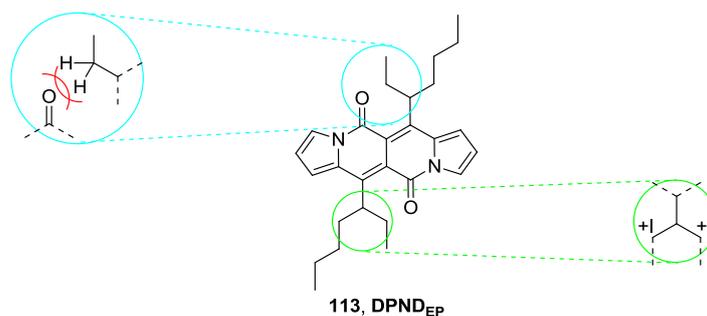


Abbildung 58 Sterische und elektronische Einflüsse bei der Synthese von DPND-Derivaten mit α -verzweigten Alkylseitenketten

Am Beispiel von DPND_{EP} (Abb. 58) soll erörtert werden, welche Einflussfaktoren die Bildung des DPND-Chromophors inhibieren bzw. erschweren können. Der Einbau des Säurekohlenstoffs der 2-verzweigten Carbonsäurederivate in den Cyclus hat zur Folge, dass sich die Verzweigung der Alkylseitenkette in α -Position zum DPND-Chromophor befindet. Daraus resultiert eine hohe sterische Spannung (Abb. 58: links, blauer Kreis) zwischen den Wasserstoffatomen der β -Kohlenstoffe und dem Sauerstoff der Carboxylfunktionalitäten, was eine Bildung des DPND-Chromophors behindern könnte. Der zweite, und wahrscheinlich gewichtigere, Aspekt ist die höhere Elektronendichte des Carboxylkohlenstoffatoms der 2-verzweigten Carbonsäurederivate (im Vergleich zu linearen Seitenketten), die durch die positiven induktiven Effekte der beiden in β -Position befindlichen Methylengruppen erzeugt wird. Bereits 2004 beobachteten Song *et al.*⁹⁶ bei der Formylierung von Pyrrolen mit Carbonsäurederivaten einen deutlichen Ausbeuterückgang mit steigender Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff.

Ein Lösungsansatz dieses Problems bot sich in dem Versuch der Synthese und Einbettung in 3-Position verzweigter Carbonsäuren in den DPND-Baustein (Abb. 59). Durch den erhöhten Abstand der Verzweigung vom Carbonylkohlenstoff der jeweiligen Carbonsäure und somit auch vom korrespondierenden aromatischen Kerns des Chromophors, sollten sowohl der sterische Anspruch als auch die Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff limitiert und höhere Ausbeuten bei der DPND-Synthese erreicht werden können. Abbildung 59 liefert einen Überblick über die hierfür eingesetzte Synthesestrategie.

2. Diketopyrrolonaphteridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

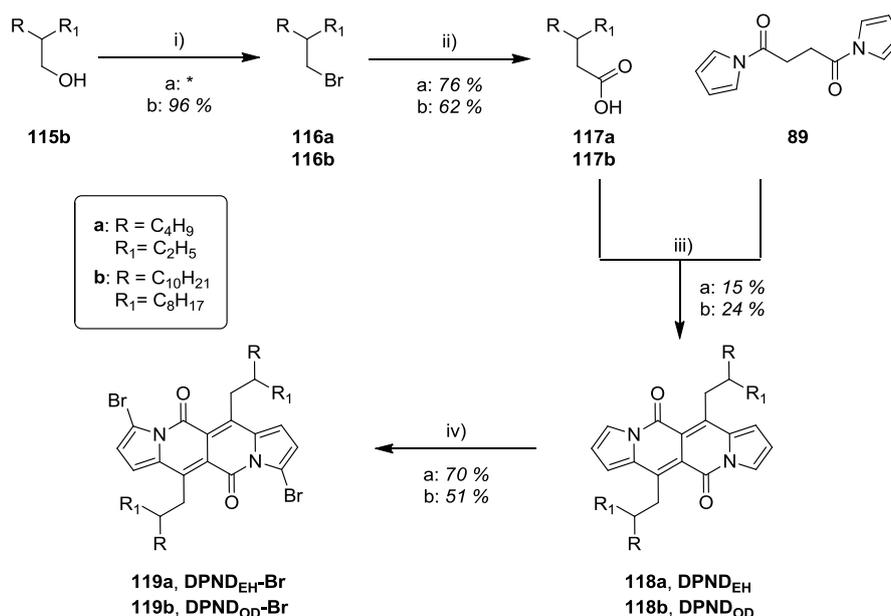


Abbildung 59 Synthesepfad zur Herstellung bromierter DPND-Derivate mit β -verzweigter Seitenkette
 i) Br₂, PPh₃, DCM, 0 °C auf RT, 16 h; ii) zunächst: Mg, THF, 85 °C, 3 h, dann: CO₂, 0 °C auf RT, 2 h; iii) TFA, TFAA, Dichlormethan, 0 °C auf RT, 3 h; iv) NBS, Chloroform, 0 °C auf RT, 16 h; *Produkt kommerziell erhältlich

Erneut wurden, in Analogie zu **DPND_{EP}** und **DPND_{OU}**, zwei verschiedene Alkyle, die sich hinsichtlich ihrer Kettenlänge deutlich unterscheiden, ausgewählt, um den Einfluss der Seitenketten auf die Ausbeuten der korrespondierenden DPND-Derivate und die Löslichkeit der Copolymere zu untersuchen. Im ersten Schritt wurde daher Octyldodecanol (**115b**) in einer Appel-artigen Reaktion in Anlehnung an Wang *et al.*¹⁰² mit Triphenylphosphin und elementarem Brom nahezu quantitativ (96 %) zu 1-Bromoctyldodecan (**116b**) umgesetzt. Da das zweite verwendete Alkyl, 1-Bromethylhexyl (**116a**), kommerziell erhältlich ist, konnten die verzweigten Bromalkane anschließend durch Carboxylierung der entsprechenden Grignard-Reagenzien mit Kohlendioxid in die 3-verzweigten Carbonsäuren überführt werden. Hierzu wurden die Bromalkane auf Magnesium gegeben, um sie in einer exothermen Grignard-Reaktion in die korrespondierenden Organometallverbindungen zu überführen.¹⁰³ Nach Abschluss der Bildung der Intermediate wurden diese mit CO₂ in Ausbeuten von 76 bzw. 62 % in die entsprechenden, um ein Kohlenstoffatom elongierten Carbonsäuren **117a** und **117b** überführt.¹⁰⁴ Die erfolgreiche Umsetzung konnte neben der Entstehung des charakteristischen, stark tieffeldverschobenen Signals des Säureprotons bei einer chemischen Verschiebung von 11,85 ppm (**117a**) im ¹H-NMR-Spektrum, durch den Anstieg der Signalanzahl im ¹³C{H}-NMR-Spektrum von 8 auf 9 (**117a**) bzw. 20 auf 21 (**117b**) nachgewiesen werden. Die nachfolgende Umsetzung zum jeweiligen DPND-Derivat und deren abschließende Bromierung erfolgten analog zu der Synthese von **DPND_{U-Br}** (vgl. dazu Abb. 54, Kap. 2.3.1). Tatsächlich konnten durch die Verschiebung des Verzweigungspunktes

der verzweigten Alkylseitenketten um ein Kohlenstoffatom die Ausbeuten der entsprechenden DPND-Derivate drastisch erhöht werden. 6,12-Bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (**DPND_{EH}**), das strukturell aus **117a** hervorgeht konnte mit 15 % in einer etwa dreimal so hohen Ausbeute wie **DPND_{EP}** isoliert werden. Noch gravierender war der Ausbeuteanstieg für die Synthese des aus **117b** gewonnenen 6,12-Bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dions (**DPND_{OD}**), das mit einer Ausbeute von 24 % im Vergleich zum **DPND_{OU}** in sechsfacher Menge erhalten wurde. Nach abschließender Bromierung mit NBS, die die bromierten DPND-Derivate **DPND_{EH}-Br** und **DPND_{OD}-Br** in guten Ausbeuten von 70 bzw. 51 % lieferte wurden, diese mit elektronenreichen Donor-Bausteinen in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen nach Stille polykondensiert (vgl. dazu Abb. 55, Kap. 2.3.1).

Da durch die Einbringung verzweigter Seitenketten in den DPND-Baustein vor allem die Molekulargewichte der Copolymere ohne löslichkeitsvermittelnde Reste am Donormolekül erhöht werden sollten, wurden **DPND_{EH}-Br** und **DPND_{OD}-Br** mit distannylierten Thiophen- und Bithiophen-Bausteinen umgesetzt. Die daraus resultierenden, alternierenden DA-Copolymere sind in Abbildung 60 dargestellt.

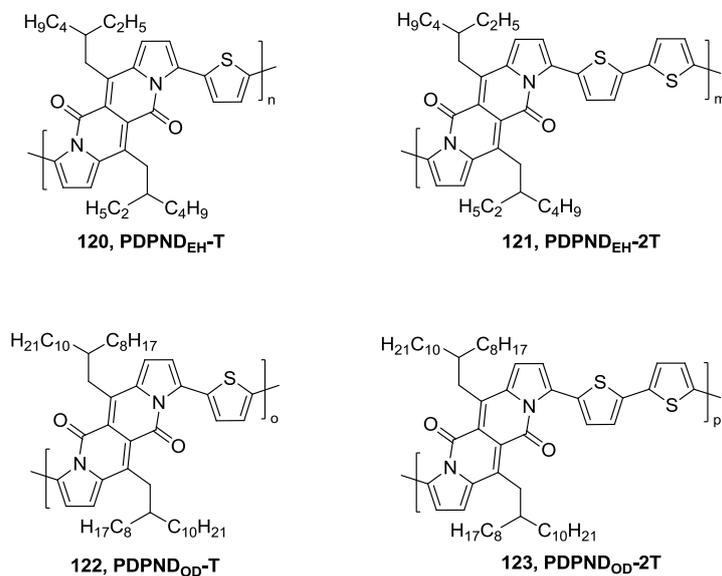


Abbildung 60 Strukturen der DA-Copolymere mit verzweigter Seitenkette am DPND

Durch den Wechsel zu verzweigten Alkylseitenketten am DPND-Baustein konnten die Molekulargewichte der korrespondierenden Thiophen-basierten Copolymere **PDPND_{EH}-T** ($M_n = 6,0$ kDa) und **PDPND_{OD}-T** ($M_n = 15,6$ kDa) im Vergleich zu **PDPND_U-T** ($M_n = 4,0$ kDa) deutlich gesteigert werden (Tab. 7). Während **PDPND_U-T** durchschnittlich nur etwa 6 Wiederholungseinheiten aufwies und somit definitionsgemäß eher in die Klasse

2. Diketopyrrolonaphteridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

der DA-Oligomere einzuordnen wäre, konnte für **PDPND_{OD}-T** (ca. 18 Wiederholungseinheiten) eine etwa dreimal so hohe, durchschnittliche Kettenlänge ermittelt werden.

Tabelle 7 Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der Copolymere mit verzweigten Seitenketten am DPND sowie von PDPND_U-T

Polymer	Fraktion	M _n [Da]	M _w [Da]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [%]
PDPND_U-T	Chloroform	4.000	4.500	1,12	6	30
PDPND_{EH}-T	Chloroform	6.000	9.700	1,61	11	39
PDPND_{EH}-2T	Chloroform	3.000	3.700	1,23	5	4
PDPND_{OD}-T	Chloroform	15.600	19.900	1,27	18	19
PDPND_{OD}-2T	Chloroform	8.000	11.000	1,36	8	21

Darüber hinaus gelang die Synthese zweier Copolymere mit Bithiophen als Donor-Baustein. Während **PDPND_{EH}-2T** lediglich in einer Ausbeute von 4 % und einem Molekulargewicht von Mn = 3,0 kDa isoliert werden konnte, führten die Octyldeodecylseitenketten im **PDPND_{OD}-2T** zu einer Erhöhung des Molekulargewichts auf Mn = 8,0 kDa bei gleichzeitigem deutlichen Ausbeuteanstieg (21 %). Somit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass sich die Molekulargewichte der DPND-T bzw. der DPND-2T Copolymere durch Implementierung verzweigter Seitenketten am Akzeptor-Baustein steigern lassen.

Diese Copolymere zeigen darüber hinaus erwartungsgemäß optische Eigenschaften mit bathochrom verschobenen Absorptions- und Emissionsbanden, die mit der Elongation des π -konjugierten Systems aufgrund des höheren Polymerisationsgrads einhergehen. Hierzu werden im Folgenden die beiden Copolymere jedes Typs (T oder 2T) betrachtet, die die jeweils höheren Molekulargewichte erzielten (Tab. 7). Beim Vergleich der Absorptionsspektren von **PDPND_{OD}-T** und **PDPND_U-T** in Lösung (Chloroform) fällt auf, dass das Maximum von **PDPND_{OD}-T** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 746 \text{ nm}$) um 40 nm bathochrom verschoben ist, da die effektive Konjugationslänge in **PDPND_U-T** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 706 \text{ nm}$) offensichtlich noch nicht erreicht wurde. Gleiches gilt auch für die Emissionsspektren, hier zeigt **PDPND_{OD}-T** ein Maximum bei 920 nm und somit ebenfalls eine leichte Verschiebung hin zu niedrigeren Energien. Im Vergleich dazu weist **PDPND_{OD}-2T** leicht hypsochrom verschobene optische Spektren mit Maxima bei 695 (Absorption) bzw. 815 nm (Emission) auf, was erneut durch die geringeren Molekulargewichte (im Vergleich zu **PDPND_{OD}-T**) begründet werden kann.

2. Diketopyrrolonaphteridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

Tabelle 8 Optische und elektronische Eigenschaften der Copolymere mit verzweigten Seitenketten am DPND

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^a$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^b$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}^c$ [nm]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$E_g^{\text{opt.}}$ [eV]
PDPND_{EH}-T	739	802	888 (650)	-5,09	-3,57	1,52
PDPND_{EH}-2T	682	741	796 (600)	-5,03	-3,44	1,59
PDPND_{OD}-T	746	868	920 (700)	-5,17	-3,70	1,47
PDPND_{OD}-2T	695	754	815 (660)	-5,19	-3,68	1,51

^aUV/Vis-Absorptionsmaxima der Copolymere in Lösung (Chloroform); ^bUV/Vis-Absorptionsmaxima der Copolymere im Feststoff (Polymerfilm auf Quarzglas); ^cEmissionsmaxima der Copolymere in Lösung (Chloroform), die jeweiligen Anregungswellenlängen sind in Klammern angegeben

2.3.3 Überprüfung des Akzeptor-Charakters des DPND

Da in vorangegangenen Arbeiten der ambipolare Charakter des DPND und die damit verbundenen Einsatzmöglichkeiten sowohl als Akzeptor in D-A-D Molekülen als auch als Donor in A-D-A Molekülen aufgezeigt wurde,⁹⁵ sollte untersucht werden ob DPND-Derivate geeignete Donor-Bausteine für die Synthese von DA-Copolymeren darstellen. Auch wenn die vorab vorgestellten Copolymere einen deutlichen Hinweis auf einen stärker ausgeprägten Akzeptor-Charakter geben, wurde **DPND_{EH}-Br** zur Überprüfung mit **BT-BPin**, einem stark elektronenarmen Akzeptor-Baustein, polykondensiert.

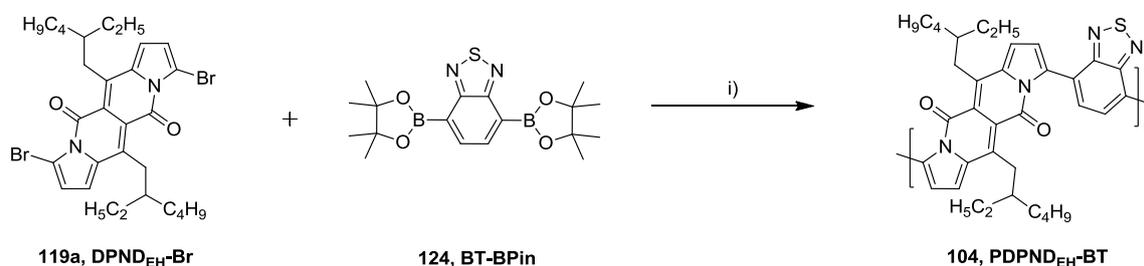


Abbildung 61 Synthese von **PDPND_{EH}-BT** mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung nach Suzuki
i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF, Wasser, 80 °C, 72 h

Die in Abbildung 61 dargestellte Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach Suzuki, mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und K₂CO₃ als Base lieferte das entsprechende Copolymer **PDPND_{EH}-BT** in moderater Ausbeute von 22 % mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $M_n = 4,2$ kDa. Da **PDPND_{EH}-BT** in Form eines violetten Feststoffs (Abb. 62: links) gewonnen wurde konnte, bereits ein erster Unterschied zu den vorab präsentierten Copolymeren (blaue Feststoffe), bei denen DPND den Akzeptor-Baustein darstellte, festgestellt werden und deutet in diesem Zusammenhang auf eine hypsochrome Verschiebung der optischen Spektren hin. Tatsächlich liegt das Absorptionsmaximum von **PDPND_{EH}-BT** in Lösung (Chloroform) mit 595 nm bspw. im

Vergleich zu **PDPND_{U-T}** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 706 \text{ nm}$) zu deutlich höheren Energien hin verschoben (Abb 62). Auch das Emissionsmaximum bei 715 nm ist im Vergleich zum Monomer **DPND_{EH-Br}** ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 551 \text{ nm}$) nicht so stark rotverschoben wie bei den übrigen Copolymeren (vgl. dazu Tab. 6, Kap. 2.3.1)

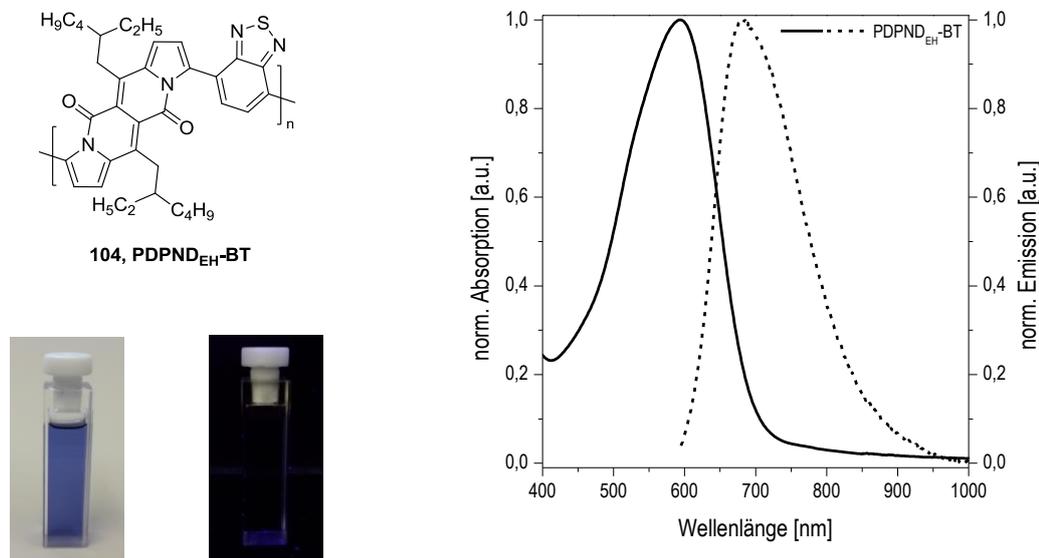


Abbildung 62 Fotografien von **PDPND_{EH-BT}** in Lösung (Chloroform) bei Tageslicht sowie bei Anregung (365 nm, links), normierte UV/Vis-Absorptions- (—) und Emissionsspektrum (---) von **PDPND_{EH-BT}** in Lösung (Chloroform, rechts)

Dementsprechend fällt auch die Bandlücke des **PDPND_{EH-BT}** mit 1,85 eV größer aus als bei den übrigen DPND-Copolymeren. All diese Indizien deuten darauf hin, dass trotz der Ambipolarität des DPND-Bausteins der Akzeptor-Charakter des DPND deutlich stärker ausgeprägt ist als dessen Donor-Charakter. Somit führte die Copolymerisation mit **BT-Bpin** zur Ausbildung eines Akzeptor-Akzeptor-Copolymers, dessen leichte bathochrome Verschiebung der optischen Eigenschaften im Vergleich zu **DPND_{EH-Br}** in erster Linie aus der Ausdehnung des konjugierten π -Systems und weniger aus dem Aufbau eines “push-pull“-Systems resultiert.

2.3.4 Konjugierte Polyelektrolyte auf DPND-Basis

Während für DPP-basierte Copolymere und eine Vielzahl weiterer, im Bereich der organischen Optoelektronik häufig genutzter, alternierender DA-Copolymere bereits Synthesepfade und Anwendungsmöglichkeiten im Bereich konjugierter Polyelektrolyte (CPEs) bestehen, sind diese für DPND-Derivate bisher unbekannt.^{105–107} Denn weder im Bereich der kleinen Moleküle, noch der makromolekularen Substanzen wurden DPND-

2. Diketopyrrolonaphtheridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

Derivate mit ionischen Seitengruppen synthetisiert, obwohl diese durch geringfügige Modifikationen des DPND Synthesepfads leicht zugänglich sein sollten. Um dies zu überprüfen, wurde zunächst ein Synthesekonzept zur Implementierung bromfunktionalisierter Seitenketten in den DPND-Baustein erarbeitet und anschließend dessen Polykondensation mit verschiedenen Fluorenderivaten und deren polymeranaloge Umsetzung in die korrespondierenden CPEs in Anlehnung an Tan *et al.* untersucht. Diese synthetisierten DPP-Fluoren-Copolymere (Abb. 63) mit unterschiedlicher Anzahl (zwei oder vier) und Positionierung (Seitenketten des DPP-, des Fluoren-Bausteins oder an beiden) quaternisierter Gruppen in den Seitenketten der Polymere und testeten sie erfolgreich als Kathodenzwischenschichten in OPV-Bauelementen. Abbildung 63 gibt einen Überblick über die Strukturen der von Tan *et al.* entwickelten konjugierten Polyelektrolyte.

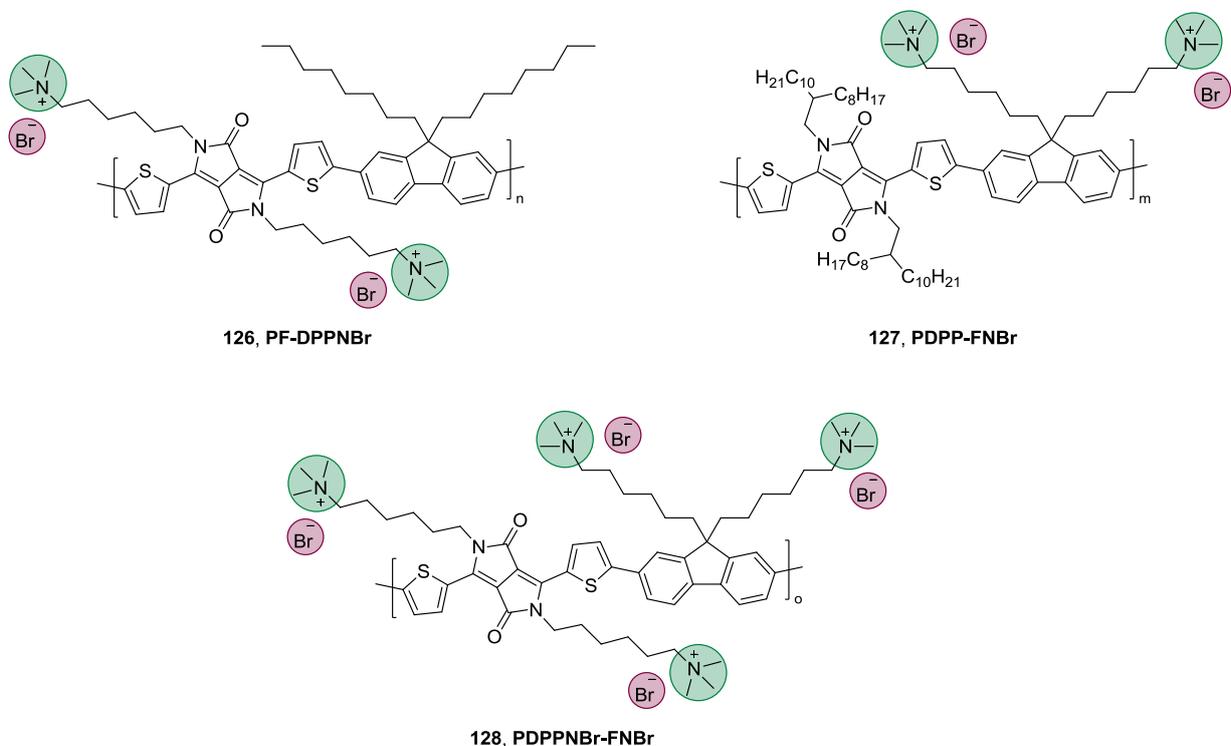


Abbildung 63 Übersicht der von Tan *et al.*⁹⁹ synthetisierten CPEs

Zur Synthese analoger DPND-basierter Polyelektrolyte wurde daher zunächst die Synthesesequenz der DPND-Derivate geringfügig modifiziert. Durch den Einsatz von 11-Bromundecansäure bei der Synthese des DPND-Bausteins, können entständig bromfunktionalisierte Seitenketten eingeführt werden, die eine Plattform für anschließende Postfunktionalisierungen bieten (Abb. 64).

2. Diketopyrrolonaphteridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine



Abbildung 64 Syntheschema der DPND-Derivate mit bromfunktionalisierten Seitenketten
i) 11-Bromundecansäure, TFA, TFAA, Dichlormethan, 0 °C auf RT, 3 h; ii) NBS, Chloroform, 0 °C auf RT, 16 h

Das durch die Implementierung von 11-Bromundecansäure entstandene **DPND_{DBr}** konnte in einer für DPND-Derivate hohen Ausbeute von 36 % generiert werden, was den bis dato bekannten Bestwert für diese Stoffklasse darstellt.¹⁰⁸ Die erfolgreiche Einführung der Bromdecylseitenketten lässt sich im ¹H-NMR-Spektrum deutlich am Signal der Protonen der zu den Halogenfunktionalitäten α -ständigen Methylengruppen bei einer chemischen Verschiebung von 3,44 ppm nachvollziehen. Die abschließende Funktionalisierung erfolgte in Analogie zu den Bromierungen der bereits vorgestellten DPND-Derivaten und lieferte das dibromierte Monomer 3,9-Dibrom-6,12-bis(10-bromodecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (**DPND_{DBr-Br}**) in einer Ausbeute von 41 %. Dieses konnte im Anschluss für die Polykondensation mit geeigneten, gemäß literaturbekannter Synthesequenzen hergestellten, diborylierten Fluorenderivaten (**F8-BPin** und **F6_{Br}-BPin**, vgl. dazu Kap. 4.10.3 bzw. 4.10.4) in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen nach Suzuki eingesetzt werden. Abbildung 65 liefert einen Überblick über die korrespondierenden Precursorpolymere.

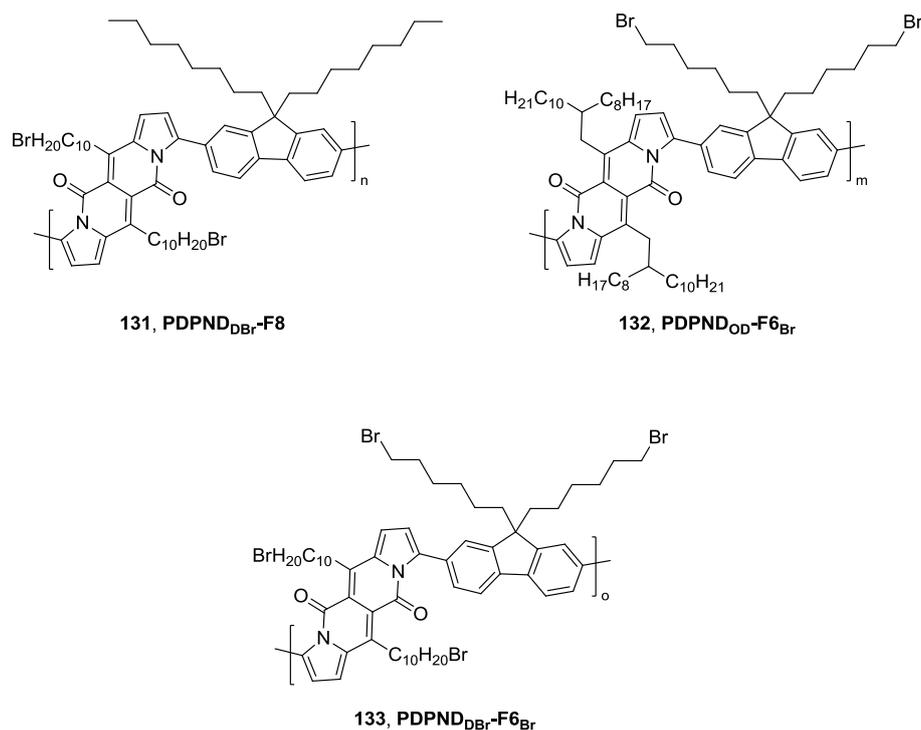


Abbildung 65 DPND-basierte Precursorcopolymerer mit bromfunktionalisierten Seitenketten

In Analogie zu Tan *et al.* wurden zwei Copolymerer auf Basis des neuartigen **DPND_{DBF}-Br**-Bausteins synthetisiert. Im Fall des **PDPND_{DBF}-F8** wurde dieser mit einem diborylierten Dioctylfluoren-Derivat (**F8-BPin**) polykondensiert, wodurch eine polymeranaloge Umsetzung nur an den ω-bromierten Seitenketten des DPND-Bausteins stattfindet. Im Gegensatz dazu wurde zur Synthese des **PDPND_{DBF}-F6_{Br}** ein ebenfalls über bromfunktionalisierte Seitenketten verfügendes, diboryliertes Di(6-bromhexyl)fluoren-Derivat (**F6_{Br}-BPin**) eingesetzt, was die Anzahl der umsetzbaren Halogenfunktionalitäten des Polymerer auf vier pro Wiederholungseinheit erhöht. Zur Vervollständigung dieser Serie wurde zusätzlich ein Copolymer (**PDPND_{OD}-F6_{Br}**) bestehend aus alternierenden DPND_{OD}- und F6_{Br}-Einheiten synthetisiert. Dies sollte einen Aufschluss darüber ermöglichen, ob die Position der ionischen Gruppen (am DPND- oder Fluoren-Baustein) einen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymerer ausübt.

Tabelle 9 Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der DPND-Copolymerer mit bromfunktionalisierten Seitenketten

Polymer	Fraktion	M _n [Da]	M _w [Da]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [%]
PDPND _{DBF} -F8	Chloroform	23.900	45.500	1,90	22	47
PDPND _{OD} -F6 _{Br}	Chloroform	20.000	83.900	4,20	15	22
PDPND _{DBF} -F6 _{Br}	Chloroform	19.300	42.200	2,19	16	28

2. Diketopyrrolonaphtheridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

Die Precursorpolymere konnten in Ausbeuten von bis zu 47 % (**PDPND_{DBr}-F8**) mit zahlenmittleren Molekulargewichten von bis zu 23,9 kDa (**PDPND_{DBr}-F8**) erhalten werden (Tab. 9). Anschließend wurden die Precursorpolymere polymeranalog, durch Quaternisierung von tertiären Aminen in die korrespondierenden Polykationen überführt (Abb. 66). Hierzu wurden die Precursorpolymere mit Methyl-1*H*-imidazol in THF umgesetzt, wobei der Abschluss der Reaktion am Ausfallen des Polymers aus der heißen THF-Lösung aufgrund der stark angestiegenen Polarität zu erkennen war. Im Vergleich zu den Studien von Tan *et al.* erfolgte ein Wechsel der Kationen von Trimethylammonium hin zu Imidazolium, der in der einfacheren Handhabbarkeit der Imidazol-Edukte begründet liegt. Eine vereinfachte schematische Übersicht dieser Umsetzungen wird in Abbildung 66 geliefert, wobei die gewellten Linien die jeweiligen Seitenketten und die grünen Kreise die Positionen der Imidazoliumgruppen darstellen sollen.

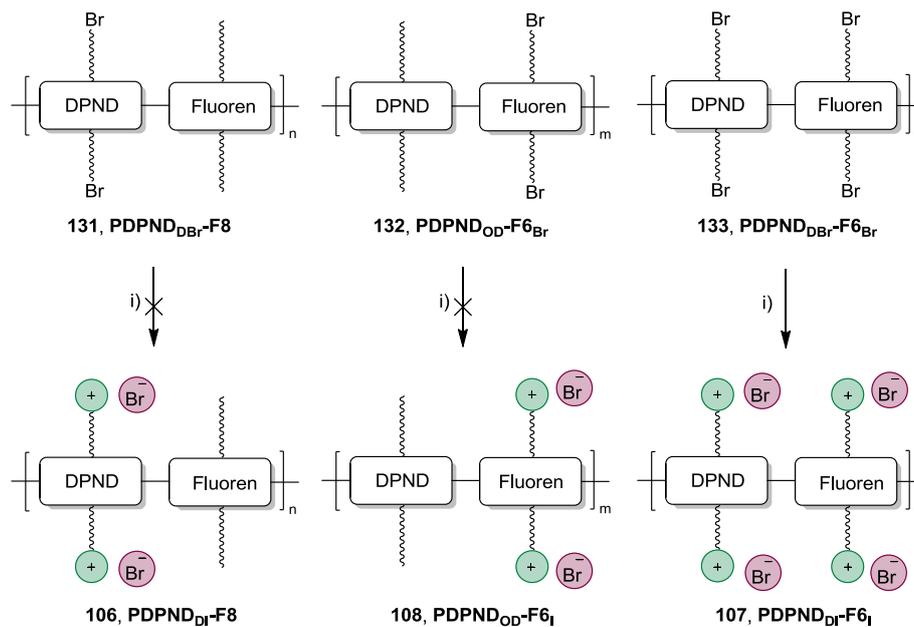


Abbildung 66 Schematische Darstellung der polymeranalogen Umsetzung der Precursorpolymere in die korrespondierenden Polyelektrolyte
 i) Methyl-1*H*-imidazol, THF, 80 °C, 16 h

Allerdings wiesen sowohl **PDPND_{DI}-F8** (Imidazolium am DPND-Baustein) als auch **PDPND_{OD}-F6_I** (Imidazolium am Fluoren-Baustein) nach der Umsetzung zum CPE nicht die durch die Einführung der ionischen Gruppen in den Seitenketten zu erwartende Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie bspw. Methanol, DMF oder Dimethylsulfoxid (DMSO) auf. Beide CPEs zeigten keinerlei Löslichkeit in den zuvor genannten polaren Lösungsmitteln, was auch durch Zugabe unpolarerer Lösungsmittel wie Chloroform oder Chlorbenzol nicht

geändert werden konnte. Möglicherweise liegt dieses Verhalten im Zusammenspiel der langen Alkyreste in Kombination mit den ionischen Gruppen begründet, das eine Löslichkeit sowohl in polaren wie auch in unpolaren Lösungsmitteln inhibiert. Dies hatte zur Folge, dass für **PDPND_{DI}-F8** sowie **PDPND_{OD}-F6_I** nicht überprüft werden konnte, ob die polymeranaloge Umsetzung erfolgreich verlief und wie sich diese auf die Eigenschaften der Copolymere auswirkt.

Im Gegensatz dazu zeigte **PDPND_{DI}-F6_I**, das über vier kationische Imidazolium-Gruppen je Wiederholungseinheit verfügt, gute Löslichkeitseigenschaften in Methanol und konnte nach dialytischer Aufreinigung (Molekulargewichtsgrenzwert: 3,5 kDa) gegen Methanol in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die drastische Änderung des Löslichkeitsverhaltens gibt darüber hinaus einen Hinweis auf den Erfolg der Reaktion und die Bildung des CPEs. Um die Umsetzung zum CPE und den Grad dieser zu determinieren wurde **PDPND_{DI}-F6_I** darüber hinaus NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen unterzogen. Eine vergleichende Ansicht der ¹H-NMR-Spektren des CPEs **PDPND_{DI}-F6_I** und des Precursorpolymers **PDPND_{DBr}-F6_{Br}** ist in Abbildung 67 gezeigt.

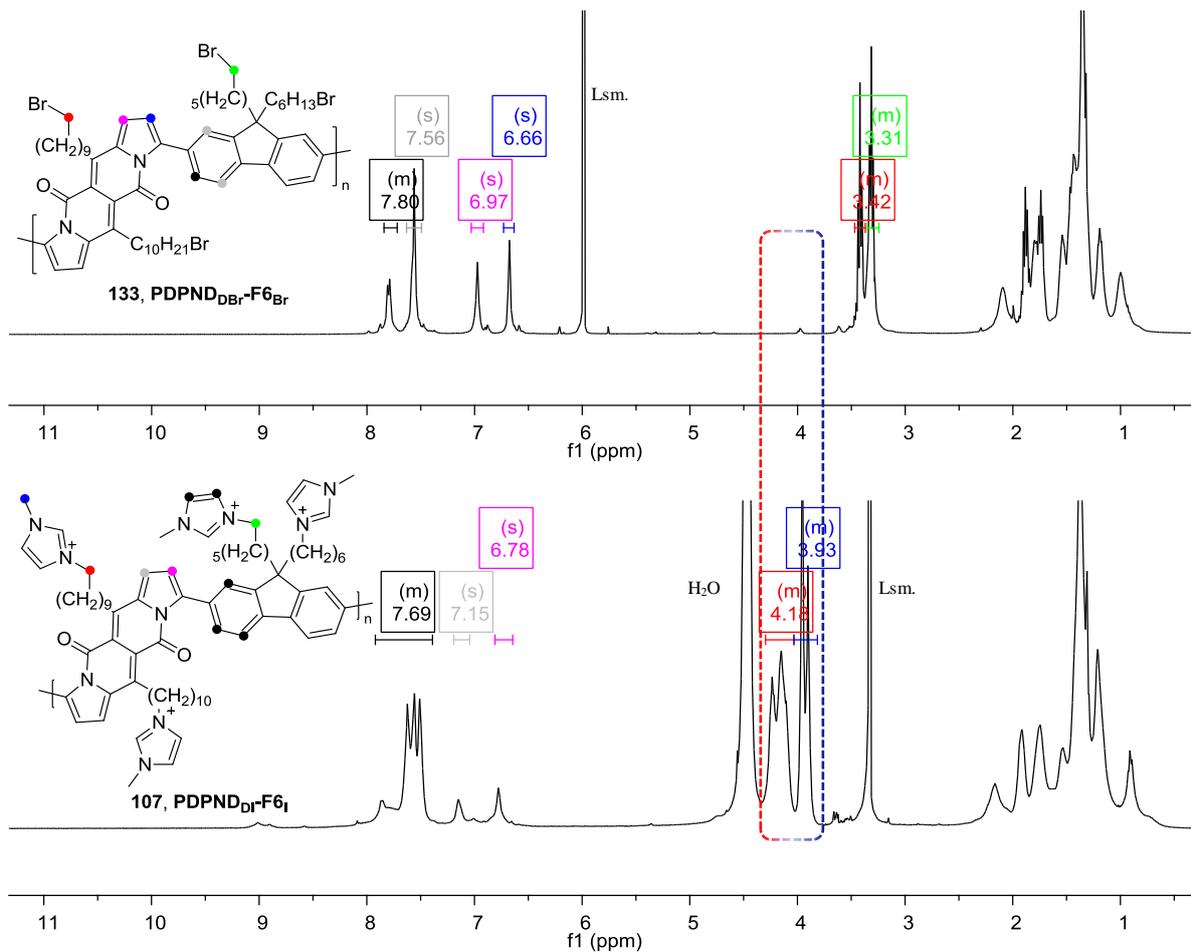


Abbildung 67 ¹H-NMR-Spektren des Precursorpolymer **PDPND_{DBr}-F_{6Br}** in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄) bei 80 °C und des korrespondierenden Polyelektrolyten **PDPND_{Dr}-F_{6I}** in deuteriertem Methanol (MeOD) bei 55 °C

Das ¹H-NMR-Spektrum von **PDPND_{DBr}-F_{6Br}** (Abb. 67: oben) weist im aromatischen Bereich vier Signale auf, wobei die stärker tieffeldverschobenen Signale bei chemischen Verschiebungen von 7,84 – 7,72 (Abb: 67: oben, schwarz) bzw. 7,56 ppm (grau) den arylischen Protonen des Fluorens zugeordnet werden können. Die beiden Singulets der Protonen des DPND-Bausteins liegen, wie auch im Monomer **DPND_{DBr}-Br**, etwas weiter hochfeldverschoben bei chemischen Verschiebungen von 6,97 (magenta) bzw. 6,66 ppm (blau). Im aliphatischen Bereich des Spektrums fallen besonders die stark tieffeldverschobenen Multipletts der Protonen der Methylengruppen, die sich in α -Position zu den Bromsubstituenten (-I-Effekt) der Seitenketten befinden, bei chemischen Verschiebungen von 3,42 (rot) bzw. 3,31 ppm (grün) auf, während die restlichen Signale der Methylenprotonen weiter im Hochfeld im Bereich von 2,20 bis 0,90 ppm beobachtet werden können. Nach der Quaternisierung mit 1-Methyl-1*H*-imidazol weist das ¹H-NMR-Spektrum des korrespondierenden CPEs **PDPND_{Dr}-F_{6I}** deutliche Veränderungen sowohl im aromatischen wie auch im aliphatischen Bereich auf. Aufgrund der Substitution der

Bromatome durch Imidazolium kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Signalintensität (Erhöhung der rel. Integrale um 4) der aromatischen Protonen im Bereich von 7,92 – 7,39 ppm (Abb. 67: unten, schwarz), der durch die zusätzlichen aromatischen Protonen der 4- bzw. 5-Position der Imidazolium-Gruppen generiert wird. Das Signal des Protons in 2-Position kann hingegen aufgrund des H-D Austauschs mit MeOD über die Bildung eines Arduengo-Carbens nicht beobachtet werden.¹⁰⁹ Hinzu kommt, dass die Signale der Protonen der Methylengruppen die sich vormals in direkter Nachbarschaft der Halogenfunktionalitäten befanden, durch die Quaternisierung der Imidazolium-Salze stärker entschirmt vorliegen und zu 4,30 – 4,03 ppm (rot) tieffeldverschoben werden. Zusätzlich ist das Signal der Methylprotonen der Imidazolium-Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von 4,02 – 3,81 ppm (blau) zu finden. Diese Beobachtungen (Abb. 67: rot/blauses Kästchen) deuten, in Kombination mit dem Wegfall der Signale im Bereich von 3,42 bis 3,31 ppm, auf einen vollständigen Umsatz der ω -Halogensubstituenten und eine nahezu quantitative Überführung in den Imidazolium-basierten Polyelektrolyten hin. Im IR-Spektrum sind darüber hinaus zwei starke Schwingungsbanden der Imidazolium-Substituenten bei 3360 und 3080 cm^{-1} zu erkennen.

Abbildung 68 zeigt die normierten optischen Spektren des Precursorpolymers und des korrespondierenden CPEs.

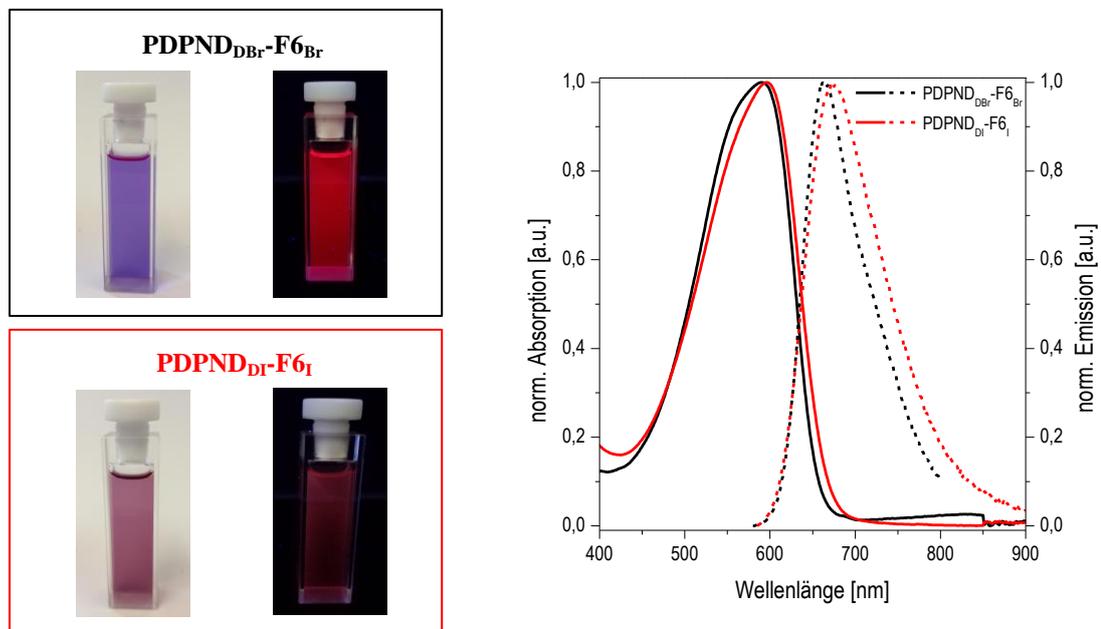


Abbildung 68 Fotografien von $\text{PDPND}_{\text{DBr}}\text{-F6}_{\text{Br}}$ und $\text{PDPND}_{\text{DI}}\text{-F6}_{\text{I}}$ in Lösung (Chloroform bzw. Methanol) bei Tageslicht sowie bei Anregung (365 nm, links); normierte UV/Vis-Absorptions- (—) und Emissionspektren (---) von $\text{PDPND}_{\text{DBr}}\text{-F6}_{\text{Br}}$ (schwarz, in Chloroform) und $\text{PDPND}_{\text{DI}}\text{-F6}_{\text{I}}$ in Lösung (rot, in Methanol, rechts)

Aufgrund der geringeren Donorstärke des Fluorens gegenüber den zuvor verwendeten Thiophen-basierten Donor-Bausteinen, sind die optischen Banden von **PDPND_{DBr}-F6_{Br}** (im Vergleich zu den DA-Copolymeren) hin zu höheren Energien verschoben, was bereits durch die violette Färbung und die starke Fluoreszenz im sichtbaren, roten Bereich in Lösung (Chloroform, Abb. 68: links) angedeutet wird. Tatsächlich liegt das Absorptionsmaximum von **PDPND_{DBr}-F6_{Br}** bei 591 nm und ist somit im Vergleich zu den anderen DPND-Copolymeren (bspw. **PDPND_U-DTP** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 825 \text{ nm}$)) deutlich hypsochrom verschoben. Gleiches gilt auch für das Emissionsmaximum, das mit 662 nm noch deutlich im roten Bereich des optischen Spektrums liegt. Durch die Umsetzung zum CPE verändern sich die optischen Spektren in Lösung (Methanol) nur marginal, was erneut impliziert, dass die Quaternisierung erfolgreich ablief und sich keine Defekte am Polymerrückgrat gebildet haben. Hinzu kommt, dass die optischen Banden des Polyelektrolyten in einem ähnlichen Bereich liegen wie das von Tan *et al.* synthetisierte analoge **PDPPNBr-FNBr** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} \approx 640 \text{ nm}$) und somit einen Anhaltspunkt auf etwaige Einsatzgebiete dieses Polymers in elektronischen Bauelementen liefern.

Um mögliche Einsatzgebiete im Bereich der organische Optoelektronik genauer eruieren zu können, wurden abschließend die elektronischen Energieniveaus des Polyelektrolyten bestimmt, die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10 Optische und elektronische Eigenschaften von **PDPND_{DI}-F6_I**

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^{\text{b}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}^{\text{c}}$ [nm]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$E_{\text{g}}^{\text{opt.}}$ [eV]
PDPND_{DI}-F6_I	591	674	662 (560)	-5,48	-3,46	2,02

^aUV/Vis-Absorptionsmaximum in Lösung (Chloroform); ^bUV/Vis-Absorptionsmaximum im Festkörper (Polymerfilm auf Quarzglas); ^cEmissionsmaximum in Lösung (Chloroform), die Anregungswellenlänge ist in Klammern angegeben

Während das HOMO-Niveau bei -5,48 eV liegt und im Vergleich zu **PDPPNBr-FNBr** (-5,02 eV) deutlich abgesenkt ist, zeigt sich für das LUMO-Niveau eine leichte Anhebung zu -3,46 eV (**PDPPNBr-FNBr** -3,97 eV), was auch in der Ausbildung einer größeren optischen Bandlücke von 2,02 eV (**PDPPNBr-FNBr** 1,67 eV) resultiert. Die elektronischen Eigenschaften des **PDPND_{DI}-F6_I**, legen somit den Schluss nahe, dass ein potentieller Einsatz als Material für Elektrodenzwischen- bzw. Ladungsextraktionsschichten in OPV-Bauelementen möglich ist.^{110,111}

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Kapitels konnte das von Gryko und Mitarbeitern entwickelte **DPND_U-Br**-Chromophor erstmals erfolgreich als Akzeptor-Baustein in der Synthese neuartiger, alternierender DA-Copolymere eingesetzt werden. Hierzu wurde **DPND_U-Br** gemäß der literaturbekannten Synthesemethode hergestellt und anschließend mit distannylierten Thiophen-basierten Donor-Bausteinen polykondensiert. Die korrespondierenden Copolymere konnten mit moderaten, zahlenmittleren Molekulargewichten von bis zu 10.2 kDa synthetisiert werden und zeigten breite Absorptions- (**PDPND_U-DTP**; $\lambda_{\text{max.Abs.}} = 825 \text{ nm}$) und Emissionsbanden (**PDPND_U-DTP**; $\lambda_{\text{max.Em.}} = 928 \text{ nm}$) in Lösung (Chloroform) und im Festkörper mit Ausdehnung bis weit in den NIR-Bereich. In Kombination mit den extrem kleinen Bandlücken von bis zu 1,37 eV (**PDPND_U-DTP**) sind die DPND-Copolymere vielversprechende Kandidaten für eine Anwendung als aktive Schicht von OPV-Bauelementen. Darüber hinaus stellen DPND-Derivate echte Alternativen als Akzeptor-Baustein, auch bspw. im Vergleich zu etablierten Akzeptor-Bausteinen wie dem DPP, bei der Synthese neuartiger "low-bandgap"-Copolymere dar.

Allerdings zeigte besonders **PDPND_U-T** (ohne löslichkeitsvermittelnde Reste am Donor-Baustein) nur sehr geringe Molekulargewichte ($M_n = 3,0 \text{ kDa}$), die mit einer schlechten Löslichkeit des Copolymers in organischen Lösungsmitteln einhergingen. Daher wurde ein Ansatz zur Synthese von DPND-Bausteinen mit verzweigten Seitenketten erarbeitet, um durch die verbesserten Löslichkeitseigenschaften die Molekulargewichte der korrespondierenden Copolymere deutlich anzuheben. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Ansätze untersucht: Zum einen wurden DPND-Derivate generiert, die über eine Verzweigung der Seitenketten in α -Position verfügen (Abb. 69: links), zum anderen DPND-Derivate mit einer Verzweigung in β -Position (Abb. 69: rechts).

2. Diketopyrrolonaphtheridindione als neuartige Akzeptor-Bausteine

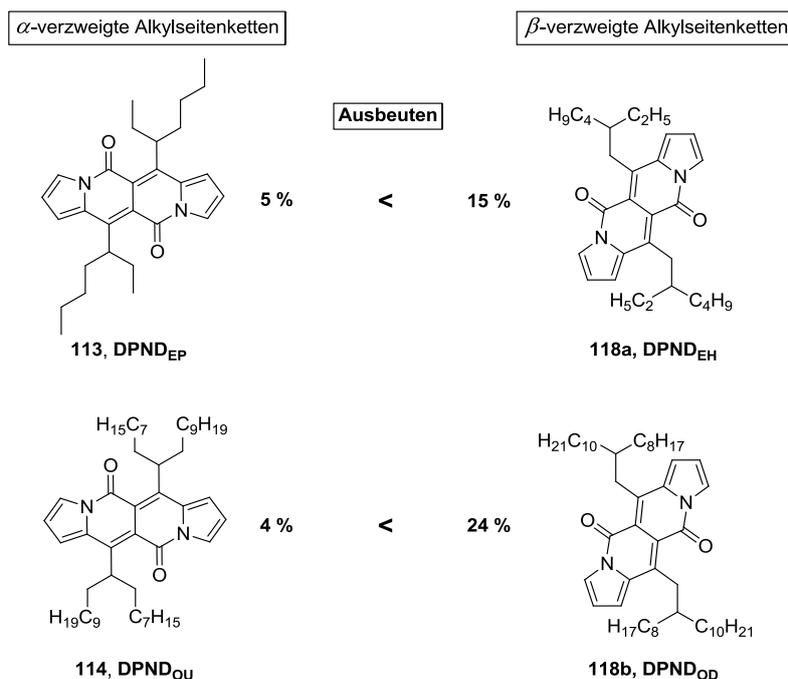


Abbildung 69 DPND-Derivate mit verzweigten Seitenketten

Da die DPND-Derivate mit der Verzweigung in β -Position deutlich höhere Ausbeuten aufwiesen (DPND_{OD} 24 %, vgl. dazu. Kap. 2.3.2) wurden diese für die anschließende Polykondensation mit Donor-Bausteinen ohne löslichkeitsvermittelnde Reste ausgewählt. Die aus diesen Ansätzen resultierenden Copolymere PDPND_{EH-T} und PDPND_{OD-T} wiesen einen deutlichen Anstieg ihrer Molekulargewichte zu $M_n = 6,0$ kDa bzw. 15,6 kDa auf (Abb. 70).

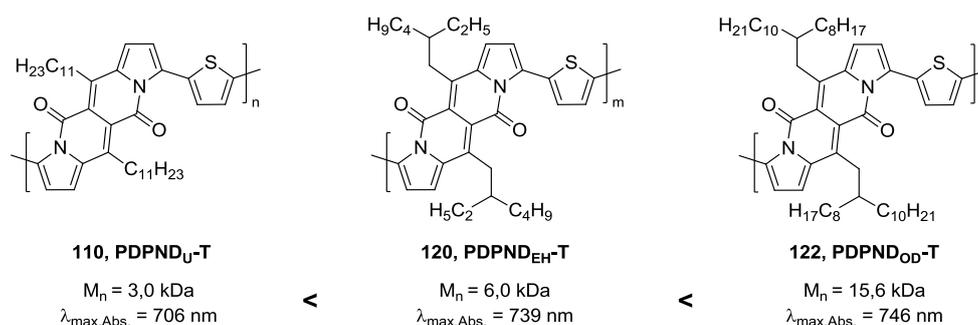


Abbildung 70 Übersicht der erzielten Molekulargewichte und Absorptionsmaxima der Thiophen-DPND-Copolymere

Hinzu kommt, dass durch die Elongation der konjugierten π -Systeme eine weitere bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um bis zu 40 nm (PDPND_{OD-T}) erreicht werden konnte (Abb. 70).

Zusätzlich wurde untersucht, inwiefern sich der von Grzybowski *et al.*⁹⁵ beschriebene, ambipolare Charakter des DPND-Bausteins auf dessen Eignung als Donor-Baustein bei Synthese von DA-Copolymeren übertragen lässt. Zu diesem Zweck wurde DPND_{EH-Br} mit

einem Akzeptor-Baustein (BT) polykondensiert. Wie die Ergebnisse des ersten Teils dieses Kapitels (DPND als Akzeptor-Baustein, vgl. dazu Kap. 2.3.1) bereits vermuten liessen, zeigte **PDPND_{EH}-BT** im Vergleich zu den anderen DPND-basierten DA-Copolymeren deutlich hypsochrom verschobene Absorptions- ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 595 \text{ nm}$) und Emissionsbanden ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 715 \text{ nm}$). Daher ist von der Ausbildung eines deutlich schwächeren “push-pull“-Systems als bspw. im **PDPND_U-DTP** auszugehen und der Donor-Charakter des DPND-Bausteins deshalb nur eingeschränkt für die Ausbildung von DA-Copolymeren von Nutzen. Aufgrund der guten Eigenschaften als Akzeptor-Baustein und der geringeren Anzahl potenter Alternativen liegt hier die Zukunft der DPND-Derivate.

Abschließend wurde die Eignung der DPND-Derivate für die Synthese neuartiger CPEs in Analogie zu den Studien von Tan *et al.*⁹⁹ (DPP-Fluoren-CPEs) überprüft. Hierzu wurde zunächst ein DPND-Baustein mit ω -bromfunktionalisierten Seitenketten synthetisiert und anschließend mit verschiedenen Fluoren-Derivaten copolymerisiert, wobei die Positionierung der bromfunktionalisierten Seitenketten (DPND-, Fluoren-Baustein oder an beiden) variiert wurde. Die korrespondierenden Precursorpolymere **PDPND_{DBr}-F8** (Halogenseitenkette am DPND), **PDPND_{OD}-F6_{Br}** (Halogenseitenkette am Fluoren) und **PDPND_{DBr}-F6_{Br}** (Halogenseitenketten an beiden Bausteinen) konnten in guten Ausbeuten von bis zu 47 % mit zahlenmittleren Molekulargewichten bis zu $M_n = 23,9 \text{ kDa}$ isoliert werden und zeigten nahezu identische optische Eigenschaften mit Absorptionsmaxima bei ca. 590 nm und Emissionsmaxima im Bereich um 660 nm. Jedoch konnte nur **PDPND_{DBr}-F6_{Br}** (vier bromfunktionalisierten Seitenketten pro Wiederholungseinheit) erfolgreich in die korrespondierende CPE-Struktur überführt werden (Abb. 71), die Quaternisierung der anderen beiden Precursorpolymere mit 1-Methyl-1*H*-imidazol lieferte lediglich unlösliche Produkte.

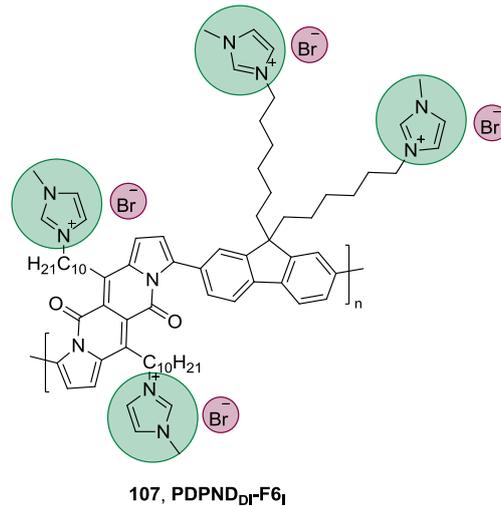


Abbildung 71 Struktur des ersten, DPND-basierten CPEs PDPND_{D1}-F6_I

Die erfolgreiche Umsetzung zu **PDPND_{D1}-F6_I** hingegen konnte gut an der stark verbesserten Löslichkeit des CPEs in polaren Lösungsmitteln (Methanol, DMSO) erkannt werden und wurde darüber hinaus NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Der Polyelektrolyt weist sehr ähnliche optische Eigenschaften wie die Precursorpolymere auf und stellt auch aufgrund seiner großen Ähnlichkeit zu den von Tan *et al.* vorgestellten DPP-basierten CPEs einen vielversprechenden Kandidaten für einen Einsatz in orthogonal prozessierten Elektrodenzwischen-schichten von OPV-Bauelementen dar.⁹⁹

Ein weiterer interessanter Ansatz wäre die Umsetzung eines DPND-Derivates mit bromfunktionalisierten Seitenketten ((**134**) bspw. **DPND_{DBr}**) mit Polyethylenglykolen (PEG) verschiedener Kettenlängen, wie in Abbildung 72 illustriert ist. Dieser würde nach anschließender Homo- oder Copolymerisation zur Ausbildung amphiphiler, nicht ionischer Polymere (**136**) führen, die bspw. für Einsätze in biooptischen Assays in Frage kämen.

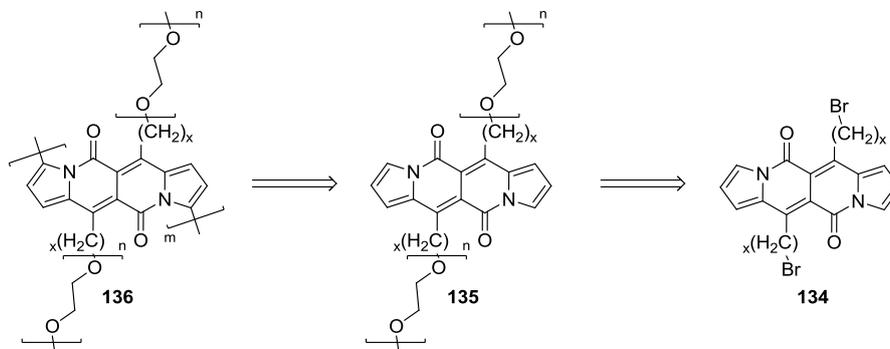


Abbildung 72 Retrosynthetische Überlegungen zur Herstellung bolaamphiphiler DPND-Homopolymere

Hierzu könnten die halogenfunktionalisierten Seitenketten des jeweiligen DPND-Derivats in Substitutionsreaktionen mit einseitig methoxy-geschützten PEG-Derivaten bspw. unter

Verwendung von Natriumhydrid als Base umgesetzt, anschließend an den terminalen Pyrrolringen bromiert und polykondensiert werden. Die Löslichkeitseigenschaften der korrespondierenden Polymere könnten sich zudem durch Kombination von unpolaren (Alkylseitenkette) und polaren Seitenketten (PEG) gezielt optimieren lassen, um somit Löslichkeiten in bestimmten Lösungsmitteln bzw. in definierten Temperaturintervallen zu erzielen.^{112,113}

3 Synthese und Charakterisierung von Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Leiterpolymeren

3.1 Einleitung

3.1.1 Leiterpolymere: Synthese, Charakteristika und Anwendungsgebiete

Während der Fokus der ersten beiden Kapitel dieser Arbeit auf der Implementierung oligocyclischer Monomerbausteine in offenkettige, einsträngige DA-Copolymere lag, soll abschließend der Blick auf vollständig anellierte, planare Leiterpolymere gelenkt werden. Bei diesen handelt es sich definitionsgemäß um eine ununterbrochene Sequenz verknüpfter Ringe, wobei sich benachbarte Ringe jeweils mindestens zwei Atome teilen („*consist of an uninterrupted sequence of rings with adjacent rings having two or more atoms in common*“).¹¹⁴ Die darauf basierende formale Ähnlichkeit der Strukturen zu Leitern (Abb. 73: links) brachte dieser Polymerklasse ihren Namen ein.

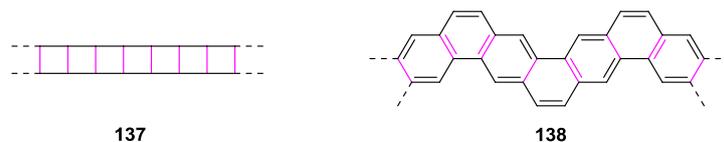


Abbildung 73: Ausschnitte aus den Strukturen eines generalisierten (links) und eines Graphen-nanobandartigen Leiterpolymers (rechts)

Zur Herstellung von Leiterpolymeren können zwei unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt werden: die sog. Einstufen-Polykondensation, bei der beide Polymerstränge konzertiert (in einem Schritt) aufgebaut werden (Abb. 74: oben)^{115–117} sowie mehrstufige Synthesekonzepte, bei denen zunächst ein einsträngiges, offenkettiges Precursorpolymer gebildet wird, das anschließend in einer oder mehreren polymeranalogen Reaktionen in das korrespondierende, doppelsträngige Leiterpolymer überführt wird (Abb. 74: unten).^{118,119}

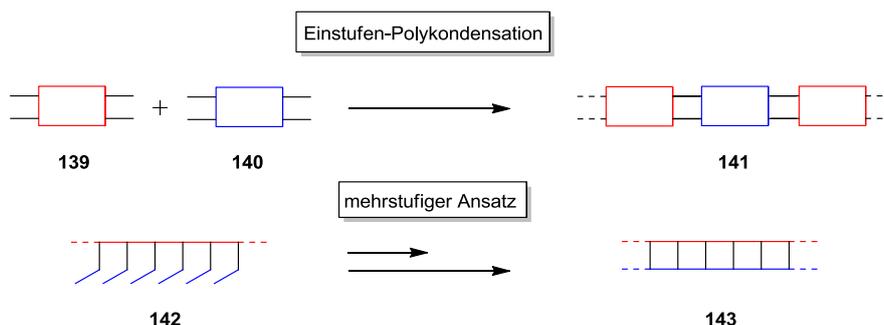


Abbildung 74 Mögliche Synthesestrategien zur Herstellung von Leiterpolymeren¹¹⁸

Aufgrund der komplexen Anforderungen an die für die Einstufen-Polykondensation benötigten Monomerbausteine, wie bspw. Tetrafunktionalität und eine (nahezu) quantitative Überführbarkeit in die korrespondierenden Leiterpolymere, gepaart mit der oft schlechten Löslichkeit der auf diesem Wege synthetisierten Leiterpolymere, fällt die Bedeutung dieser Synthesestrategie deutlich hinter die mehrstufiger Synthesekonzepte zurück.^{118,119} Nichtsdestotrotz wurden in der Vergangenheit zahlreiche Pionierleistungen auf dem Gebiet der Leiterpolymere über diese Methode generiert. Bereits 1966 präsentierte die Arbeitsgruppe um van Deusen mit dem leiterartigen Poly(benzimidazolbenzophenanthrolin) (**BBL**) ein strukturstabiles Leiterpolymer, das über Polykondensation der tetrafunktionalen Monomerbausteine 1,4,5,8-Tetracarboxynaphthalen (**144**) und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (**145**) generiert werden konnte (Abb. 75).¹¹⁹⁻¹²¹

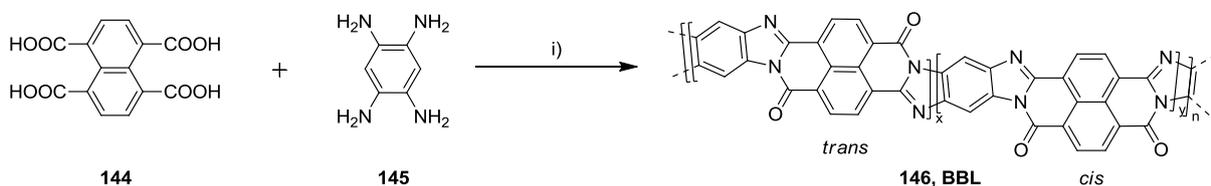


Abbildung 75 Einstufen-Polykondensation zweier tetrafunktionaler Bausteine zum Leiterpolymer **BBL**
i) Polyphosphorsäure, 180 °C, 10 h

Zur Minimierung struktureller Defekte (intermolekulare Quervernetzungen) wurde zur Herstellung von **BBL** eine optimierte Synthesemethodik entwickelt, bei der die Monomere stufenweise auf 180 °C erwärmt und abschließend bei über 200 °C im Hochvakuum getrocknet wurden.^{122,123} Das entstandene statistische Leiterpolymer (*cis*-, *trans*-Isomere, Abb. 75: rechts) zeigte ausreichende Löslichkeit in stark protischen Lösungsmitteln wie Schwefelsäure oder Trifluormethansulfonsäure und konnte somit als eines der ersten Leiterpolymere in Lösung untersucht werden.¹²³

Auch in den Folgejahren blieb die moderate Löslichkeit sowie die Defektanfälligkeit die Hauptproblematik bei der konzertierten Synthese neuer Leiterpolymere, bis Schlüter *et al.* 1994 erstmals ein Leiterpolymer mit solubilisierenden Seitenketten über diese Methodik generieren konnten (Abb. 76).^{124,125}

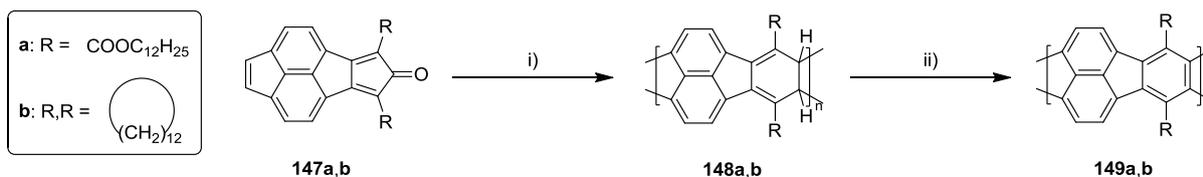
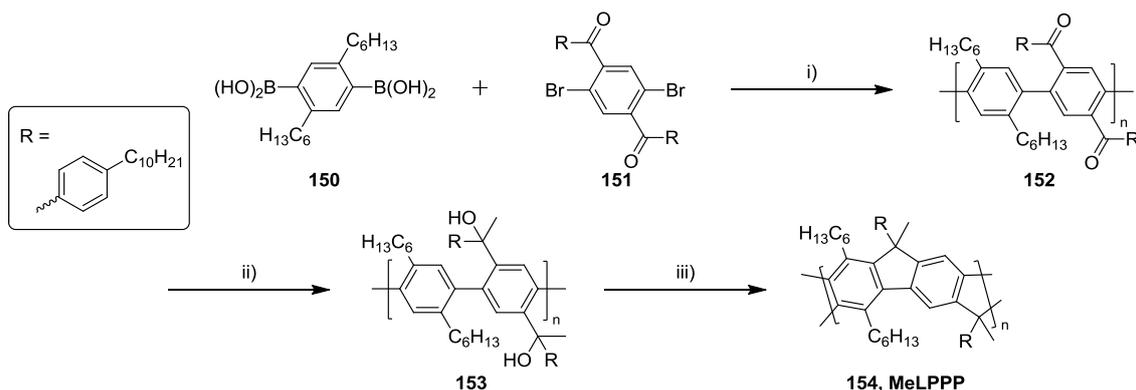


Abbildung 76 Synthesepfad zur Herstellung löslicher Leiterpolymere über repetitive Diels-Alder-Reaktionen und anschließende Dehydrogenierung
 i) Toluol, 100 °C, 12 h; ii) DDQ, Toluol, 110 °C, 72 h

Durch repetitive Diels-Alder-Cycloaddition eines Furan-Monomers (**147a** bzw. **147b**) mit sperrigen Alkyresten (a = C₁₂H₂₄-Makrocyclus; b = COOC₁₂H₂₅) bei 110 °C in Toluol wurde zunächst ein in organischen Lösungsmitteln lösliches, „verleitetes“ Precursorpolymer (**148a** bzw. **148b**) generiert, das abschließend in einer polymeranalogen Dehydrogenierungsreaktion unter Einsatz von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) in das vollständig ungesättigte Leiterpolymer **149a** bzw. **149b** überführt wurde. Mit der erfolgreichen Synthese von **149a** bzw. **149b** gelang es der Arbeitsgruppe um Schlüter erstmals eine quantitative, polymeranaloge Dehydrogenierung sp³-hybridisierter Kohlenstoffatome die über eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden, verglichen mit dem Precursorpolymer **148a** bzw. **148b**, nachgewiesen wurde. Jedoch zeigten, trotz der Implementierung der sperrigen Alkyreste, nur die niedermolekularen Fraktionen der Leiterpolymere **149a** bzw. **149b** eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Aufgrund dessen wurden weitere Leiterpolymere synthetisiert, bei denen durch Zugabe eines Unterschusses an DDQ nur 8, 35 bzw. 50 % der sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome umgesetzt wurden. Die daraus resultierende Faltung der korrespondierenden, partiell ungesättigten Leiterpolymere (unterbrochene π-Konjugation) führte zu einer deutlichen Steigerung der Löslichkeit (THF, Toluol und Chloroform) und ermöglichte erstmalig eine Analyse der Eigenschaften in Dünnschichtfilmen.^{124,125}

Doch trotz dieser Erfolge erschwerten die schlechte Löslichkeit und die geringe Anzahl potentieller Monomere den Fortschritt auf dem Gebiet der Einstufen-Polykondensation, weshalb der Fokus der Forschung verstärkt auf mehrstufige Synthesekonzepte gelenkt wurde.^{126,127} Diese ermöglichen die Herstellung maßgeschneiderter, defektfreier und konjugierter Leiterpolymere. 1991 veröffentlichten Scherf und Müllen mit der Synthesestrategie zur Darstellung „verleiteter“ Poly(*para*-phenylen)-Polymere eines der bis heute am häufigsten genutzten, mehrstufigen Synthesekonzepte.^{74,119,128} Dieses ist in Abbildung 77 beispielhaft für die Synthese von **MeLPPP** (Methylgruppen an den verbrückenden Cyclopentaneinheiten) dargestellt.⁷⁵


 Abbildung 77 Synthese von **MeLPPP** nach Scherf und Müllen^{74,75}

 i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol, Wasser, 110 °C, 24 h; ii) MeLi , Toluol, RT, 30 min; iii) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, DCM, 5 min

Im ersten Schritt wird durch die Polykondensation des diborylierten Phenylderivats **150** und des dibromierten Diketon-Bausteins **151** unter ‘klassischen’ Suzuki-Bedingungen das bifunktionelle Polyketon **152** generiert. Infolge der anschließenden, polymeranalogen Reduktion mit einem Überschuss eines Lithiumorganyls (hier **MeLi**) wird der Polyketonprecursor **152** in quantitativer Ausbeute in den korrespondierenden Polyalkohol **153** überführt. Zum Schluss führt die Zugabe äquimolarer Mengen an Lewisäure, wie bspw. Bortrifluorid-Etherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), zum intramolekularen Ringschluss im Sinne einer Friedel-Crafts-Alkylierung und einer quantitativen Synthese von **MeLPPP**. Durch Variation des Lithiumreagenz (**LAH** bzw. **PhLi**) bei der Reduktion zum Polyalkohol lassen sich zudem die artverwandten **H-** bzw. **Ph-LPPP**s herstellen, die sich hinsichtlich ihrer photochemischen und oxidativen Stabilität von **MeLPPP** unterscheiden.^{129,130}

Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Reste (Hexyl- und Decylphenylseitengruppen) zeigen die **LPPP**s gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wodurch erstmals eine vollständige spektroskopische Charakterisierung konjugierter Leiterpolymere ermöglicht wurde.⁷⁴ Aufgrund des starren, planaren Polymerrückgrates sind die **LPPP**-Derivate entlang der Konjugationsachse stark torsionsgehemmt. Dies resultiert in einer deutlichen Reduktion torsionsbedingter Konjugationsbrüche und in der Limitierung der Anzahl angeregter, vibronischer Zustände.^{131,132} In den optischen Spektren der **LPPP**s äußert sich dies in der Ausbildung strukturierter Absorptions- und Emissionsbanden mit scharfen Kanten und definierten vibronischen Progressionen in Kombination mit geringen Stokes-Verschiebungen (ca. 4 nm)¹¹⁹ und hohen PLQYs (bis zu 90 %),^{133–135} wodurch sich erste Anwendungen der Leiterpolymere im Bereich organischer Farbstofflaser, OFETs sowie OLEDs ergaben.^{136–139}

3.1.2 Gewinkelte Polyacene, Synthese in Vergangenheit und Gegenwart

Chmil *et al.*^{140,141} nutzten eine ähnliche Strategie zur Herstellung graphennanobandartiger Leiterpolymere (Abb. 78).

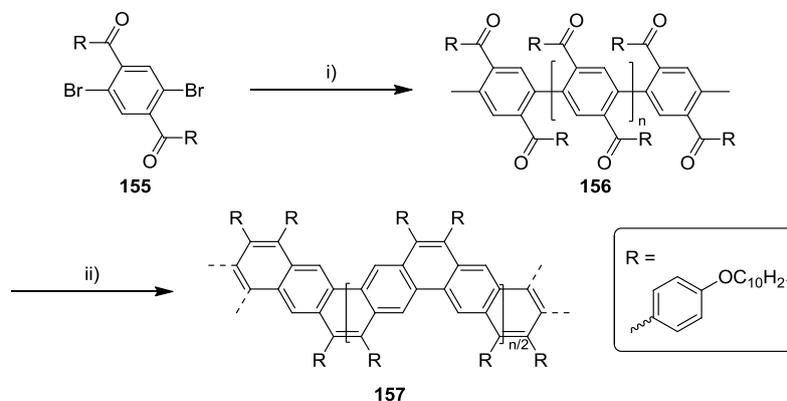


Abbildung 78 Synthese graphennanobandartiger Leiterpolymere nach Chmil *et al.*¹⁴⁰

i) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, BPy, COD, DMF, 60 °C, 70 h; ii) BCl_3 (1 M in DCM), Bis(tricyclohexylzinn)sulfid, CCl_4 oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, RT auf 115 °C, 12 h.

Hierzu wurde zunächst der dibromierter Diradylketon-Baustein **155** durch Polykondensation nach Yamamoto in Anwesenheit von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) und 2,2'-Bipyridin (BPy) bei 60 °C in DMF, in das offenkettige Homopolymer **156** überführt. Dieses kann anschließend durch *in situ* (aus BCl_3 und Bis(tricyclohexylzinn)sulfid) erzeugtes B_2S_3 in einer Carbonyl-Olefinierungs-Reaktion zum korrespondierenden, gewinkelten Polyacen **157** anelliert werden. Das in zahlenmittleren Molekulargewichten von bis zu 12 kDa generierte Leiterpolymer **157** zeigte scharfe optische Banden mit einem Absorptionsmaximum bei 406 nm und einer intensiven, zu niedrigeren Energien hin verschobenen Absorptionsschulter, der sog. α -Bande polyaromatischer Kohlenwasserstoffe, bei 431 nm.¹⁴² Das Emissionsspektrum weist ebenfalls scharfe Banden mit definierten vibronischen Progressionen auf, jedoch fällt die Stokes-Verschiebung mit 47 nm (berechnet aus der Differenz des Emissionsmaximums von **157** zur Absorptionsbande mit größter Intensität bei 406 nm) deutlich größer aus als bspw. bei den LPPPs ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 4$ nm).^{75,119,140}

Zur selben Zeit stellten verschiedene Arbeitsgruppen alternative Syntheserouten zur Herstellung gewinkelter Polyacene vor.^{143,144} So entwickelten Goldfinger und Swager eine Synthesestrategie, bei der diethinylfunktionalisierte Precursorpolymere im stark sauren Milieu in Gegenwart starker Elektrophile cyclisiert werden (Abb. 79).¹⁴⁴

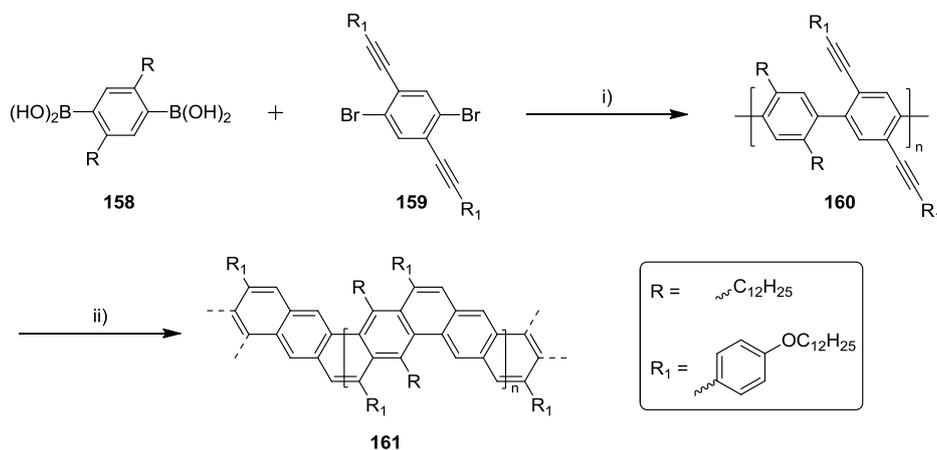


Abbildung 79 Synthese gewinkelter Poly(*p*-phenacene) mittels elektrophiler Cyclisierung¹⁴⁴
 i) Pd(*dba*)₂, Ph₃P, KOH, 6:1 PhNO₂:H₂O, 85 °C ii) TFA, DCM, RT, 3 h

Hierzu stellten sie zunächst über eine vierstufige Synthesequenz den dibromierten Diethinylbaustein **159** her und setzten diesen anschließend mit dem bisborylierten Phenylderivat **158** zum offenkettigen Precursorpolymer **160** um. Im Vergleich zu Chmil *et al.*¹⁴⁰ konnten durch Optimierungen der Suzuki-Kreuzkupplungsbedingungen deutlich höhere zahlenmittlere Molekulargewichte von bis zu 55 kDa für **160** erzielt werden. Anschließend wurde Precursorpolymer **160** mit einem starken Überschuss an TFA im Sinne einer elektrophilen Cyclisierung in das analoge Leiterpolymer **161** überführt. Trotz des deutlich höheren Molekulargewichts zeigte Leiterpolymer **161** jedoch im Vergleich zu dem vorab diskutierten Leiterpolymer **157** deutlich hypsochrom verschobene Banden in den UV/Vis-Absorptions- ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 340 \text{ nm}$) und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 508 \text{ nm}$). In Kombination mit der deutlich flacher abfallenden, langwelligen Absorptionskante deutete dies auf eine unvollständige “Verleiterung“ des Polymers oder auf eine starke Defektanfälligkeit hin. Zumal theoretische Berechnungen der Bandlücke gewinkelter Polyacene ($E_g = 2,87 \text{ eV}$) von Toussaint und Brédas deutlich höhere Übereinstimmungen mit den empirischen Ergebnissen von Chmil *et al.* (E_g (**157**) = 2,86 eV vs. E_g (**161**) >3 eV) aufwiesen.^{140,144,145}

In Weiterführung dieser Arbeiten konnten Swager und Mitarbeiter in den nachfolgenden Jahren die quantitative Überführbarkeit des Ethinylbausteins **159** in die korrespondierenden Acenverbindungen anhand einer Vielzahl von Modellverbindungen belegen, von denen einige beispielhaft in Abbildung 80 dargestellt sind.¹⁴⁶

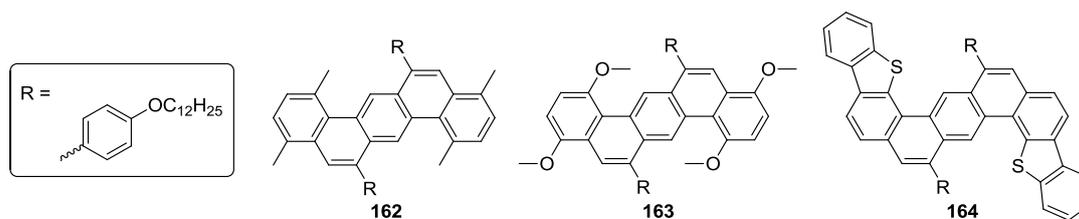


Abbildung 80 Chemische Strukturen von Swager und Mitarbeitern synthetisierter Acen-basierter Modellverbindungen¹⁴⁶

Sie zeigten somit, dass die elektrophile Cyclisierung neben “reinen“ Phenylderivaten (**162** und **163**) auch für elektronenreichere Derivate wie bspw. das Dibenzothiophen-Derivat **164** anwendbar ist. Auch führte der Einsatz verschiedenartiger Elektrophile wie bspw. von Iodoniumderivaten zur Synthese postfunktionalisierbarer Acenderivate in ebenso hohen Ausbeuten.^{146,147} Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass sich die Reaktionsführung auch auf Thiophenderivate übertragen lässt, allerdings führen bei diesen Derivaten Isomerisierungsprozesse (Phenyl-Migration) während der Cyclisierung zu deutlichen Ausbeuteverlusten.¹⁴⁶

Aufgrund der einfach zugänglichen Monomerbausteine und der milden Reaktionsführung gab es in den Folgejahren zahlreiche Beispiele für die Synthese neuartiger Leiterpolymere über den Mechanismus der elektrophilen Cyclisierung. So nutzten Shen *et al.*¹⁴⁸ sie als Zwischenschritt bei der Synthese Pyren-basierter Leiterpolymere, während Bheemireddy *et al.*¹⁴⁹ den von Swager designten Monomerbaustein **159** (Abb. 79) zur Cyclopentanellierung neuartiger Leiterpolymere nutzten. Allerdings zeigte keines der über diese Methodik generierten Leiterpolymere die für diese typischen, optischen Eigenschaften (vgl. **MeLPPP**).

Im Gegensatz dazu konnte die spektroskopische Analyse gewinkelter Acenderivate in den letzten Jahren durch Verwendung neuartiger Synthesemethoden deutlich vorangetrieben werden.¹⁵⁰ Fang und Mitarbeiter synthetisierten zu diesem Zweck eine Serie strukturdefinierter Oligobenzo[*k*]tetraphene (**168**) unter Verwendung einer thermodynamisch kontrollierten Methode, der sogenannten Ringschluss-Olefinmetathese (*ring-closing olefin metathesis*; (RCM), Abb. 81).¹⁵⁰

3. Synthese und Charakterisierung von Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Leiterpolymeren

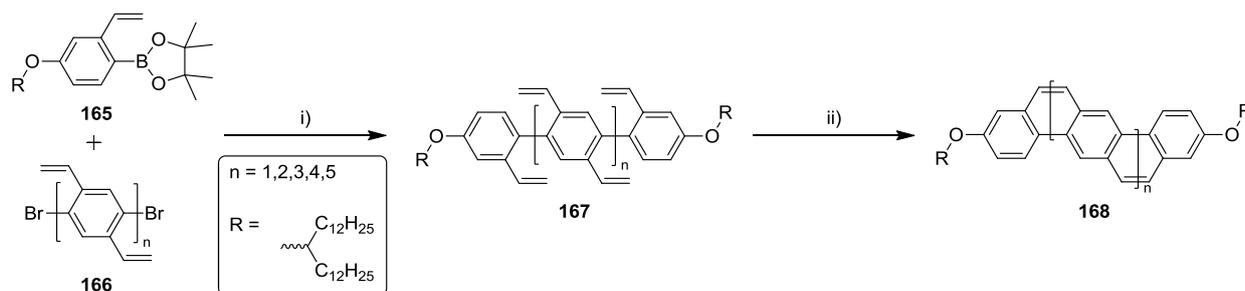


Abbildung 81 Synthese struktur- und längendefinierter Benzo[*k*]tetraphen-Oligomere über RCM¹⁵⁰
 i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, BHT, Toluol, H₂O, 100 °C, 24 h. ii) Grubbs (II), Toluol, 1,2-Dichlorbenzol 130 °C, 6 h

Zu diesem Zweck wurden zunächst dibromierte Bisvinylphenylderivate (**166**, Mono- bis Pentamere) in Suzuki-Kreuzkupplungen mit dem monoborylierten Monovinylphenyl-Baustein **165** umgesetzt. Letztgenannter verfügt über sperrige, verzweigte Alkylreste um eine adäquate Löslichkeit der generierten Oligomere sicherzustellen. Die offenkettigen Precursoroligomere (**167**) wurden anschließend mittels RCM-Reaktionen mit Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation in die korrespondierenden Benzo[*k*]tetraphen-Oligomere überführt, die in nahezu quantitativen Ausbeuten (>95 %) isoliert werden konnten. Somit konnten die Struktur-Eigenschafts-Beziehung (wie bspw. die Bandenlage der α -Bande mit steigender Anzahl anellierter Aromaten) oligomerer Benzo[*k*]tetraphene mit bis zu 13 anellierten Ringen analysiert sowie Informationen über das Kristallisationsverhalten der Oligomere mit steigender Kettenlänge gewonnen werden.¹⁵⁰

Des Weiteren verwendeten Fang und Mitarbeiter einen analogen Ansatz zur Einbettung von Carbazolbausteinen in ein Leiterpolymerrückgrat, das in der Ausbildung Amin-verbrückter Dibenzo[*a,h*]anthracenpolymere (**172**, Abb. 82) resultierte.¹⁵¹

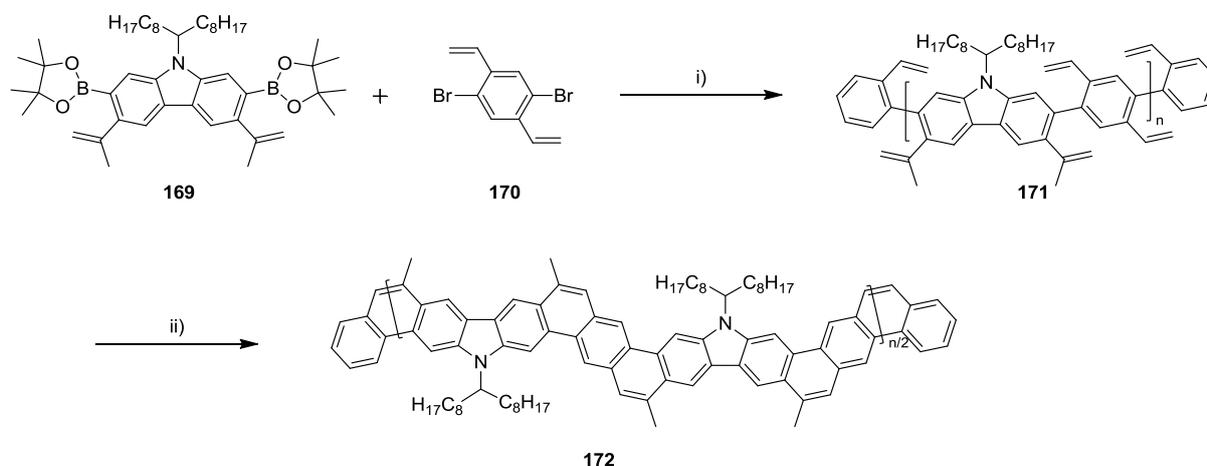


Abbildung 82 Herstellung pyrrolidinverbrückter Dibenzo[*a,h*]anthracen-Polymere über Suzuki-Kreuzkupplung mit anschließender RCM

3. Synthese und Charakterisierung von Dibenzo[a,h]anthracen-basierten Leiterpolymeren

i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336[®], BHT, Toluol, H₂O, 100 °C, 24 h; anschließend 2-Bromstyrol und 2-Vinylphenylboronsäure; ii) Grubbs (II), Toluol, 110 °C, 6 h

Dazu wurden die beiden bisvinylfunktionalisierten Monomerbausteine **169** und **170** (analog zu **167**, vgl. dazu Abb. 81) in einer Polykondensation nach Suzuki in das offenkettige Precursorpolymer **171** (M_n = 15 kDa) überführt, das anschließend über RCM in Anwesenheit eines Grubbs-Katalysators der zweiten Generation zum Amin-verbrückten Leiterpolymer **172** anelliert wurde. Dieses zeigt besonders im Emissionsspektrum scharfe Banden mit definierten vibronischen Progressionen und konnte darüber hinaus, bedingt durch die gute Löslichkeit, spektroskopisch vollständig analysiert und für die Herstellung von Dünnschichtfilmen verwendet werden.¹⁵¹

3.2 Motivation und Strategie

Die Motivation des letzten Teils dieser Arbeit basiert auf den Forschungsergebnissen von Goldfinger und Swager und der damit zusammenhängenden Frage, ob sich über die elektrophile Cyclisierung diethinylfunktionalisierter Bausteine Leiterpolymere herstellen lassen, die die für diese Stoffklasse typischen Eigenschaften wie definierte optische Spektren und geringe Stokes-Verschiebungen aufweisen.¹⁴⁴ Das weitgehende Fehlen derartiger Beispiele in der Literatur in Kombination mit den guten optischen und elektronischen Eigenschaften artverwandter, über andere Synthesemethoden generierter, gewinkelter Polyacene gab den Ausschlag, diese in der Theorie hocheffiziente und breit anwendbare Synthesemethodik eingehender zu untersuchen.^{118,150} Des Weiteren sollte durch Einführung verbrückender Cyclopentaneinheiten die Photostabilität der resultierenden, leiterartigen Polydibenzo[*a,h*]anthracene (Vergrößerung der Bandlücke)¹¹⁹ erhöht und deren Eigenschaften mit denen der von Fang und Mitarbeitern über die RCM synthetisierten Leiteroligomere bzw. -polymere (Abb. 83: oben rechts)¹⁵¹ verglichen werden.

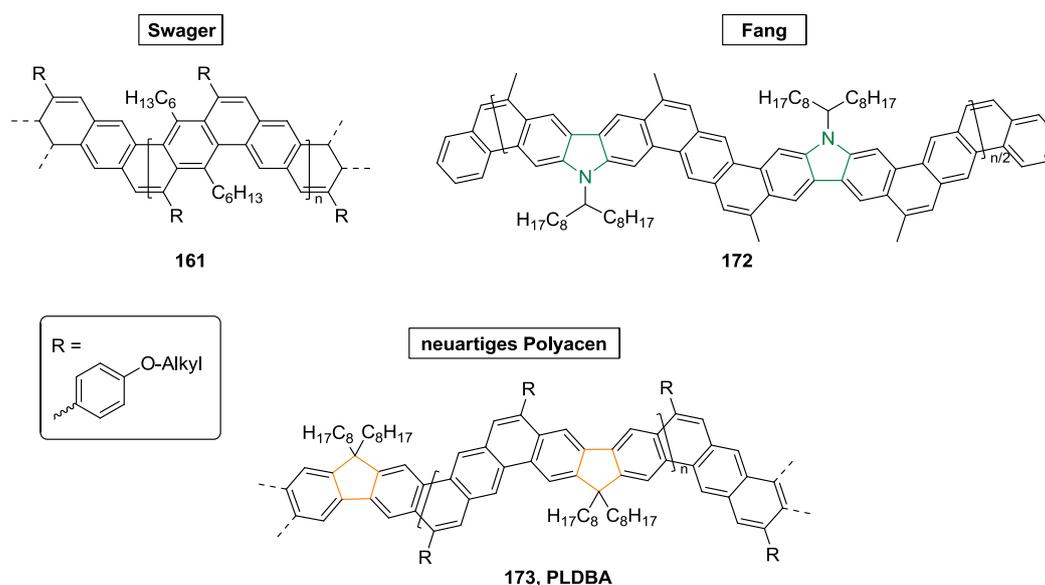


Abbildung 83 Strukturen der von Swager und Fang synthetisierten, gewinkelten Polyacene **161** und **172** sowie eines geplanten neuartigen Polydibenz[*a,h*]anthracens (**PLDBA**)

Zur Synthese des neuartigen, "verleiterten" Polydibenzo[*a,h*]anthracens **PLDBA** sollte zunächst der über sperrige Octyldodecylseitenketten verfügende, diethinylfunktionalisierte Monomerbaustein 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(2-octyldodecyloxy)phenylethynyl)benzol (**EL_{OD}-Br**) in einer an Swager angelehnten Syntheseprozedur hergestellt und anschließend durch Polykondensation mit einem bisborylierten Fluorenderivat (**F8-BPin**) in ein offenkettiges Precursorpolymer (**PEL_{OD}-F8**) überführt werden. Abschließend sollte durch eine

polymeranaloge, elektrophile Cyclisierung des Precursorpolymers das in Abbildung 83 dargestellte, cyclopentanverbrückte Polydibenzo[*a,h*]anthracen (**PLDBA**) generiert werden. Die retrosynthetischen Überlegungen können Abbildung 84 entnommen werden.

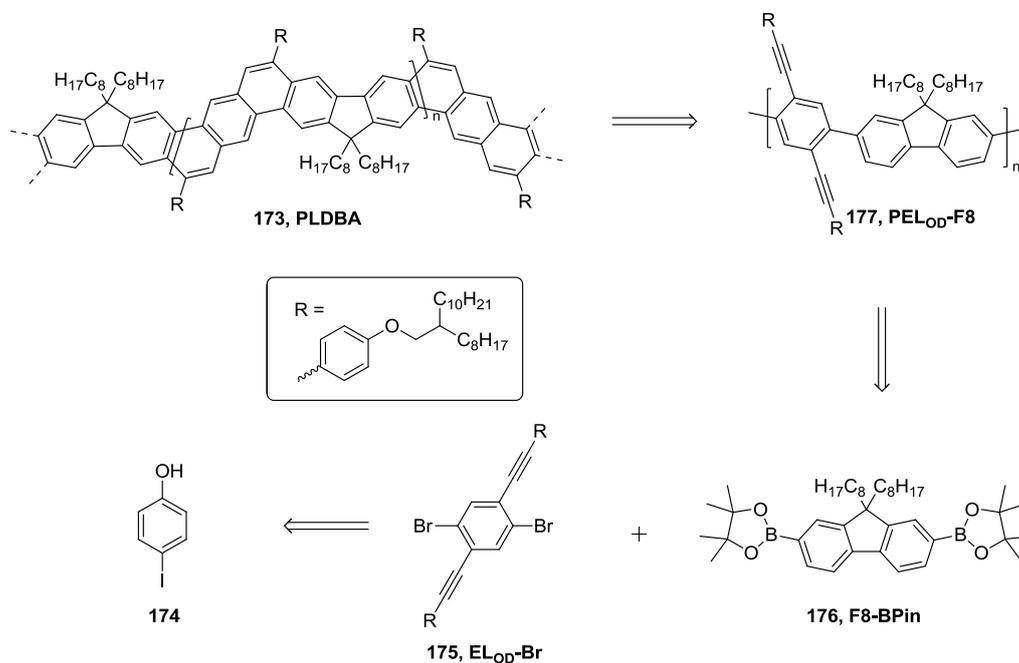


Abbildung 84 Retrosynthetische Überlegungen zur Synthese von **PLDBA**

Anschließend sollte die Vollständigkeit der “Verleitung” spektroskopisch (UV/Vis, PL, IR, NMR) nachgewiesen und überprüft werden, inwiefern die Eigenschaften “klassischer” Leiterpolymere, wie **MeLPPP**, denen der Polydibenzo[*a,h*]anthracene ähneln. Zusätzlich sollte die Synthese und Charakterisierung einer Modellverbindung (Abb. 85) Aufschlüsse über die Struktur des Leiterpolymers und über eine mögliche Isomerenbildung während der Anellierung liefern.

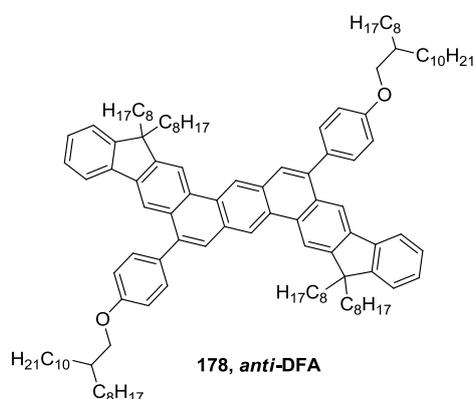


Abbildung 85 Modellverbindung zur Strukturaufklärung von **PLDBA**

Diese sollte durch Umsetzung von **EL_{OD}-Br** mit einem monoborylierten Fluorenderivat (**F8-mBPin**) und anschließender Cyclisierung (analoge Bedingungen wie bei **PLDBA**) synthetisiert und abschließend spektroskopisch (UV/Vis, PL, IR, NMR) untersucht werden.

Des Weiteren wurde untersucht, ob die elektrophile Cyclisierung einen geeigneten Zwischenschritt bei der Synthese konjugierter, leiterartiger Polyelektrolyte (cLPEs) darstellt. Diese, in der Literatur weitgehend unbekannte Stoffklasse, soll die Vorzüge "klassischer" Polyelektrolyte, wie die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (bspw. Methanol oder DMSO),^{107,152} mit den herausragenden optischen Eigenschaften der Leiterpolymere kombinieren.¹¹⁹ Die Herstellung solcher Polymere stellt eine große synthetische Herausforderung dar, da die jeweiligen Polymere nicht nur quantitativ in die entsprechenden Leiterpolymere sondern anschließend auch in die korrespondierenden Polyelektrolyte überführt werden müssen. Zudem ist Großteil der Mehrstufenansätze auf den Einsatz starker Nucleophile (bspw. Lithiumorganyle im Mehrstufenansatz nach Scherf und Müllen) angewiesen.^{74,153} Diese würden mit den für die Synthese von Polyelektrolyten zumeist notwendigen halogenfunktionalisierten Seitenketten interagieren und eine Postfunktionalisierung inhibieren. Da der Mehrstufenansatz nach Swager über die elektrophile Cyclisierung ohne den Einsatz starker Nucleophile verläuft, sollte er zur Synthese neuartiger cLPEs genutzt werden können (Abb. 86).

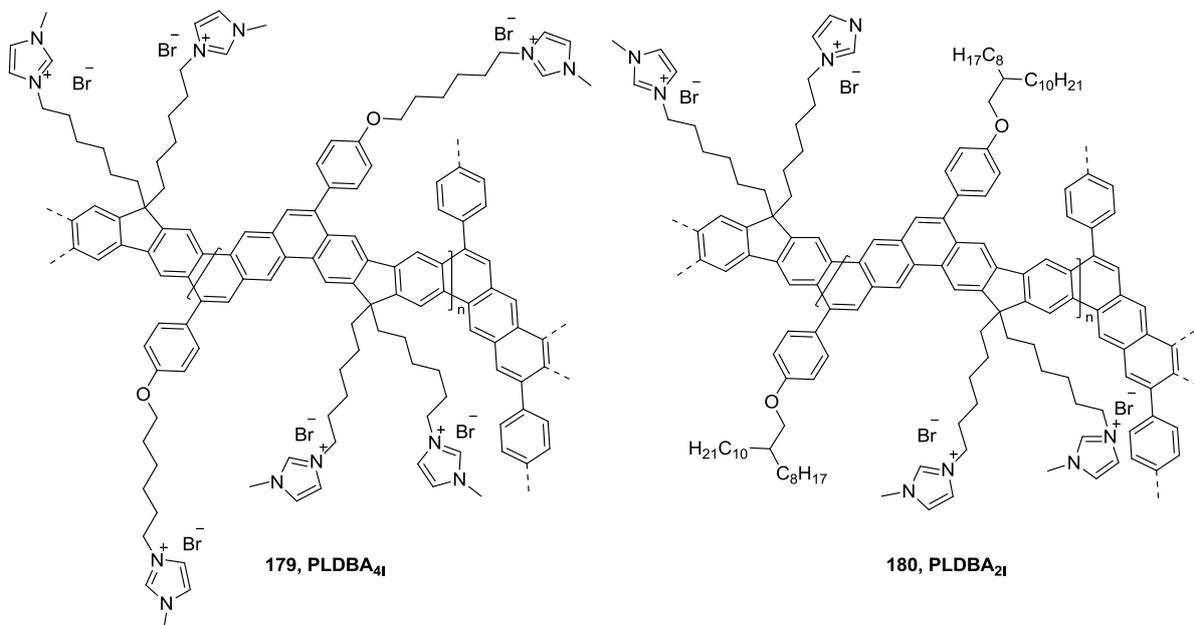


Abbildung 86 Strukturen zweier neuartiger cLPEs

Zur Synthese der konjugierten Leiterpolymere **PLDBA_{4I}** und **PLDBA_{2I}**, die sich hinsichtlich der Anzahl der ionischen Seiten-Gruppen pro Wiederholungseinheit unterscheiden, sollten

zunächst Monomerbausteine mit halogenfunktionalisierten Seitenketten hergestellt und anschließend analog zu **PLDBA** in “verleiterte“ Polydibenzo[a,h]anthracene überführt werden. Abschließend sollten die postfunktionalisierbaren Leiterpolymere im Sinne einer S_n2 -Substitution mit 1-Methyl-1*H*-imidazol zu den korrespondierenden cLPEs quaternisiert und hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens sowie der optischen und elektronischen Eigenschaften, auch im Vergleich zum Stammsystem **PLDBA**, untersucht werden.

3.3 Diskussion und Ergebnisse

3.3.1 Synthese des Diethinyl-Bausteins EL_{OD}-Br

Der in Abbildung 87 dargestellte Synthesepfad nach Goldfinger *et al.* zeigt die Herstellung des dibromierten Diethinyl-Bausteins 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(2-octyldodecyloxy)phenylethynyl)benzol (**EL_{OD}-Br**) ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4-Iodphenol.¹⁴⁴

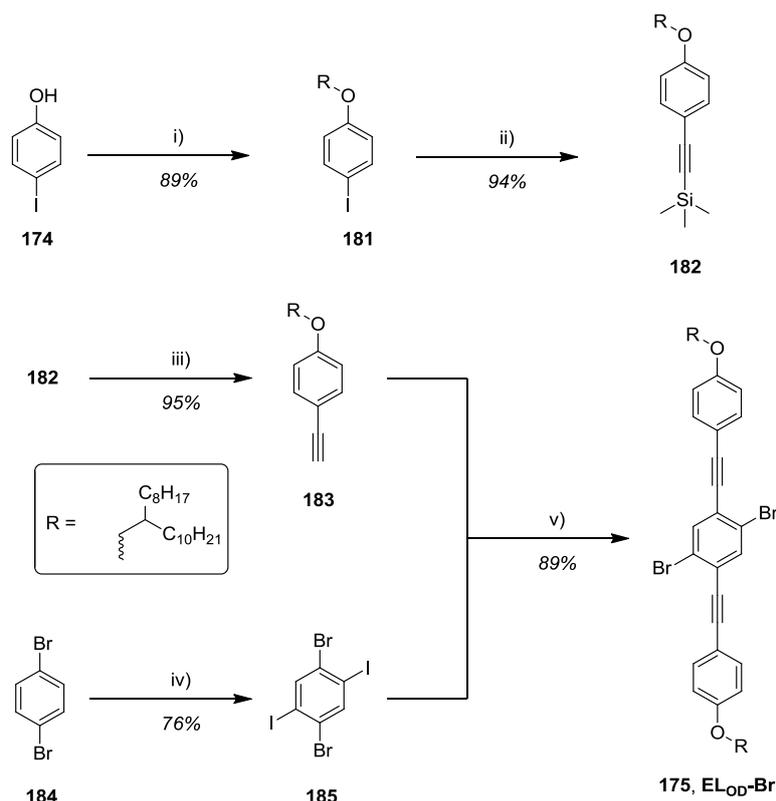


Abbildung 87 Synthesekonzept zur Herstellung des dibromierten Diethinylbausteins **EL_{OD}-Br**

i) 2-Octyldodecanol, PPh_3 , DIAD, THF, von 0 °C auf RT, 16 h; ii) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, TBAB, Trimethylsilylacetylen, Toluol, DIPA, RT, 1 h; iii) 40 %ige wässrige KOH, THF, Methanol, RT, 16 h; iv) I_2 , konz. H_2SO_4 , 140 °C, 48 h; v) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, TBAB, Toluol, THF, DIPA, RT, 2 h

Im ersten Schritt der Synthese erfolgte die Alkoxylierung von 4-Iodphenol (**174**), das sich aufgrund des niedrigen pK_a-Wertes des Iodphenols (<15)¹⁵⁴ in einer Mitsunobu-Reaktion mit 2-Octyldodecanol zum korrespondierenden Alkoxybenzol **181** umsetzen lässt. Neben der hohen Ausbeute (89 %) spricht vor allem die einfache Abtrennbarkeit der Edukte und Nebenprodukte (stark unterschiedliche Polaritäten) für den Vorzug dieses Synthesewegs gegenüber etablierten Alternativrouten (bspw. S_N2-Substitution mit Bromalkanen im alkalischen Milieu).^{155,156} **181** wurde anschließend in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Sonogashira mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt und lieferte das Silylgeschützte Alkin **182** in einer Ausbeute von 94 %.¹⁵⁷ Die erfolgreiche Implementierung der

Ethynylfunktionalität zeigt sich hierbei im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch Anwesenheit der Signale der beiden sp-hybridisierten Kohlenstoffe bei chemischen Verschiebungen von 105,4 und 92,2 ppm. Die anschließende Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe wurde im basischen Milieu mit KOH durchgeführt.¹⁵⁸ Die Entstehung des, in einer Ausbeute von 95 % isolierten, Alkins **183** kann durch das im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete Singulett des Acetylenprotons bei einer chemischen Verschiebung von 3,01 ppm bestätigt werden. Der für die abschließende Synthesesequenz benötigte tetrafunktionalisierte Benzolbaustein **185** wurde vorab in Anlehnung an Hart *et al.*¹⁵⁹ durch Iodierung von *para*-Dibrombenzol (**184**), mit elementarem Iod in konzentrierter Schwefelsäure, in einer Ausbeute von 76 % generiert. Dessen anschließende Umsetzung mit 2,1 Äquivalenten des Alkins **183** in einer erneuten Palladium-katalysierten Sonogashira-Kreuzkupplung lieferte den dibromierten Diethinyl-Baustein **EL_{OD}-Br** in einer Ausbeute von 89 %. Der Einsatz effizienter Synthesemethoden ermöglichte die Synthese von **EL_{OD}-Br** in einer hohen Gesamtausbeute von 71 % über vier Stufen. Der erfolgreiche Aufbau von **EL_{OD}-Br** spiegelt sich neben der NMR-spektroskopischen Analyse auch in der stark blauen Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 388 \text{ nm}$) wider, die aus der Ausdehnung des konjugierten π -Systems resultiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **EL_{OD}-Br** zeigt drei Signale im aromatischen Bereich, wobei sich das am weitesten im Tieffeld gelegene Singulett ($\delta = 7,75 \text{ ppm}$) den Protonen der zentralen Benzoleinheit zuordnen lässt. Die beiden Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 7,52 bzw. 6,91 ppm stammen von den Protonen der Alkoxyphenyleinheiten, hierbei widerfährt den in *ortho*-Position zum Alkoxyrest gelegenen Protonen aufgrund des positiven Mesomerieeffektes (+M-Effekt) des Sauerstoffatoms eine leichte Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Signal der Protonen in *meta*-Position des Sauerstoffatoms. Im aliphatischen Bereich werden die Signale der Methyl- und Methylenprotonen der 2-Octyldodecylseitenketten beobachtet. Auffällig ist hierbei die starke Tieffeldverschiebung des Dubletts der Methylengruppen in α -Position zu den Sauerstoffatomen ($\delta = 3,88 \text{ ppm}$) im Vergleich zu den Signalen der übrigen aliphatischen Protonen, die auf dem starken Elektronenzug (Entschröpfung) des Sauerstoffs beruht.¹⁶⁰

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von PLDBA

Zur Herstellung des Leiterpolymers wurde eine modifizierte Version des Mehrstufenansatzes nach Swager verwendet (vgl. dazu Abb. 79, Kap. 3.1.2),¹⁴⁴ dessen Synthesesequenz in Abbildung 88 dargestellt ist.

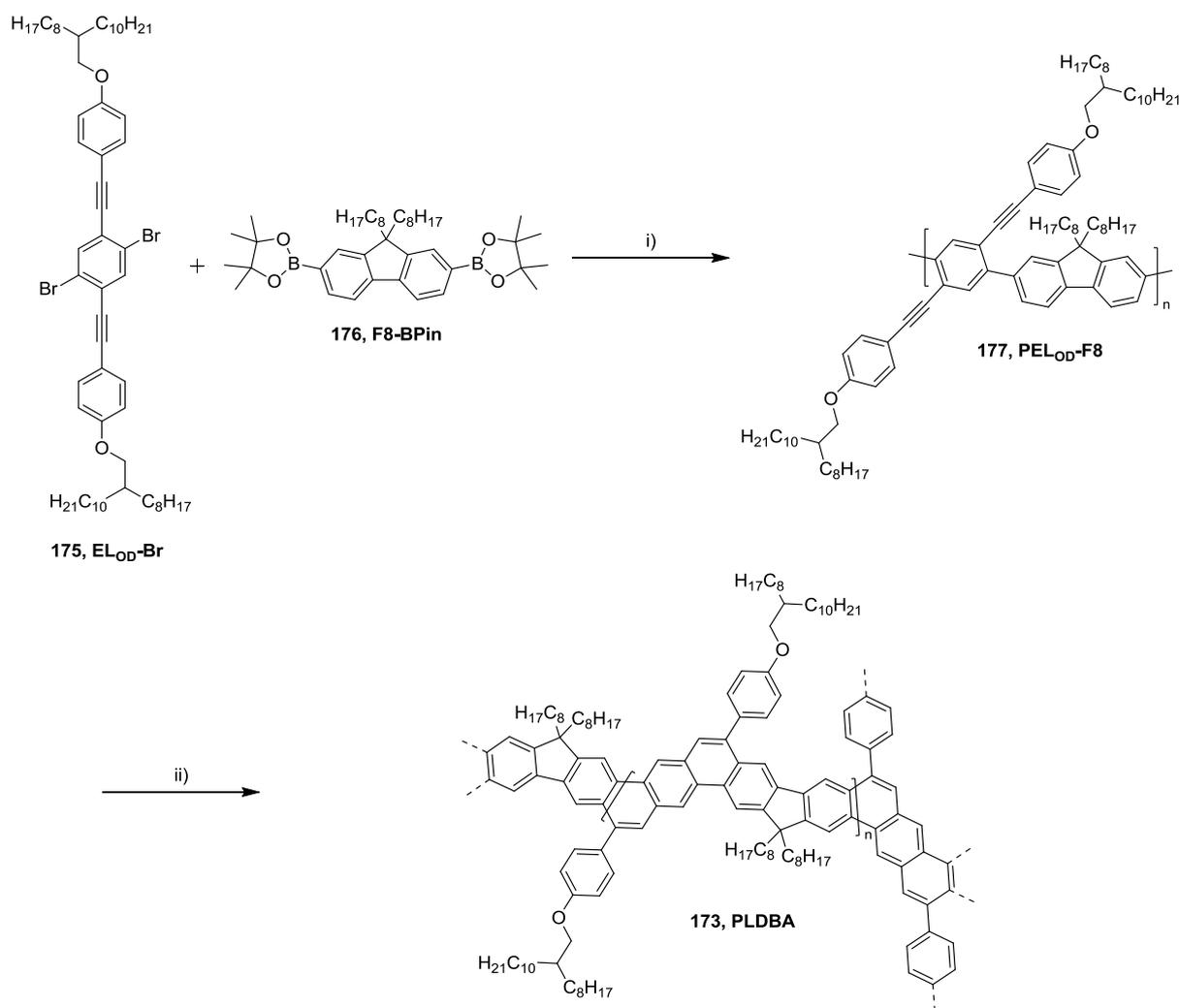


Abbildung 88 Syntheschema zur Darstellung des Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Leiterpolymers **PLDBA**
 i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF, Wasser, 80 °C, 72 h; ii) TFA, DCM, RT, 3 h

Ausgehend vom dibromierten Diethynylbaustein **EL_{OD}-Br** und dem diborylierten Fluorenbaustein **F8-BPin** (vgl. dazu Kap. 4.10.3) wurde das Precursorpolymer **PEL_{OD}-F8** mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung nach Suzuki polykondensiert.^{161,162} Hierzu wurden die beiden Monomere mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base für drei Tage in einem THF/Wasser-Gemisch bei 80 °C erwärmt. Über ein Screening stellte sich heraus, dass eine vergleichsweise hohe Katalysatorbeladung von 10 Mol-% (Standard 2,5 Mol-%)⁵⁴ für einen defektfreien Aufbau des Precursorpolymers benötigt wurden. Niedrigere Katalysatorkonzentrationen führten zur Ausbildung von Defekten im Polymerrückgrat, die sich in der Ausprägung einer Absorptionsschulter im Bereich von 400 bis 500 nm manifestieren (Abb. 89: rechts, roter Pfeil) und eine anschließende Cyclisierung der Precursorpolymere inhibierten. Des Weiteren ist die Defektausbildung auch optisch anhand einer Braunfärbung (ohne Defekte blassgelb) der Polymerlösung zu erkennen (Abb. 89: links).

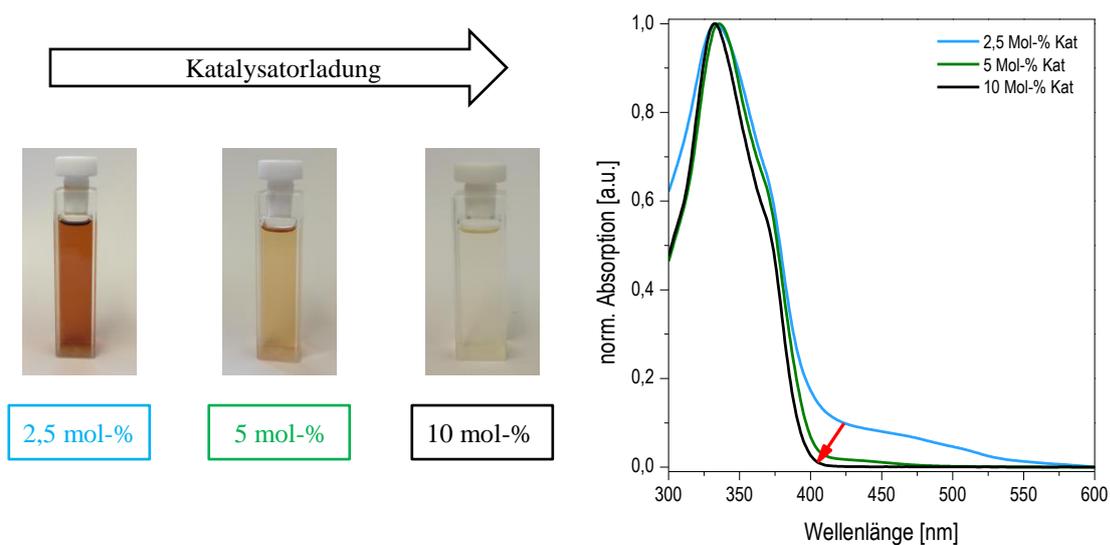


Abbildung 89 Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren unterschiedlicher Syntheseansätze des Precursorpolymers **PEL_{OD}-F8** mit 2,5 (blau), 5 (grün) sowie 10 Mol-% (schwarz) Katalysatorladung (rechts); Fotografien der Polymere in Lösung (Chloroform, links)

Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte das defektfreie Ethinyl-funktionalisierte Precursorpolymer **PEL_{OD}-F8**, nach Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton und Chloroform, in einer Ausbeute von 70 % mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $M_n = 10$ kDa (Chloroform-Fraktion) isoliert werden. Im Anschluss wurde **PEL_{OD}-F8** bei Raumtemperatur in DCM gelöst und polymeranalog mit einem starken Überschuss an TFA in das korrespondierende Leiterpolymer überführt.¹⁴⁴ Der Mechanismus der hierzu eingesetzten elektrophilen Cyclisierung ist in generalisierter Form in Abbildung 90 dargestellt.

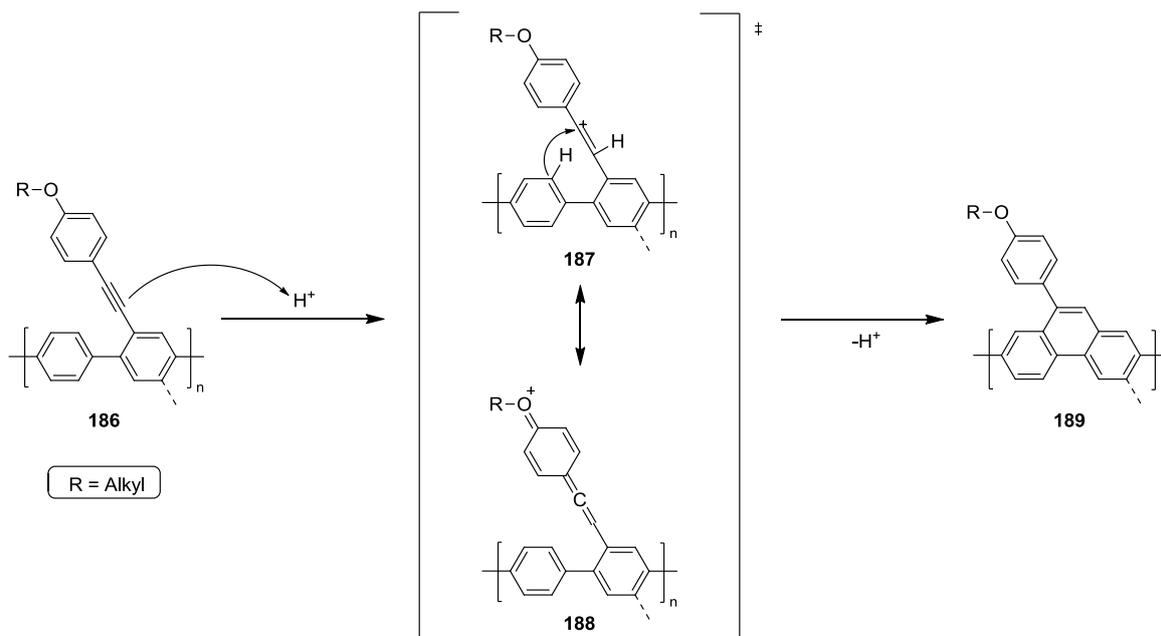


Abbildung 90 Generalisierte Darstellung des Mechanismus der elektrophilen Cyclisierung nach Swager¹⁴⁴

Mechanistisch betrachtet kommt es durch die Zugabe eines Elektrophils (in diesem Fall H^+) zur Anlagerung an das Kohlenstoffatom der Dreifachbindung in α -Position zur zentralen Benzoleinheit (**187**). Die dabei entstehende positive Ladung in β -Position wird durch den Alkoxyphenylrest mesomeriestabilisiert (Bildung eines Oxoniumions, **188**), sodass die Selektivität und der Umsatz der Reaktion beträchtlich erhöht werden. Abschließend führt der nucleophile Angriff einer benachbarten Phenyleinheit zur Anellierung des Systems unter Abstraktion eines Protons.¹⁴⁶ Aufgrund der Stabilisierung des Übergangszustandes und der kinetischen Bevorzugung des 6-*endo-dig*-Produktes (gegenüber dem 5-*exo-dig*-Addukt) nach Baldwin¹⁶³ kommt es zur nahezu quantitativen Überführung in das Cyclisierungsprodukt **189**.

Im Falle der Cyclisierung von **PELOD-F8** zu **PLDBA** (vgl. dazu Abb. 88) kann nach der Zugabe von TFA eine starke Grünfärbung der Lösung beobachtet werden, die aus der partiellen Protonierung des aromatischen Systems resultiert. Swager und Mitarbeiter konnten dies durch den Einsatz deuterierter TFA bei der Cyclisierung (Austausch aromatischer Protonen gegen Deuterium) und der damit einhergehenden Intensitätsabsenkung der Signale der aromatischen Protonen im 1H -NMR-Spektrum des Produktes belegen.¹⁴⁶ Zusätzlich wurde für **PLDBA** bereits bei Tageslicht eine stark bläuliche Fluoreszenz der Lösung beobachtet (Abb. 91: links). Nach Neutralisation mit Diisopropylamin (DIPA) ist die Lösung stark gelb gefärbt und das Leiterpolymer **PLDBA** wurde in Form eines gelben Feststoffs in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Der Einfluss der "Verleiterung" auf die optischen Eigenschaften des Polymers spiegelte sich neben dem Effekt auf die Farbe (blassgelb zu gelb)

des festen Polymers auch in den optischen Spektren wider. Die normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **PEL_{OD}-F8** und **PLDBA** sind vergleichend in Abbildung 91 dargestellt.

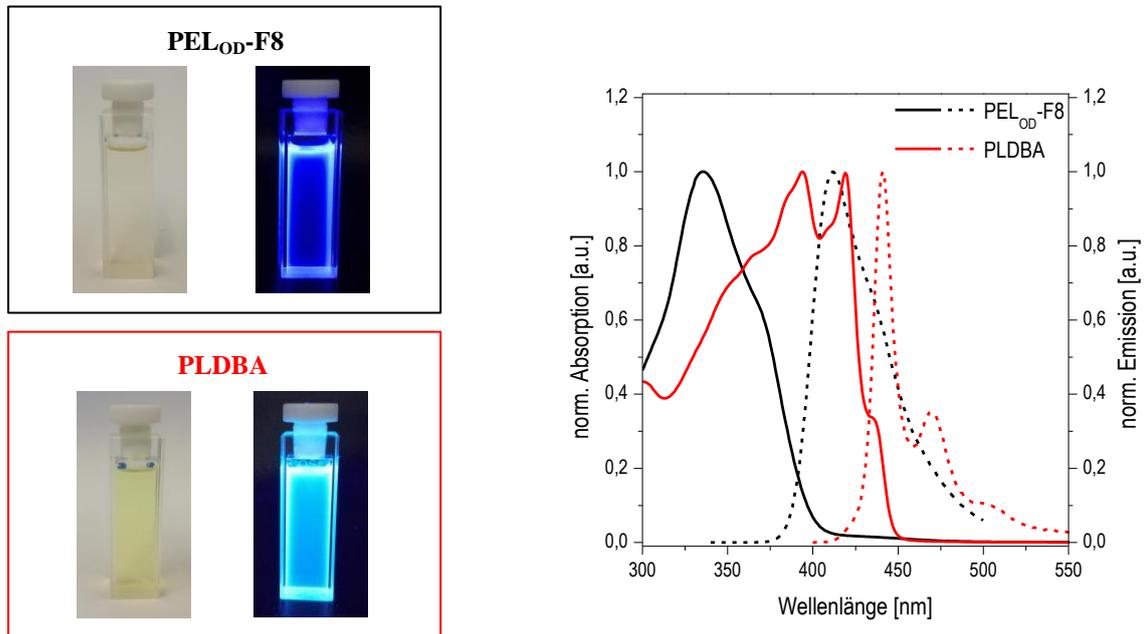


Abbildung 91 Fotografien von **PEL_{OD}-F8** und **PLDBA** in Lösung (Chloroform) bei Tageslicht und bei Anregung (365 nm, links); normierte UV/Vis-Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von **PEL_{OD}-F8** (schwarz) und **PLDBA** (rot) in Lösung (Chloroform, rechts)

Das Absorptionsspektrum von **PEL_{OD}-F8** in Lösung (Chloroform) zeigt ein einziges Absorptionsmaximum bei 336 nm, mit einer zu niedrigeren Energien hin verschobenen Schulter bei 368 nm. Infolge der “Verleiterung“ wird eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden beobachtet, die aus der Bildung des rigiden, anellierten Polymerrückgrats resultiert.¹¹⁹ Bedingt durch die eingeschränkte Torsion des Leiterpolymers kommt es zudem zur Ausbildung einer scharfen, langwelligeren Absorptionskante. **PLDBA** besitzt zwei Absorptionsmaxima bei 394 bzw. 419 nm (sog. p-Banden),¹⁴² die von Lage und Struktur her große Ähnlichkeiten mit den von Fang synthetisierten Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Oligomeren aufweisen und somit auf eine erfolgreiche “Verleiterung“ hindeuten.¹⁵⁰ Des Weiteren weist die langwelligste Absorptionskante eine deutlich ausgeprägte Schulter bei 436 nm auf. Diese sog. α -Bande polyaromatischer Kohlenwasserstoffe ist bereits von einer Vielzahl Graphen-nanobandartiger Verbindungen wie bspw. dem von Chmil *et al.* beschriebenen Leiterpolymer **157** oder verschiedensten Phenancen-Derivaten bekannt.^{140,164–167} Das Symmetrieverbot des π - π^* -Übergangs wird durch die Anwesenheit der Substituenten (Alkoxyphenyl- und Alkylreste) sowie der Implementierung der verbrückenden Cyclopentaneinheiten gelockert, was zu einer vergleichsweise hohen Intensität der α -Bande führt.^{142,168} Da diese konzentrationsunabhängig auftritt, scheint es sich zudem um eine “reale“

Bande und kein Aggregationsphänomen zu handeln. Bei der Betrachtung der Emissionsspektren in Lösung (Chloroform) ist erwartungsgemäß ein ähnlicher Trend zu beobachten (Abb. 91: rechts). Während das Emissionsmaximum von **PEL_{OD}-F8** bei 414 nm liegt, ist das Maximum von **PLDBA** zu 441 nm rotverschoben. Hinzu kommt, dass **PLDBA** über ein strukturiertes Emissionsspektrum mit aufgelösten vibronischen Progressionen bei 470 sowie 507 nm (0-1 und 0-2 Übergänge) verfügt.¹⁵¹ Dies stellt ein weiteres Indiz für die erfolgreiche "Verleiterung" des Precursorpolymers dar, da ein starres Polymerrückgrat die Entstehung höherer vibronischer Obertöne im angeregten Zustand inhibiert und die Emission somit hauptsächlich aus den zu beobachteten 0-0 bis 0-2 Übergängen erfolgt.¹¹⁸ Des Weiteren sorgt die Planarisierung des Polymerrückgrats für eine deutliche Absenkung der Stokes-Verschiebung von 78 nm (**PEL_{OD}-F8**) auf 5 nm (**PLDBA**), vergleichbar mit den den Daten für **MeLPPP** ($\Delta\lambda_{\text{Stokes}} = 4$ nm).¹¹⁹ Signifikante Unterschiede zu den Lösungsspektren lassen sich in den, in Abbildung 92 gezeigten, Filmspektren von **PLDBA** erkennen.

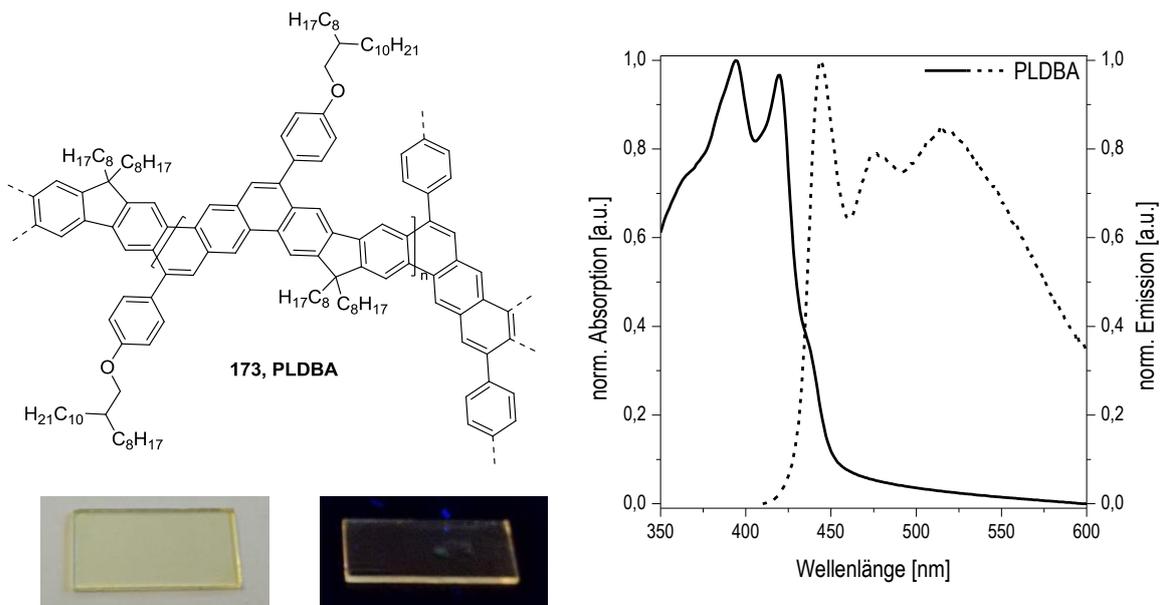


Abbildung 92 Fotografien des Films von **PLDBA** bei Tageslicht und bei Anregung (365 nm, links); normierte UV/Vis-Absorptions- (—) und Emissionsspektrum (---) von **PLDBA** im Film (rechts)

Das Absorptionsspektrum von **PLDBA** zeigt im Festkörper ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 396$ bzw. 420 nm) keine signifikante Änderung der Lage oder Struktur der Absorptionsbanden im Vergleich zum Lösungsspektrum (vgl. dazu Abb. 91). Gravierender fallen die Unterschiede hingegen in der Emission aus, während die Lage des Emissionsmaximums im Film ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 445$ nm) etwa dem in Lösung ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 441$ nm) entspricht, ist die Feinstruktur im Filmspektrum stark verändert. Das Emissionsspektrum präsentiert sich stark verbreitert, mit einem zusätzlichen Maximum bei 520 nm, das sich auf die Entstehung von Defekten im Polymerrückgrat

zurückführen lässt. List *et al.*¹⁶⁹ zeigten 2002 am Beispiel des Polyfluorens sowie 2004 für die **LPPPs**,¹⁷⁰ dass eine photo- oder elektrooxidative Degradation mono- oder dialkylierter polymerer Fluoren-Derivate zur Entstehung langwelliger Emissionsbanden führt. Dabei bilden sich sogenannte Keto-Defekte an den Fünfring-Verbindungsstellen (Fluoren-Brückenköpfe), die somit auch in **PLDBA** auftreten können (Abb. 93: fett). Diese Defekte erzeugen energetisch niedrig-liegende Fallenzustände für Singulett-Exzitonen (und Ladungsträger) und führen somit zu einer Verschiebung der Fluoreszenzfarbe von blau (Chloroform) zu einem blassgelb im Film.

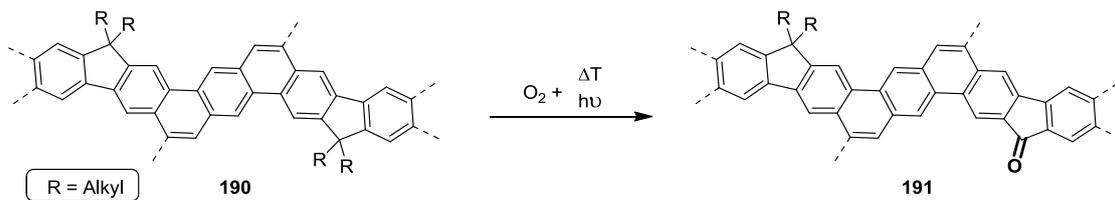


Abbildung 93 Pfad zur Entstehung möglicher Keto-Defekte im Leiterpolymerrückgrat von **PLDBA**

Die Überführung des offenkettigen **PEL_{OD}-F8** in das “verleiterte“ **PLDBA** beeinflusst neben den optischen Eigenschaften auch die Grenzorbitale der Polymere. Die Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus sowie der korrespondierenden Bandlücken der Polymere sind in Abbildung 94 dargestellt.

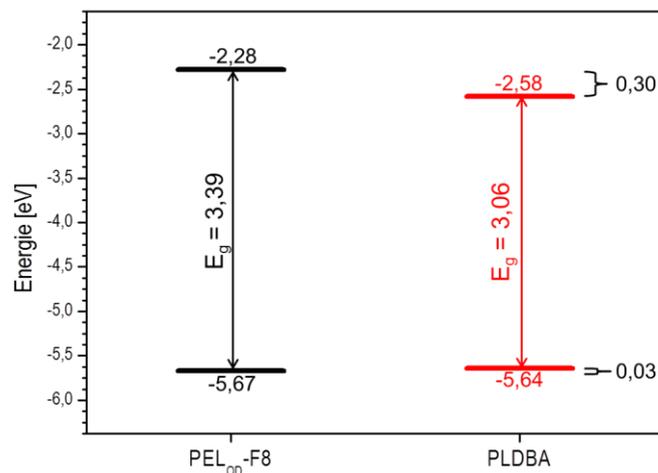


Abbildung 94 Elektronische Eigenschaften des offenkettigen Precursorpolymers **PEL_{OD}-F8** (schwarz) sowie des Leiterpolymers **PLDBA** (rot)

Während die Lage der HOMO-Niveaus (**PEL_{OD}-F8**: E_{HOMO} = -5,67 eV vs. **PLDBA**: E_{HOMO} = -5,64 eV) durch die “Verleitung“ nahezu unverändert bleibt, kristallisieren sich bei der Betrachtung der Lage der LUMO-Niveaus deutlichere Unterschiede heraus. Die

Ausbildung der DBA-Einheiten, die damit einhergehende Planarisierung des Systems führen zu einer Absenkung des LUMO-Niveaus von -2,28 eV (**PEL_{OD}-F8**) auf -2,58 eV (**PLDBA**). Diese Veränderungen lassen sich erwartungsgemäß auch an der Bandlücke ablesen, die für das starre **PLDBA** mit 3,06 eV im Vergleich zum Precursorpolymer **PEL_{OD}-F8** (3,39 eV) um 0,33 eV verkleinert ist. Vergleicht man diesen Wert mit dem artverwandten **MeLPPP** (Bandlücke: 2,7 eV) so fällt auf, dass die Bandlücke des **PLDBA** geringfügig größer ist. Dies könnte in der gewinkelten Struktur der DBA-Bausteine begründet liegen, die eine effektive Konjugation entlang des Polymerrückgrats, verglichen mit dem linearen Grundgerüst des **MeLPPPs**, moderat verringert.

Zur Aufklärung der Struktur der Polymere und der Überprüfung der Vollständigkeit der "Verleiterung" wurden neben den bereits dargestellten optischen Spektren auch NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen von **PEL_{OD}-F8** und **PLDBA** durchgeführt. Abbildung 95 zeigt die IR-Spektren der beiden Polymere **PEL_{OD}-F8** und **PLDBA**.

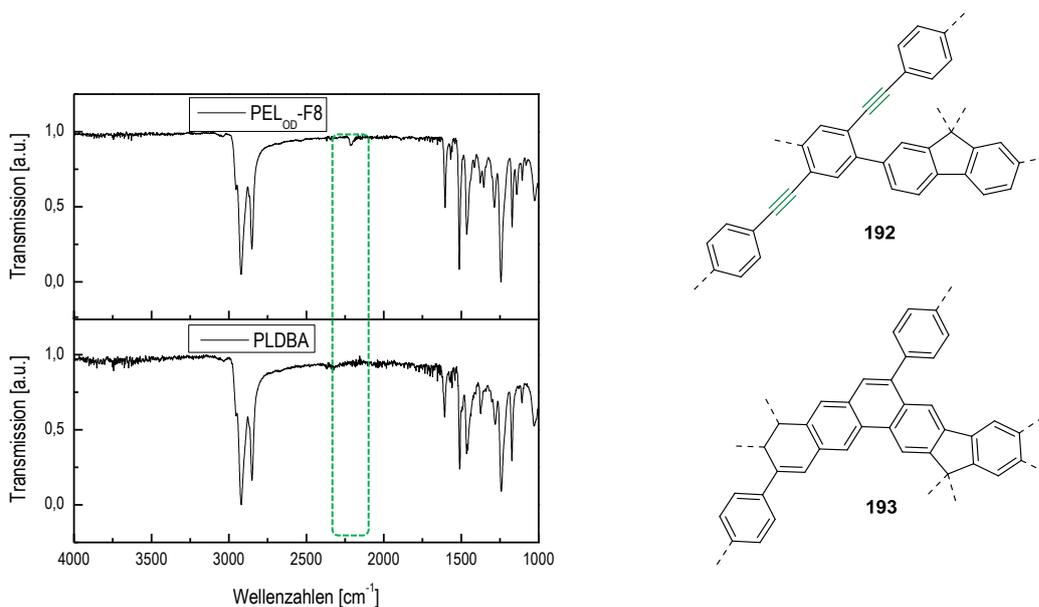


Abbildung 95 IR-Spektren des Precursorpolymers **PEL_{OD}-F8** und des korrespondierenden Leiterpolymers **PLDBA** sowie Ausschnitte aus deren Polymerstruktur

Im IR-Spektrum des Precursorpolymers **PEL_{OD}-F8** ist neben den Signalen der aromatischen und aliphatischen C-H-Streckschwingungen ein schwaches Signal bei 2210 cm⁻¹ (Abb. 95: links, grüner Kasten) zu erkennen, das der -C≡C-Streckschwingung (Abb. 95: rechts oben,

grün hervorgehoben) zugeordnet werden kann.¹⁷¹ Während diese Schwingung bei symmetrisch substituierten Ethinylderivaten nicht IR-aktiv (keine Änderung des Dipolmoments während der Schwingung) ist, kann sie bei asymmetrisch substituierten Ethinylderivaten (wie **PEL_{OD}-F8**) in Form einer schwachen Bande beobachtet werden. Nach der Überführung in das korrespondierende Leiterpolymer **PLDBA** wird diese Bande nicht mehr beobachtet und bestätigt die vollständige Umsetzung der Ethinylfunktionalitäten während der elektrophilen Cyclisierungsreaktion.

Der abschließende Nachweis der erfolgreichen “Verleiterung“ des Precursorpolymers **PEL_{OD}-F8** sollte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen erbracht werden. Hierzu sind in Abbildung 96 die ¹H-NMR-Spektren von **PEL_{OD}-F8** und **PLDBA** vergleichend dargestellt.

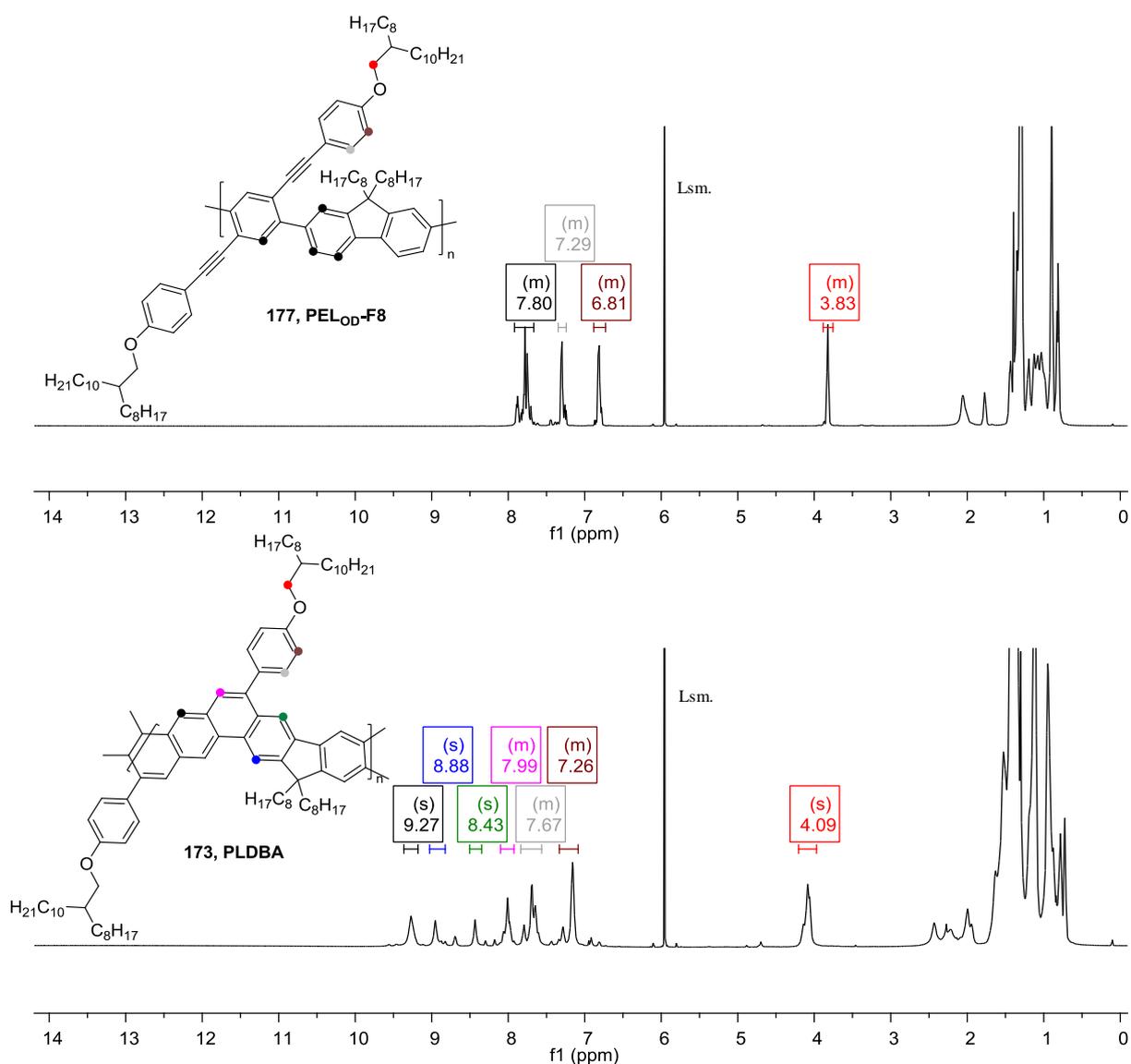


Abbildung 96 ¹H-NMR-Spektren des Precursorpolymers **PEL_{OD}-F8** und des Leiterpolymers **PLDBA** in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄) bei 80 °C

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PELOD-F8** weist drei Signale im aromatischen Bereich auf. Hierbei fallen im am stärksten tieffeldverschobenen Multipllett ($\delta = 7,92 - 7,67$ ppm) die Signale der Fluorenprotonen und der Protonen des zentralen Benzolrings zusammen (Abb. 96: oben, schwarz), während sich die Protonensignale der äußeren Phenyleinheiten in Form zweier Multipletts bei chemischen Verschiebungen von $7,35 - 7,24$ (grau) bzw. $6,83 - 6,73$ ppm (braun) zeigen. Wie für **ELOD-Br** bereits zu beobachten (vgl. dazu Kap. 3.3.1), zeigt sich im aliphatischen Bereich das Signal der Methylengruppe in α -Position zum Sauerstoffatom stark tieffeldverschoben ($\delta = 3,83$ ppm, rot), wohingegen die Signale der übrigen aliphatischen Protonen im Bereich von $2,15$ bis $0,76$ ppm liegen. Durch die "Verleiterung" und den damit einhergehenden Aufbau der DBA-Einheiten widerfährt allen Signalen eine deutliche Tieffeldverschiebung, die aufgrund der höheren räumlichen Nähe zu den Reaktionszentren besonders im aromatischen Bereich stark ausgeprägt ist. Das am weitesten im Tieffeld gelegene Signal bei einer chemischen Verschiebung von $9,27$ ppm (Abb. 96: unten, schwarz) kann den zentralen Protonen der neu-gebildeten DBA-Einheiten zugeordnet werden. Die vormals an der Fluoreneinheit befindlichen Protonen (1- bzw. 3-Position) zeigen ebenfalls deutlich tieffeldverschobene Signale bei $8,88$ (blau) bzw. $8,43$ ppm (grün), die Signallage stimmt hierbei mit denen der von Fang und Mitarbeitern synthetisierten Benzo[*k*]tetraphen-Oligomere überein.¹⁵⁰ Gleiches gilt für die durch Reduktion der Ethinylfunktionalität entstandenen Protonen in 4- bzw. 8-Position der Anthraceneinheit, die nach der Verleiterung ein Multipllett bei einer chemischen Verschiebung von $8,10 - 7,91$ ppm (magenta) liefern. Aufgrund der größeren räumlichen Distanz zum Reaktionszentrum zeigen sich für die übrigen Signale deutlich schwächere Verschiebungen. Allerdings entstehen im Zuge der "Verleiterung" sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Bereich Signale geringerer Intensität, die nicht der Zielverbindung zugeordnet werden können. In diesem Zusammenhang fällt besonders die Aufspaltung der Signale der in α -Position zum Brückenkopf der Fluoreneinheit ständigen Methylengruppen auf. Zeigten diese im Precursorpolymer noch ein Signal ($\delta = 2,15$ ppm), spalten sie im korrespondierenden Leiterpolymer in zwei separate Signale auf. Dies könnte darauf hindeuten, dass es bei der "Verleiterung" des Precursorpolymers zur Bildung unterschiedlicher, isomerer Wiederholungseinheiten kommt, was auch die Signale niedrigerer Intensität im aromatischen Bereich erklären würde. Aufgrund des nur geringen elektronischen Reaktivitätsunterschiedes der zur Methylenbrücke der Fluoreneinheit *ortho*- bzw. *para*-ständigen Kohlenstoffatome (1- bzw. 3-Position) ist prinzipiell ein elektrophiler Angriff in beiden Positionen möglich

(Abb. 97), wengleich der elektrophile Angriff in *para*-Position (Abb. 97: schwarzer Pfeil) sterisch stark begünstigt sein sollte.

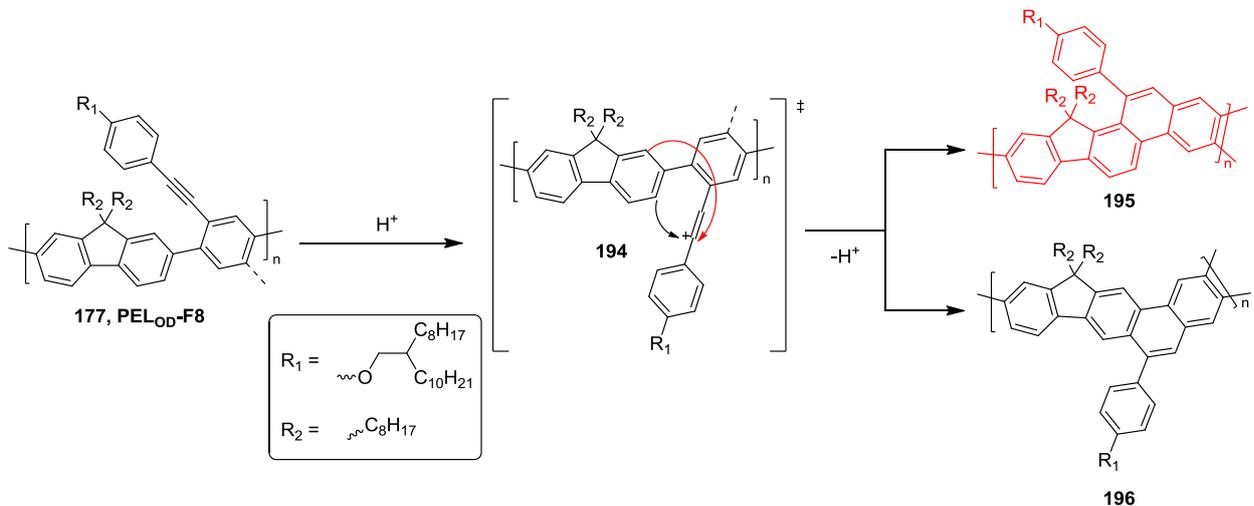


Abbildung 97 Mögliche Isomerisierungsprozesse während der "Verleiterung" zu PLDBA

Im ¹³C{H}-NMR-Spektrum von PLDBA finden sich hingegen keine Hinweise auf eine Isomerenbildung, was allerdings in der geringeren Signalintensität begründet liegen könnte, durch die Signale von isomeren Einheiten geringerer Häufigkeit im Grundrauschen verloren gehen. Deutlich zu erkennen ist hingegen die vollständige Umwandlung der Ethynylfunktionalitäten, die im Precursorpolymer zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von 94,7 bzw. 88,5 ppm zeigen. Diese Signale werden in dem des korrespondierenden Leiterpolymers nicht mehr beobachtet.

Zur Überprüfung der Art und des Grades der Isomerenbildung wurde die "Verleiterung" der DBA-basierten Polymere anhand von Modellverbindungen untersucht. Die hierzu verwendete Synthesesequenz, ausgehend vom dibromierten Diethynylbaustein EL_{OD}-Br und dem monoborylierten Fluorenderivat F8-mBPIn, ist in Abbildung 98 dargestellt.

3.3.3 Synthese und Charakterisierung der Difluorenanthracen-basierten Modellverbindungen

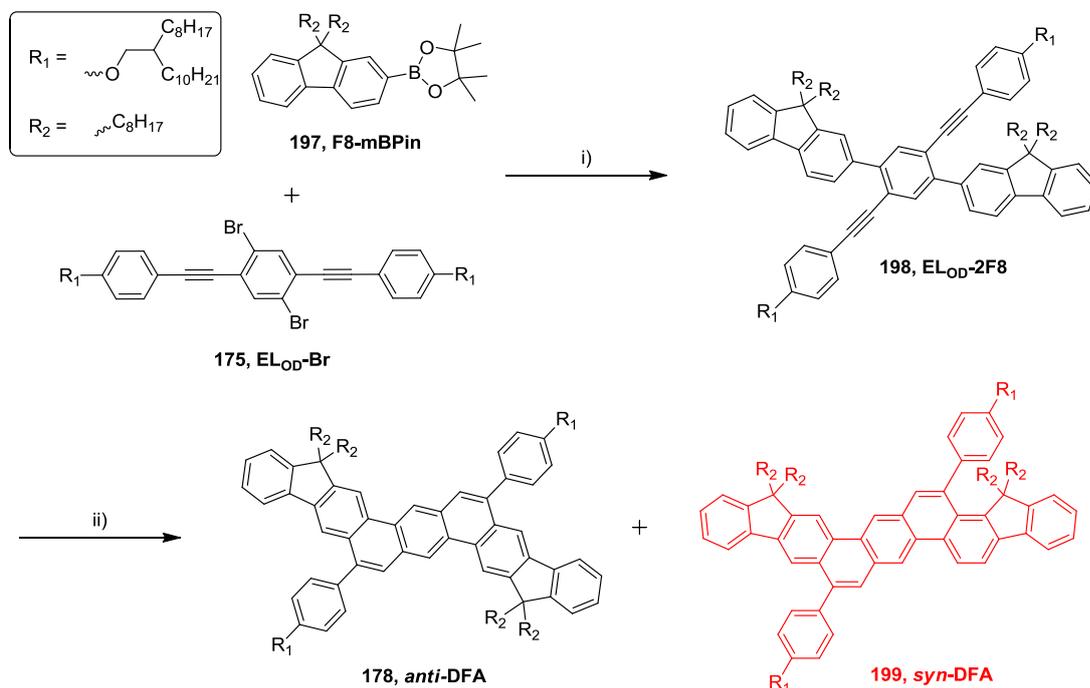


Abbildung 98 Syntheschema zur Herstellung der Modellverbindungen *anti*- und *syn*-DFA
i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF, Wasser, 80 °C, 72 h; ii) TFA, DCM, RT, 3 h

Zur Synthese der oligocyclischen Modellverbindung wurde **EL_{OD}-Br** mit zwei Äquivalenten des von Dr. Nils Fröhlich zur Verfügung gestellten, monoborylierten Fluorenderivats **F8-mBpin** unter den für die Polymerbildungsreaktion optimierten Suzuki-Bedingungen umgesetzt. Das korrespondierende, difluorenfunktionalisierte Ethinylderivat **EL_{OD}-2F8** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in Form eines gelblichen Öls in einer Ausbeute von 39 % gewonnen werden. Anschließend wurde **EL_{OD}-2F8** unter den für das Polymer **PEL_{OD}-F8** ausgearbeiteten, modifizierten Reaktionsbedingungen (vgl. dazu Kap. 3.3.1) cyclisiert und lieferte ein Gemisch aus zwei Komponenten, die nach säulenchromatographischer Trennung in hoher Reinheit in einer Gesamtausbeute von 95 % isoliert werden konnten. Beide Materialien zeigten sich aufgrund der hohen Anzahl löslichkeitsvermittelnder Reste bei Raumtemperatur in Form gelblicher, hochviskoser Öle mit stark ausgeprägter, bläulicher Fluoreszenz. Durch Massenspektroskopie (APCI) konnte die These der Entstehung eines Isomergemisches während der “Verleiterung“ bestätigt werden, da beide generierten Produkte das gleiche Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z [M^+] = 1649,3$ aufwiesen. Die in einem Verhältnis von 67/33 isolierten Isomere konnten anschließend über ¹H-NMR-Spektroskopie als *anti*- (Abb. 98: schwarz) und *syn*-Isomere (Abb. 98: rot) der Modellverbindung identifiziert werden. Ausschnitte aus den aromatischen Bereichen der ¹H-

3. Synthese und Charakterisierung von Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Leiterpolymeren

NMR-Spektren der beiden Isomere sowie des entsprechenden Leiterpolymers **PLDBA** sind in Abbildung 99 dargestellt.

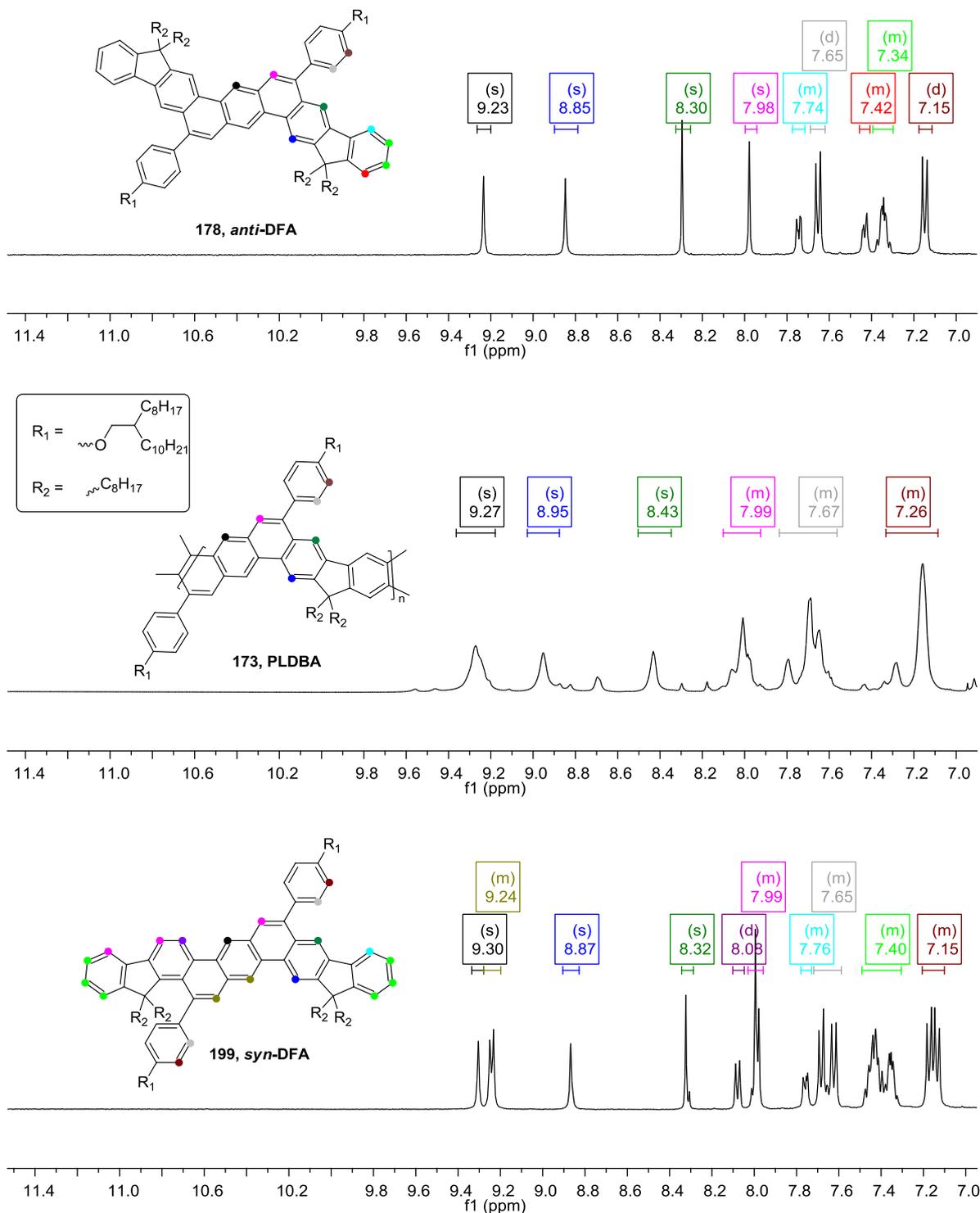


Abbildung 99 Vergleichende Darstellung des aromatischen Bereichs der ^1H -NMR-Spektren von *anti*-DFA (oben), *syn*-DFA (unten) und PLDBA (mittig) in deuteriertem Tetrachlorethan ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) bei 80°C

Beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Isomere ist zu beobachten, dass das in der höheren Ausbeute (67 %) generierte Derivat eine deutlich höhere Symmetrie besitzt (Abb. 99: oben), was sich an der geringeren Anzahl und Multiplizität der Signale verdeutlicht. Hierbei weisen besonders die drei stark ins Tieffeld verschobenen Singulets bei chemischen Verschiebungen von 9,23 (Abb. 99: oben, schwarz), 8,85 (blau) sowie 8,30 ppm (grün) darauf hin, dass es sich bei der isolierten Verbindung um das *anti*-Isomer (***anti*-DFA**) handelt (Brückenköpfe der Fluorenuntereinheiten (9-Positionen) zeigen voneinander weg), bei dem während der "Verleiterung" beide Bindungsknüpfungen in der *para*-Position (3-Position) der Fluorenbausteine erfolgen. Wären eine oder beide Anellierungen hingegen aus der *ortho*-Position (1-Position) erfolgt, müssten die Signale der beiden, in 3- bzw. 4-Position befindlichen, benachbarten Protonen Signale höherer Multiplizität (Dubletts) aufweisen. Die höhere Bildungsrate des ***anti*-DFA** unterstreicht zudem die höhere Wahrscheinlichkeit dieses Bindungsknüpfungsmusters bei der "Verleiterung" zu **PLDBA**, aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs (vgl. dazu Abb. 97). Dies spiegelt sich auch im Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von ***anti*-DFA** und dem des Leiterpolymers **PLDBA** (Abb. 99: mittig) wider. Die Protonensignale höherer Intensität des Polymers weisen eine deutliche Übereinstimmung mit denen der *anti*-Modellverbindung auf, was sich beispielsweise an der Lage der Signale der zentralen (schwarz, ***anti*-DFA**: 9,23 ppm vs. **PLDBA**: 9,27 ppm) und der äußeren DBA-Protonen (blau, ***anti*-DFA**: 8,85 ppm vs. **PLDBA**: 8,88 ppm; grün, ***anti*-DFA**: 8,30 ppm vs. **PLDBA**: 8,43 ppm) veranschaulichen lässt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil der Wiederholungseinheiten des Polymerrückgrats in einer *anti*-Konformation (der Fluoreneinheiten) vorliegt.

Eine mögliche Erklärung der Signale schwächerer Intensität im Spektrum von **PLDBA** liefert hingegen die Betrachtung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des in geringerer Ausbeute (33 %) isolierten *syn*-Isomers (Abb. 99: unten), dessen deutlich komplexeres Erscheinungsbild in Kombination mit der erhöhten Anzahl von Signalen und deren stärker ausgeprägten Multiplizitäten auf ein unsymmetrisches Cyclisierungsprodukt hindeutet. Aufgrund der drei, bei chemischen Verschiebungen von 9,27 – 9,20 (gold), 8,87 (blau) sowie 8,32 ppm (grün) auftretenden, Signale mit relativen Integralen von jeweils eins kann auch bei diesem Isomer von einer zumindest einseitigen Anellierung der *para*-Position (3-Position) ausgegangen werden. Das hingegen der zweite Ringschluss aus der *ortho*-Position (1-Position) erfolgte und somit das *syn*-Isomer (***syn*-DFA**) vorliegt (Brückenköpfe der Fluorenuntereinheiten (9-Positionen) zeigen in die gleiche Richtung), lässt sich anhand des Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 8,08 ppm (violett) belegen. Durch die veränderte

Konformation der Fluoren-Einheiten liegen hier zwei benachbarte Protonen (3- bzw. 4-Position) vor, deren Signale im $^1\text{H-NMR}$ eine typische 3J -Kopplungskonstante von 7,4 Hz aufweisen. Das zweite Signal dieses Protonenpaars befindet sich leicht ins Hochfeld verschoben und spaltet aufgrund der Überschneidung mit weiteren chemisch ähnlichen aromatischen Protonen in Form eines Multipletts (magenta) im Bereich von 8,03 – 7,96 ppm auf. Hinzu kommt, dass die Signale der Protonen der äußeren Phenoxy-Einheiten aufgrund des Symmetrieverlusts in Form zweier Multipletts bei chemischen Verschiebungen von 7,73 – 7,61 (grau) bzw. 7,20 – 7,09 ppm (braun) auftreten. Vergleicht man das Spektrum von **syn-DFA** mit dem des Leiterpolymers **PLDBA** so kann die Anwesenheit der Signale niedrigerer Intensität (besonders im Bereich von 8,10 bis 7,22 ppm) im Polymerspektrum durch die Ausbildung eben dieser *syn*-Strukturen im Polymerrückgrat erklärt werden. Da dieser Anellierungstypus einseitig im **syn-DFA** identifiziert werden konnte ist davon auszugehen, dass die Cyclisierung aus der *ortho*-Position (1-Position) mit einer Häufigkeit von etwa 17 % erfolgt (50 % Häufigkeit im mit 33 % Ausbeute isolierten Isomer). Somit konnte durch die Synthese und Charakterisierung der Modellverbindungen *syn*- und **anti-DFA** die Isomerenbildung während der “Verleiterung“ zu **PLDBA** veranschaulicht sowie die *anti*-Konformation (Ringschluss in *para*-Position (3-Position)) als hauptsächliches Verknüpfungsmuster des Polymerrückgrats verifiziert werden.

Darüber hinaus wurden die Modell-Isomere *syn*- und **anti-DFA** und deren Vorläuferbaustein **EL_{OD}-2F8** auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Die normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung (Chloroform) sind in Abbildung 100 gezeigt.

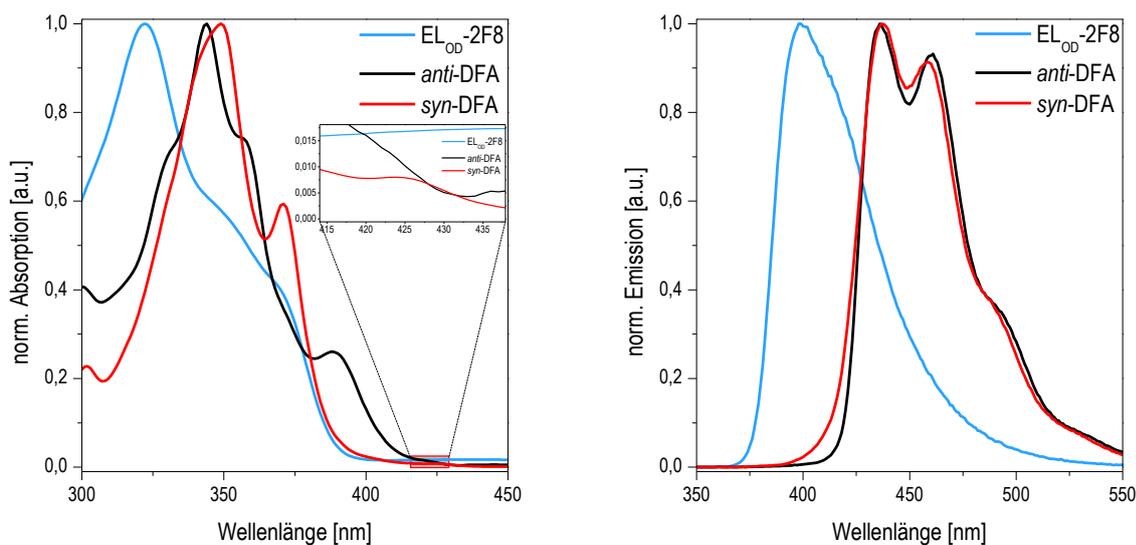


Abbildung 100 Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **EL_{OD}-F8** (blau), **syn-DFA** (rot) und **anti-DFA** (schwarz) in Lösung (Chloroform)

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum des offenkettigen Vorläufers **EL_{OD}-2F8** weist ein Maximum im UV-Spektralbereich bei 322 nm auf, das im Vergleich zum analogen Precursorpolymer **PEL_{OD}-F8** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 336$ nm, vgl. dazu Abb. 91, Kap. 3.3.2) aufgrund des geringer ausgeprägten Konjugationssystems hypsochrom verschoben ist. Ebenso wie das korrespondierende Makromolekül zeigt **EL_{OD}-2F8** darüber hinaus eine starke, zu niedrigeren Energien hin verschobene Absorptionsschulter, bei 368 nm. Nach der Cyclisierung weisen beide Isomere deutlich bathochrom verschobene Absorptionsbanden auf, die allerdings in Gestalt und Lage deutlich differieren. Das Absorptionsmaximum von **syn-DFA** liegt bei 349 nm und somit bei einer geringfügig höheren Wellenlänge im Vergleich mit **anti-DFA** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 344$ nm). Des Weiteren zeigt **syn-DFA** eine scharfe Absorptionsschulter bei 371 nm. Davon abweichend weist das Absorptionsspektrum von **anti-DFA** zwei bathochrom verschobene Absorptionsschultern bei 358 bzw. 390 nm auf. Hinzu kommt, dass beide Isomere α -Banden schwacher Intensität (Abb. 100: vergrößerter Ausschnitt) bei 426 (**syn-DFA**) bzw. 428 nm (**anti-DFA**) besitzen. Wie auch für den Vorläufer **EL_{OD}-2F8** ist für die “verleiterten“ Modellverbindungen eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden im Vergleich zum Leiterpolymer **PLDBA** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 394$ bzw. 419 nm, vgl. dazu Abb. 91, Kap. 3.3.2) zu beobachten, da sich die Konjugation auf das aus neun fusionierten Ringen bestehende System beschränkt.^{172–174}

In der Emission (Abb. 100: rechts) präsentieren sich deutlich geringere Unterschiede zwischen den beiden Isomeren. Während für den offenkettigen Vorläufer **EL_{OD}-2F8** ein

Emissionsmaximum bei 399 nm, mit einer leichten Schulter hin zu niedrigeren Energien, zu beobachten ist, zeigen sich für **anti-DFA** und **syn-DFA** bathochrom verschobene und besser aufgelöste Emissionsbanden. Diese weisen für beide Isomere ein Maximum bei 437 nm, mit vibronischen Progressionen bei 458 (**syn-DFA**) bzw. 460 ppm (**anti-DFA**) und 484 nm auf, die dem 0-1 bzw. 0-2 Übergang zugeordnet werden können. Im Vergleich zu **PLDBA** zeigen diese Übergänge allerdings deutlich höhere Signalintensitäten, was Baderschneider *et al.*¹⁷⁵ in ähnlicher Form bereits für **MeLPPP** und entsprechende Modellsysteme andeuteten: die höhere Anzahl "verleitetter" Phenyl-Einheiten im Leiterpolymer führt neben dem Abfall der Intensität der 0-1 bzw. 0-2 Übergänge auch zu einer Verbreiterung des Emissionsspektrum gegenüber entsprechenden niedermolekularen Modellverbindungen. Abbildung 101 zeigt vergleichend die Emissionsspektren von **PLDBA** und **anti-DFA**, das hier exemplarisch aufgrund seiner höheren strukturellen Übereinstimmung mit dem Polymergrundgerüst gewählt wurde.

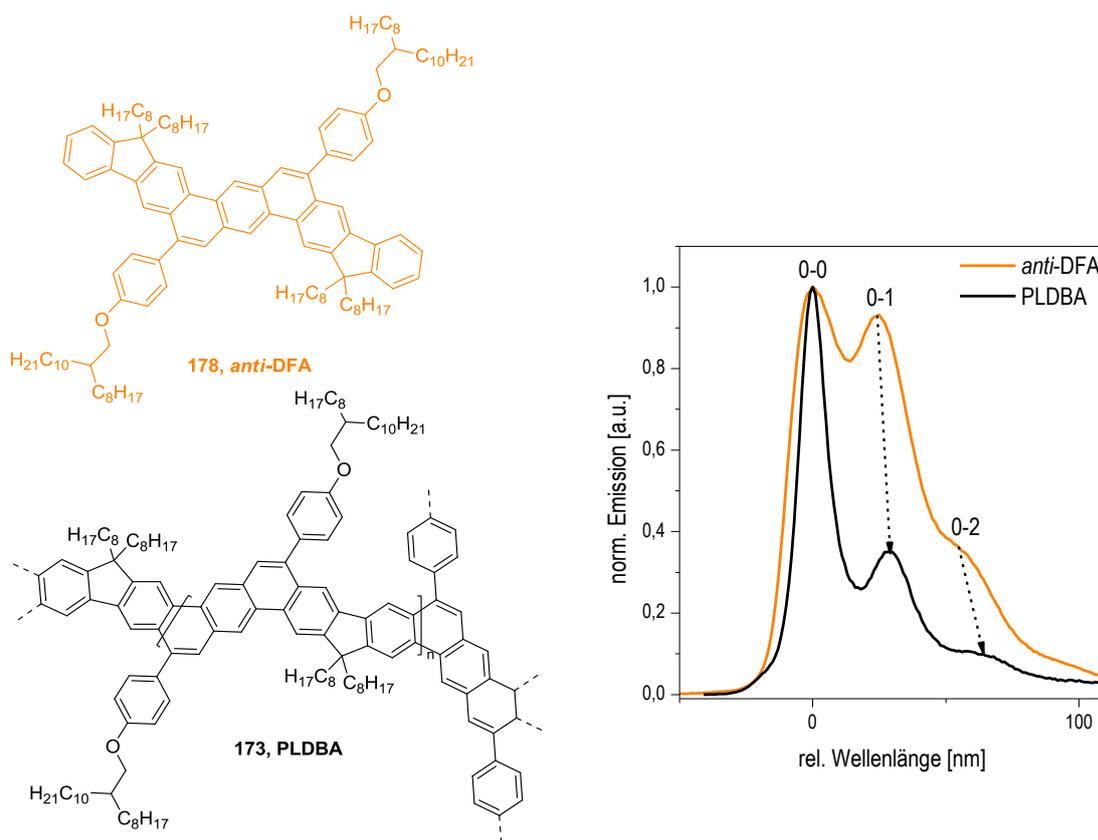


Abbildung 101 Übersicht der Bandenlage und -intensität der normierten Emissionsspektren von **anti-DFA** (orange) und **PLDBA** (schwarz) in Lösung (Chloroform), in Abhängigkeit der rel. Verschiebung zur Lage der jeweiligen Maxima

Liegen die Abstände zwischen den vibronischen Übergängen in den Modellverbindungen noch bei etwa 20 nm, kommt es im Polymer zu einer Verbreiterung dieser Abstände auf ca. 30 nm. Konträr hierzu verhalten sich die Stokes-Shifts der Modellverbindungen, die mit 11

(**syn-DFA**) bzw. 9 nm (**anti-DFA**) geringfügig größer ausfallen als die des Leiterpolymers **PLDBA** (5 nm).¹⁷⁵

3.3.4 Synthese von Diethinylbausteinen mit bromfunktionalisierten Seitenketten

Nachdem eine erfolgreiche Synthese "verleiteter" Dibenzo[*a,h*]anthracen-Polymere beschrieben werden konnte, sollte anschließend überprüft werden, ob die elektrophile Cyclisierung als "Verleiterungsmechanismus" auch bei der Synthese konjugierter, leiterartiger Polyelektrolyte (cLPEs) genutzt werden kann. Die Herstellung solcher Derivate stellt eine große synthetische Herausforderung dar, da die meisten häufig genutzten Cyclisierungsreaktion (wie bspw. der Mehrstufenansatz nach Scherf und Müllen)^{74,119} die Gegenwart halogenfunktionalisierter Seitenketten nicht tolerieren (Li-Halogen-Austausch während des Reduktionsschrittes), die für eine anschließende Überführung in die korrespondierenden Polyelektrolyte essentiell sind.¹⁰⁵ Hier bietet die von Goldfinger und Swager entwickelte Methode der elektrophilen Cyclisierung, die ohne starke Nucleophile auskommt und einen quantitativen Umsatz ermöglicht, einen Ausweg.¹⁴⁴ Zu diesem Zweck wurde ein neuartiger Diethinylbaustein mit bromfunktionalisierten Alkylseitenketten entwickelt. Die Synthesesequenz zur Herstellung von 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(6-bromhexyloxy)phenylethynyl)benzol (**EL_{HB}-Br**) ist in Abbildung 102 dargestellt.

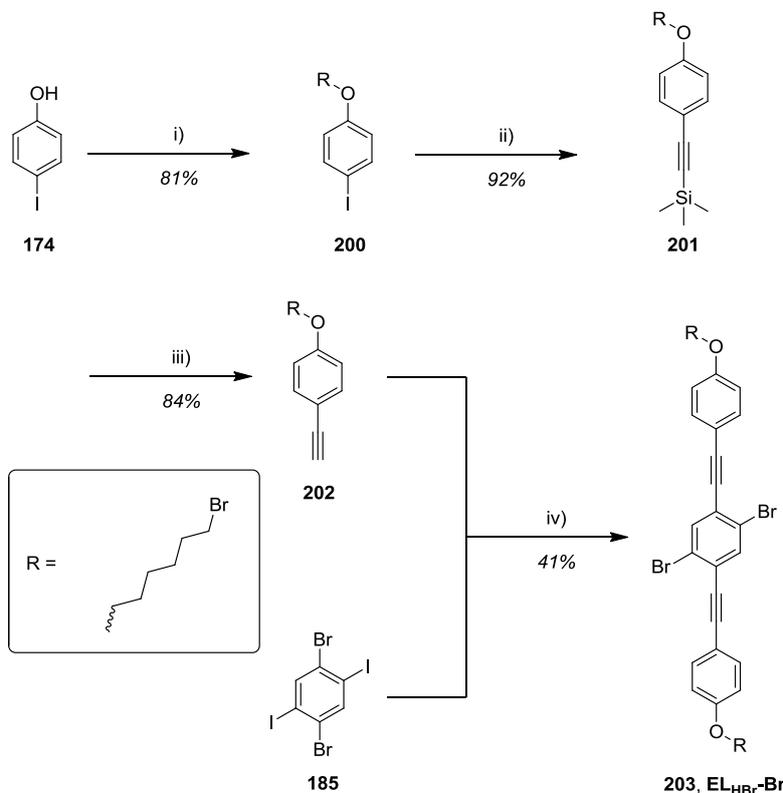


Abbildung 102 Synthesekonzept zur Herstellung des dibromierten Diethinylbausteins **EL_{HB}-Br**

i) 1,6-Dibromhexan, K_2CO_3 , Aceton, 65 °C, 16 h; ii) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, TBAB, Trimethylsilylacetylen, Toluol, DIPA, RT, 1 h; iii) 40 %ige wässrige KOH, THF, Methanol, RT, 16 h; iv) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, TBAB, Toluol, THF, DIPA, RT, 2 h

Im ersten Schritt der Synthesefolge wurde 4-Iodphenol in Anlehnung an Persigehl *et al.*¹⁷⁶ in einer Substitutionsreaktion mit 1,6-Dibromhexan umgesetzt. Hierzu wurde die Hydroxy-Gruppe zunächst durch Zugabe einer Base (Kaliumcarbonat) deprotoniert und greift anschließend nucleophil am positiv polarisierten Kohlenstoff in Nachbarschaft zur Halogenspezies an. Um eine einseitige Substitution sicherzustellen wurde diese Komponente im Überschuss eingesetzt und unreactiertes Edukt abschließend destillativ entfernt. Das korrespondierende (6-Bromhexyloxy)iodbenzol (**200**) konnte in einer Ausbeute von 81 % als farbloses Öl isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich die erfolgreiche Umsetzung anhand der zusätzlichen Signale im aliphatischen Bereich. Hierbei weist das Spektrum des Alkoxybenzols **200** neben dem stark tieffeldverschobenen Triplet der Methylengruppe in α -Position zum Sauerstoffatom ($\delta = 3,95$ ppm) ein weiteres, tieffeldverschobenes Triplet bei einer chemischen Verschiebung von 3,45 ppm auf, welches den Protonen der Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zum Bromsubstituenten (Entschirmung durch den -I-Effekt) zugeordnet werden kann. Die anschließende Synthesesequenz von **EL_{HBr}-Br** erfolgte in Analogie zur Herstellung von **EL_{OD}-Br** (vgl. dazu Abb. 87 Kap. 3.3.1) und lieferte die Zwischenprodukte in guten Ausbeuten von 92 (**201**) bzw. 84 % (**202**). Die abschließende Sonogashira-Kupplung generierte das Monomer (mit Bromhexylseitenketten) **EL_{HBr}-Br** in einer Ausbeute von 41 %. Die Entstehung eines bräunlich/schwarzen Nebenproduktes limitierte die Ausbeuten im Vergleich zum **EL_{OD}-Br** (89 %) deutlich, was möglicherweise durch Nebenreaktionen der Bromhexylseitenketten erklärt werden kann. Die Entstehung des Monomers konnte neben den zu beobachtenden (zu **EL_{OD}-Br** analogen) Signalen in den NMR-Spektren durch hochauflösende Massenspektroskopie ($m/z [M^+] = 790,9474$) nachgewiesen werden.

3.3.5 Konjugierte, leiterartige Polyelektrolyte

Nach der erfolgreichen Synthese des, über Bromhexylseitenketten verfügenden, Diethinylbausteins **EL_{HBr}-Br** wurden dieser sowie **EL_{OD}-Br** für die Synthese zweier neuartiger konjugierter, leiterartiger Polyelektrolyte (cLPEs) eingesetzt. Hierzu wurden die beiden Ethinylbausteine jeweils (unter den für **PEL_{OD}-F8** optimierten Bedingungen, vgl. dazu Kap. 3.3.2) mit **F6_{Br}-BPin** copolymerisiert. Dies sollte (nach anschließender polymeranaloger Modifikation), aufgrund der divergierenden Anzahl an ionischen Seitengruppen (zwei bzw. vier pro Wiederholungseinheit) und den unterschiedlichen löslichkeitsvermittelnden Resten (Bromhexyl- vs. Octyldodecylseitenketten), zur Ausbildung zweier cLPEs mit deutlich unterschiedlichem Löslichkeitsverhalten in organischen Lösungsmitteln führen. Die hierzu verwendete Synthesestrategie kann Abbildung 103 entnommen werden.

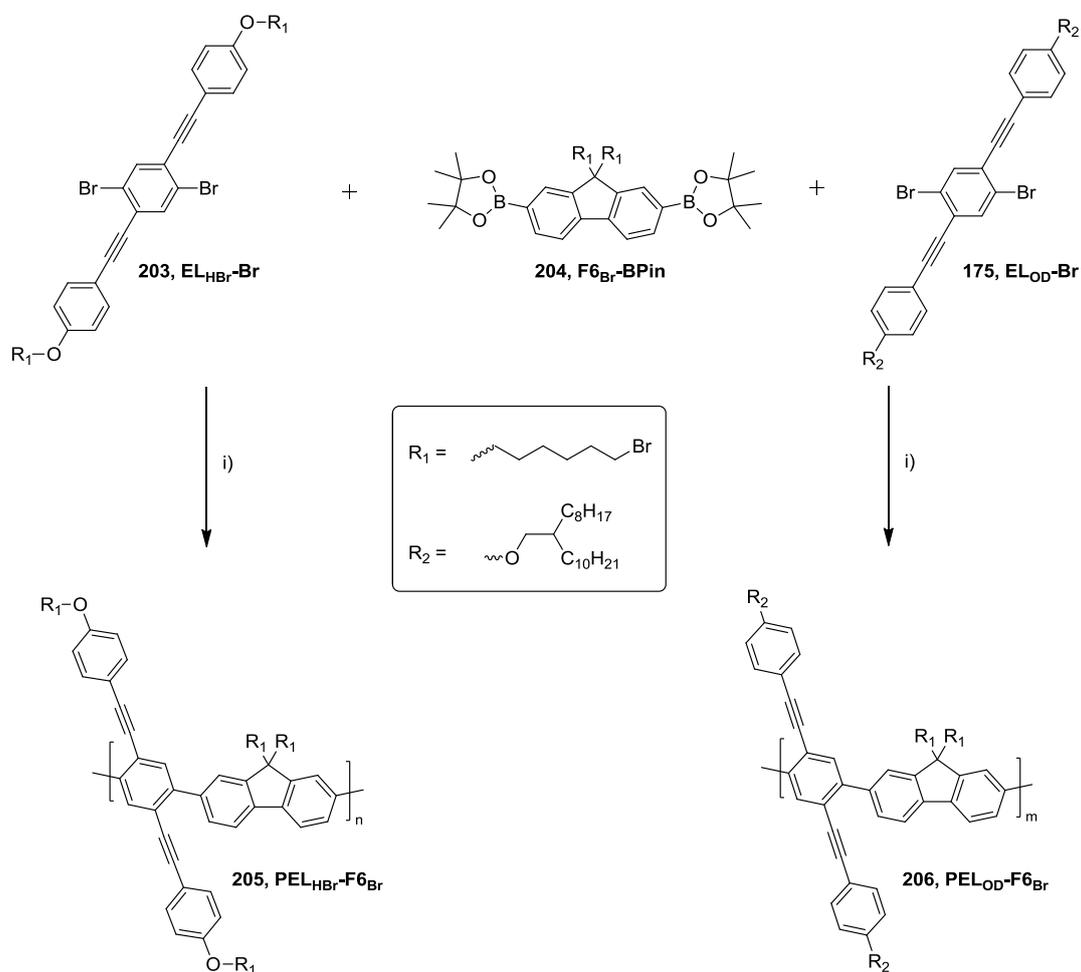


Abbildung 103 Synthese der über bromfunktionalisierte Seitenketten verfügenden Precursorpolymere **PEL_{HBr}-F6_{Br}** (links) und **PEL_{OD}-F6_{Br}** (rechts)

i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF, Wasser, 80 °C, 72 h

Die beiden Precursorpolymere **PEL_{HB}-F6_{Br}** und **PEL_{OD}-F6_{Br}** konnten nach Polykondensation unter optimierten Suzuki-Bedingungen (10 mol-% Pd-Katalysator, vgl. dazu Kap. 3.3.2) und anschließender Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton und Chloroform) in Form blassgelber Feststoffe in Ausbeuten von 30 bzw. 40 % (jeweils in der Chloroform-Fraktion) isoliert werden. Besonders bei **PEL_{HB}-F6_{Br}** blieb ein Großteil des Polymers als unlöslicher Rückstand in der Extraktionshülse zurück, was durch den geringeren sterischen Anspruch der Bromhexylseitenketten (bspw. im Vergleich zu **PEL_{OD}-F8**) und der damit einhergehenden schlechteren Solubilisierbarkeit der Copolymere begründet werden könnte. Gegensätzlich zu den Ausbeuten verhielten sich die zahlenmittleren Molekulargewichte der Precursorpolymere, die mit 13,5 kDa bzw. 21,5 kDa (Tab. 11) deutlich höher ausfielen als für **PEL_{OD}-F8** ($M_n = 10,0$ kDa, vgl. dazu Kap. 3.3.2).

Tabelle 11 Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der Precursorpolymere

Polymer	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [%]
PEL_{HB}-F6_{Br}	Chloroform	13.500	52.300	4,09	12	30
PEL_{OD}-F6_{Br}	Chloroform	21.500	58.900	2,73	16	40

Die Precursorpolymere wurden anschließend polymeranalog in die korrespondierenden Leiterpolymere überführt. In Abbildung 104 ist die hierzu verwendete Synthesesequenz (in Analogie zu **PLDBA**) dargestellt.

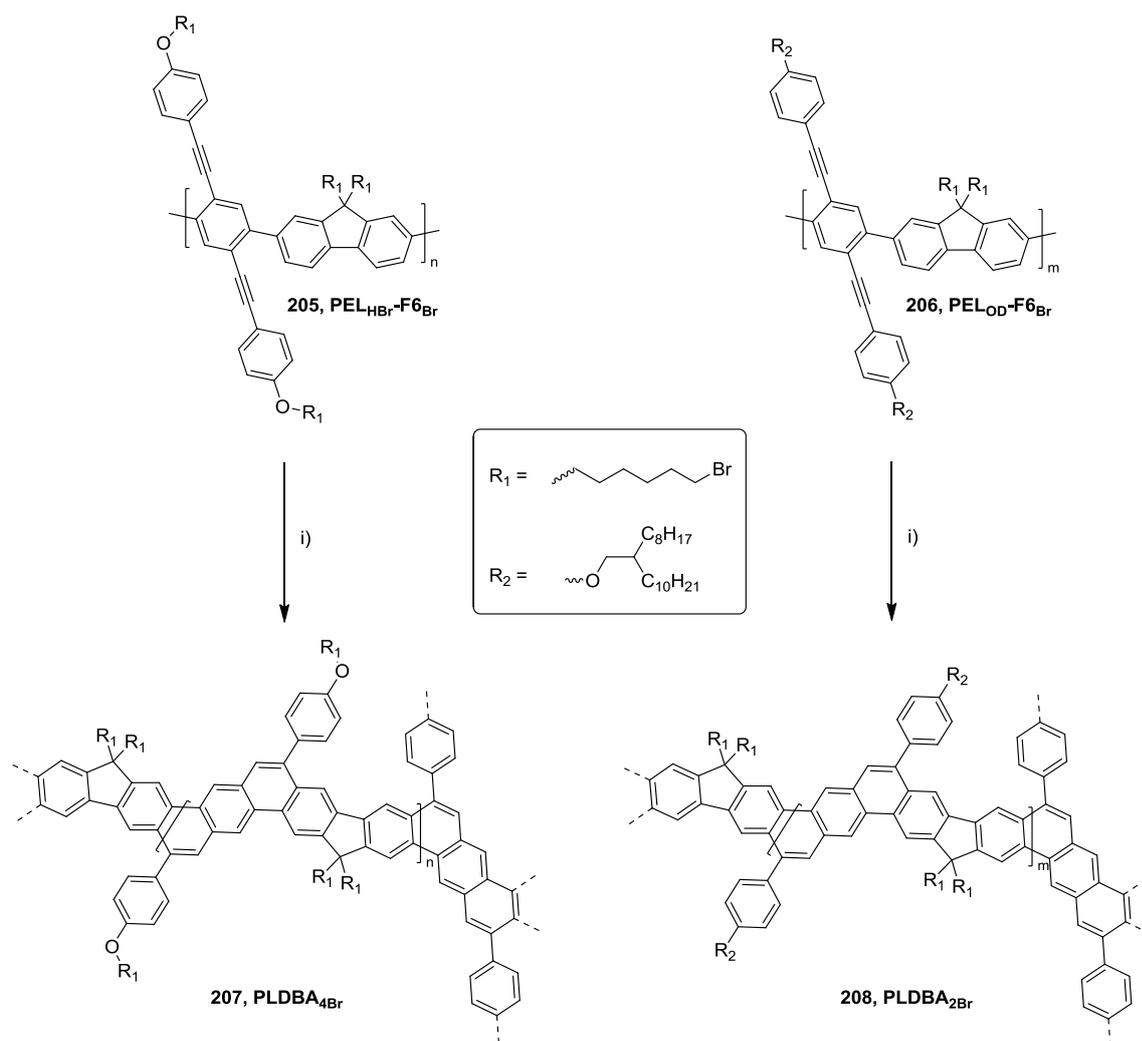


Abbildung 104 Überführung der Precursorpolymere in die funktionalisierbaren Leiterpolymere **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{2Br}**
 i) TFA, DCM, RT, 3 h

Die polymeranaolge Cyclisierung erfolgte in Analogie zur bereits in Kapitel 3.3.2 vorgestellten elektrophilen “Verleiterung“ von **PLDBA**. Nach der Umsetzung mit einem starken Überschuss an TFA in DCM konnten die beiden weiter postfunktionalisierbaren (über die Bromhexylseitenketten) Leiterpolymere **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{2Br}** in Form gelb gefärbter Feststoffe in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Der Index der Leiterpolymer-Bezeichnungen beschreibt in diesem Zusammenhang die Anzahl funktionalisierbarer Reste (Br-Substituenten) in den Seitenketten des Polymerrückgrates pro Wiederholungseinheit. Die erfolgreiche Überführung in die funktionalisierbaren Leiterpolymere konnte UV/Vis-, IR- sowie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden und wird nach der Umwandlung in die korrespondierenden konjugierten, leiterartigen Polyelektrolyte ausführlich diskutiert. Die Spektren zeigten jedoch eindeutig, vor allem im Vergleich zu **PLDBA**, dass die Einführung der bromierten Seitenketten keinen Einfluss auf die “Verleiterung“ besitzt und die funktionellen Reste bei der Umwandlung nicht konsumiert

3. Synthese und Charakterisierung von Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Leiterpolymeren

wurden. Somit konnten **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{2Br}** abschließend in die entsprechenden Polyelektrolyte überführt werden. Die hierzu zu Grunde liegende Syntheseroute kann Abbildung 105 entnommen werden.

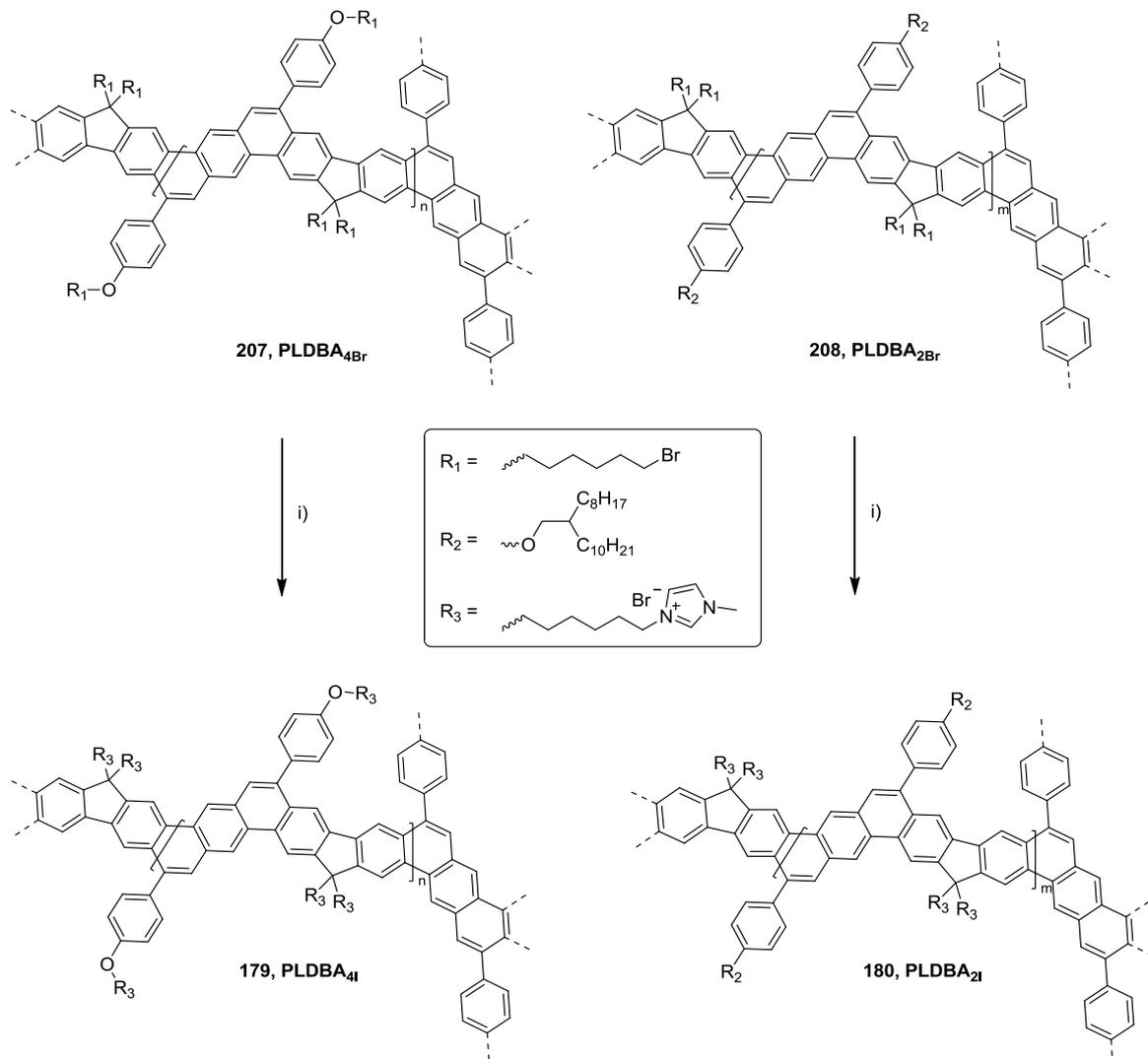


Abbildung 105 Polymeranaloge Quaternisierung der funktionalisierbaren Leiterpolymere **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{2Br}**
 i) 1-Methyl-1H-imidazol, THF, 80 °C, 16 h

Die abschließende Überführung der funktionalisierbaren Leiterpolymere **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{2Br}** in die korrespondierenden cLPEs erfolgte durch Quaternisierung (S_N2 -Substitution) der ω -bromfunktionalisierten Seitenketten durch 1-Methyl-1H-imidazol in THF (vgl. dazu Kap. 2.3.4). Durch die Ausbildung der Polykationen und der damit einhergehenden Veränderung der Löslichkeitseigenschaften (polarerer Charakter der Polymere) kam es während der Reaktion zu einer Präzipitation der Polyelektrolyten aus der Reaktionslösung (vgl. dazu **PDPND_{DI}-F6_I**, Kap. 2.3.4), was bereits ein erstes Indiz für die erfolgreiche Herstellung der cLPEs lieferte. Im Anschluss wurden die Feststoffe filtriert und in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen. An dieser Stelle zeigte sich bereits der Einfluss der

unterschiedlichen Anzahl ionischer Gruppen (pro Wiederholungseinheit) der beiden Polymere. Denn während das über vier positiv geladene Imidazolium-Gruppen pro Wiederholungseinheit verfügende **PLDBA_{4I}** eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Methanol aufwies, konnte **PLDBA_{2I}** lediglich in einer 1:1 Mischung aus Chloroform und Methanol gelöst werden. Dieses Verhalten lässt sich aus dem Wechselspiel der polaren (Imidazolium) und unpolaren (Octyldodecyl) Seitenketten ableiten. Somit lässt sich vorab bereits feststellen, dass das Ziel, die Löslichkeitseigenschaften durch die Anzahl der ionischen Gruppen pro Wiederholungseinheit zu steuern, erreicht worden ist. Zur Aufreinigung wurden beide cLPEs anschließend gegen ein geeignetes Lösungsmittel dialysiert (Molekulargewichtsgrenzwert: 3,5 kDa). Beide cLPEs konnten, wie bereits ihre Vorläufer, in Form gelb gefärbter Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Zur weiteren Charakterisierung sind in Abbildung 106 die normierten optischen Spektren der cLPEs sowie deren Vorläuferpolymere abgebildet.

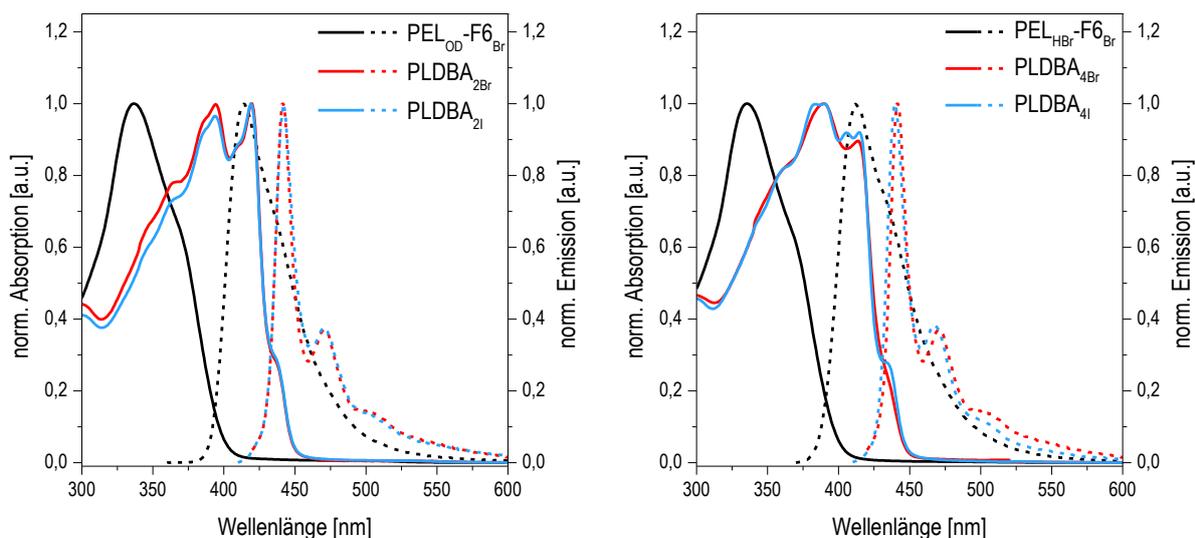


Abbildung 106 Normierte UV/Vis-Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von **PEL_{OD}-F6_{Br}** (schwarz), **PLDBA_{2Br}** (rot) und **PLDBA_{2I}** (blau, links); sowie von **PEL_{HBr}-F6_{Br}** (schwarz), **PLDBA_{4Br}** (rot) und **PLDBA_{4I}** (blau, rechts) in Lösung (**PEL_{OD}-F6_{Br}**, **PLDBA_{2Br}**, **PEL_{HBr}-F6_{Br}** und **PLDBA_{4Br}** in Chloroform; **PLDBA_{2I}** in Chloroform/Methanol 1:1; **PLDBA_{4I}** in Methanol)

Die optischen Spektren der cLPEs und deren Precursorpolymere weisen große Übereinstimmungen, sowohl untereinander, als auch im Vergleich zu **PLDBA** und dessen Precursorpolymer **PEL_{OD}-F8** (vgl. dazu Abb. 91, Kap. 3.3.2) auf. So liegen die Absorptionsmaxima von **PEL_{HBr}-F6_{Br}** und **PEL_{OD}-F6_{Br}** mit 337 bzw. 336 nm bei identischen Werten wie das von Precursorpolymer **PEL_{OD}-F8** ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 336 \text{ nm}$) und weisen zudem dieselbe Struktur, mit einer breiten, zu niedrigeren Energien hin verschobenen Schulter im

Bereich von 370 nm auf. Das **PEL_{OD}-F6_{Br}** trotz des deutlich gesteigerten Molekulargewichts keine Rotverschiebung der optischen Spektren zeigt, weist zudem darauf hin, dass in allen Precursorpolymeren sowie deren korrespondierenden Leiterpolymeren die maximale, effektive Konjugationslänge erreicht wurde.^{177,178} Des Weiteren führten die optimierten Reaktionsbedingungen (vgl. dazu Kap. 3.3.2) auch bei der Synthese der Precursorpolymere mit bromfunktionalisierten Seitenketten zu einem defektfreien Aufbau, was am Fehlen der Defektbande um ca. 450 nm zu erkennen ist. Nach der Cyclisierung liegen in den Absorptionsspektren von **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{2Br}** zum vorab diskutierten Leiterpolymer **PLDBA** komplementäre Banden ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 394$ bzw. 419 nm) vor. Während besonders das Spektrum von **PLDBA_{2Br}**, mit scharfen Maxima bei 395 bzw. 420 nm, ein nahezu identischen Erscheinungsbild wie **PLDBA** besitzt, divergiert **PLDBA_{4Br}** geringfügig in der Lage der Maxima ($\lambda_{\text{max.Abs.}} = 392$ bzw. 415 nm) und weist etwas weniger strukturierte Banden auf. Wie zu erwarten verändern sich die optischen Eigenschaften nach der Überführung in die cLPEs nur marginal. Sowohl **PLDBA_{4I}** als auch **PLDBA_{2I}** zeigen dieselben optischen Banden wie **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{2Br}** bei gleichzeitiger, stark verbesserter Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (**PLDBA_{4I}**) bzw. in polaren Lösungsmittelgemischen (**PLDBA_{2I}**).

Ein ähnliches Gesamtbild liefert die Betrachtung der Emissionspektren der Polymere. Auch hier liegen die Maxima der Precursorpolymere **PEL_{HBr}-F6_{Br}** und **PEL_{OD}-F6_{Br}** mit 414 bzw. 415 nm im selben Bereich wie für **PEL_{OD}-F8** ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 414$ nm, vgl. dazu Abb. 91, Kap. 3.3.2). Infolge der "Verleiterung" weisen **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{2Br}** scharfe Emissionsbanden ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 440$ bzw. 441 nm) mit vibronischen Progressionen auf, die auch schon für **PLDBA** ($\lambda_{\text{max.Em.}} = 441$ nm) beobachtet werden konnten, und deren Struktur und Lage durch die Überführung in die cLPEs (**PLDBA_{4I}** und **PLDBA_{2I}**) nicht beeinflusst wird. Demzufolge ergeben sich auch geringe Stokes-Verschiebungen der cLPEs zu 4 (**PLDBA_{4I}**) bzw. 5 nm (**PLDBA_{2I}**) und liegen damit im Bereich "klassischer" Leiterpolymere wie **MeLPPP** (vgl. dazu Kap. 3.1.1).¹¹⁹ Auch die Lage der Grenzorbitale und die Größe der Bandlücken von **PLDBA_{4I}** und **PLDBA_{2I}** (Tab. 12) divergieren nur geringfügig im Vergleich zu **PLDBA** (vgl. dazu Abb. 94, Kap. 3.3.2).

Tabelle 12 Optische und elektronische Eigenschaften der Precursor-, Leiterpolymere und cLPEs

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^a$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Abs.}}^b$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}^c$ [nm]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$E_g^{\text{opt.}}$ [eV]
PEL_{HBr}-F6_{Br}	337	336	414 (320)	-5,79	-2,39	3,40
PEL_{OD}-F6_{Br}	336	337	415 (320)	-5,70	-2,27	3,43

3. Synthese und Charakterisierung von Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Leiterpolymeren

PLDBA_{4Br}	415, 392	417, 393	440 (380)	-5,70	-2,62	3,08
PLDBA_{2Br}	419, 394	418, 392	441 (380)	-5,70	-2,64	3,06
PLDBA_{4I}	415, 392	413, 398	440 (380)	-5,50	-2,47	3,03
PLDBA_{2I}	419, 394	419, 393	441 (380)	-5,70	-2,66	3,04

^aUV/Vis-Absorptionsmaxima der Copolymere in Lösung (Chloroform); ^bUV/Vis-Absorptionsmaxima der Precursor-, Leiterpolymere und cLPEs im Feststoff (Polymerfilm auf Quarzglas); ^cEmissionsmaxima der Precursor-, Leiterpolymere und cLPEs in Lösung (Chloroform), die jeweiligen Anregungswellenlängen sind in Klammern angegeben

Dies zeigt, dass durch die erfolgreiche Herstellung der cLPEs deren attraktive optische Eigenschaften (geringe Stokes-Verschiebung, scharfe Emissionsbanden)¹¹⁹ mit der für Polyelektrolyte typischen guten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (Methanol, DMSO etc.)¹⁰⁷ kombiniert werden konnte. Um einen abschließenden Nachweis der erfolgreichen Synthese der cLPEs zu liefern, etwaige Defekte auszuschließen und die Vollständigkeit der polymeranalogen Reaktionen („Verleiterung“ und Quaternisierung) zu überprüfen, wurden diese sowie deren Precursorpolymere IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Dieser Nachweis soll exemplarisch am Beispiel der Umwandlung von **PEL_{HBr}-F6_{Br}** in den korrespondierenden cLPE **PLDBA_{4I}** diskutiert werden. Hierzu ist in Abbildung 107 eine Übersicht der IR-Spektren von **PLDBA_{4I}** und seiner Vorläuferpolymere dargestellt.

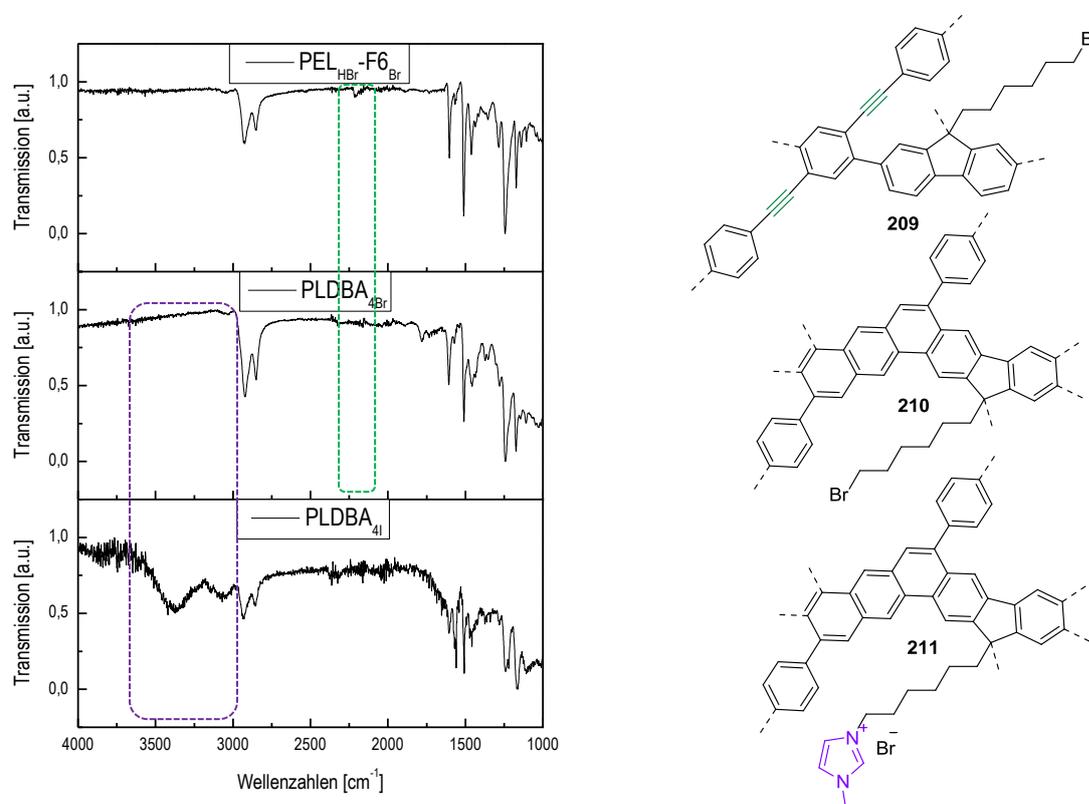


Abbildung 107 Normierte IR-Spektren des Precursorpolymers **PEL_{HBr}-F6_{Br}**, des korrespondierenden Leiterpolymers **PLDBA_{4Br}** und des cLPEs **PLDBA_{4I}** (links) sowie Ausschnitte aus deren Polymerstruktur (rechts)

Während das IR-Spektrum von **PEL_{HB}r-F6_{Br}** die typische Streckschwingungsbande der $\text{-C}\equiv\text{C}$ -Gruppe (Abb. 107: oben, grün hervorgehoben, vgl. dazu Kap. 3.3.2) bei 2214 cm^{-1} aufweist, ist diese nach der elektrophilen Cyclisierung zu **PLDBA_{4Br}** nicht mehr zu beobachten. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen der optischen Untersuchungen, die eine erfolgreiche polymeranaloge Überführung in die "verleitete" Form bereits andeuteten. Nach der abschließenden Quaternisierung mit 1-Methyl-1*H*-imidazol, sind zwei zusätzliche starke Banden (Abb. 107: unten, lila hervorgehoben) bei 3460 bzw. 3080 cm^{-1} zu beobachten, die die erfolgreiche Implementierung der Heterocyclen in die Seitenketten anzeigen.

Auch die NMR-Spektren der Polymere liefern signifikante Hinweise auf die erfolgreiche Synthese der cLPEs. Abbildung 108 stellt exemplarisch die ^1H -NMR-Spektren von **PEL_{HB}r-F6_{Br}**, **PLDBA_{4Br}** und **PLDBA_{4I}** gegenüber.

3. Synthese und Charakterisierung von Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Leiterpolymeren

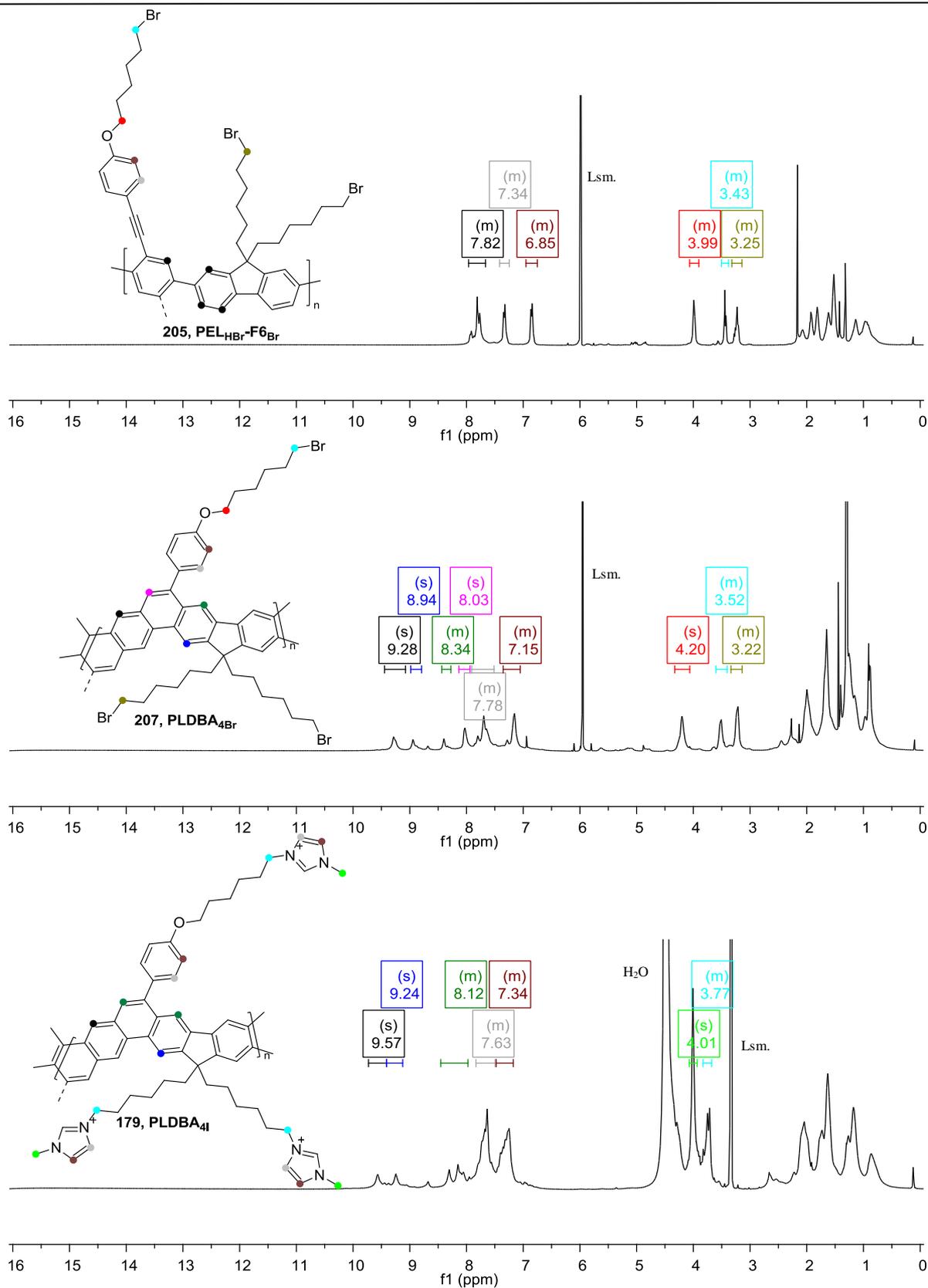


Abbildung 108 ¹H-NMR-Spektren von Precursorpolymer **PEL_{HBr}-F6_{Br}** und von Leiterpolymer **PLDBA_{4Br}** in C₂D₂Cl₄ bei 80 °C sowie das ¹H-NMR-Spektrum von **PLDBA_{4I}** in deuteriertem Methanol (MeOD) bei 55 °C

Im ¹H-NMR-Spektrum des offenkettigen Precursorpolymer **PEL_{HBr}-F6_{Br}** sind neben den bereits für **PEL_{OD}-F8** diskutierten Signalen (vgl. dazu Abb. 96, Kap. 3.3.2) im aromatischen

Bereich (Abb. 108: oben, $\delta = 7,96 - 7,66$ (schwarz), $7,24 - 7,25$ (grau) und $6,95 - 6,75$ ppm (braun)) sowie dem stark tieffeldverschobenen Signal der Methylenprotonen in direkter Nachbarschaft der Sauerstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von $4,07 - 3,90$ ppm zwei weitere tieffeldverschobene Multipletts im aliphatischen Bereich zu erkennen. Diese, bei chemischen Verschiebungen von $3,51 - 3,38$ (cyan) bzw. $3,32 - 3,14$ ppm (ocker) liegenden Signale können den Protonen der in α -Position der Bromsubstituenten befindlichen Methylengruppen zugeordnet werden und zeigen die Anwesenheit der ω -Bromhexylseitenketten an. Durch die Überführung in das Leiterpolymer **PLDBA_{4Br}** ergeben sich für diese Signale, aufgrund der großen räumlichen Distanz zu den Reaktionszentren, nur marginale Veränderungen. Die Multipletts sind bei chemischen Verschiebungen von $3,60 - 3,40$ (Abb. 108: mittig, cyan) bzw. $3,34 - 3,14$ ppm (ocker) zu beobachten und weisen nach wie vor ein relatives Integralverhältnis von 4:4 auf, was den postulierten, vollständigen Erhalt der bromfunktionalisierten Seitenketten während der "Verleiterung" bestätigt. Des Weiteren zeigt das Spektrum von **PLDBA_{4Br}** alle bereits für **PLDBA** diskutierten Signale im aromatischen Bereich (vgl. dazu Abb. 96, Kap 3.3.2), wie bspw. das stark tieffeldverschobene Singulett der 9- bzw. 10-Position der DBA-Einheit bei $9,28$ ppm (schwarz) auf, die eine vollständige Überführung in die "verleiterte" Form belegen. Nach der Quaternisierung der ω -halogenierten Seitenketten mit 1-Methyl-1*H*-imidazol kommt es im in deuteriertem Methanol gemessenen ¹H-NMR-Spektrum von **PLDBA_{4I}** zu zwei signifikanten Änderungen im Vergleich zu **PLDBA_{4Br}**, die auf eine erfolgreiche Synthese des cLPEs hindeuten: zum einen kann ein starker Anstieg der Signalintensität (Anstieg des relativen Signalintegrals um 8) im Bereich von $7,63$ (Abb. 108: unten, grau) bzw. $7,34$ ppm (braun) beobachtet werden, der auf die zusätzlichen Protonen der 4- bzw. 5-Position der Heterocyclen zurückgeführt werden kann. Das stark tieffeldverschobene Signal der Protonen in 2-Position der Imidazolium-Substituenten kann aufgrund der Bildung des Arduengo-Carbens (vgl. dazu Kapitel 2.3.4) in MeOD nicht gefunden werden.¹⁰⁹ Zum anderen sind die Signale im Bereich von $3,60$ bis $3,14$ ppm nicht mehr zu beobachten, was einen vollständigen Umsatz der endständigen Methylengruppen im Rahmen der polymeranalogen Quaternisierung belegt. Anstelle dieser Signale sind zwei neue, leicht tieffeldverschobene Signale bei chemischen Verschiebungen von $4,01$ (hellgrün) bzw. $3,83 - 3,68$ ppm (cyan) zu erkennen, die ein Integralverhältnis von 12:8 aufweisen. Während das Singulett bei $4,01$ ppm durch die Protonen der Methylgruppen der Imidazolium-Salze hervorgerufen wird, resultiert das breitere Multiplett bei $3,83 - 3,68$ ppm aus den Protonen der Methylengruppen, welche sich nun in direkter Nachbarschaft der Imidazolium-Gruppen

befinden. Diese liegen aufgrund des stärker negativen, induktiven Effektes (-I-Effekt) der Imidazolium-Substituenten im Vergleich zu den vorher in dieser Position befindlichen Bromidresten stärker entschirmt vor und zeigen die erfolgreiche Quaternisierung an.

Abschließend lässt sich somit festhalten, dass die Synthese konjugierter, leiterartiger Polyelektrolyte über den Zwischenschritt der elektrophilen Cyclisierung nach Swager, eine erfolgreiche Herstellung und Charakterisierung zweier, neuartiger cLPEs ermöglichte. Diese zeigten die typischen optischen Eigenschaften von Leiterpolymeren in Kombination mit hervorragender Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen. Darüber hinaus konnte der Erfolg der polymeranalogen Reaktion sowie der Aufbau defektfreier cLPEs spektroskopisch (IR, NMR) nachgewiesen werden.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Das dritte Kapitel beschäftigte sich schwerpunktmäßig mit der Fragestellung, ob sich über den von Swager und Mitarbeitern entwickelten Mehrstufenansatz der elektrophilen Cyclisierung Leiterpolymere herstellen lassen, die die typischen optischen Eigenschaften “klassischer“ Leiterpolymere (scharf strukturierte Banden, kleine Stokes-Verschiebung)¹¹⁹ aufweisen. Dazu wurde zunächst in Anlehnung an Swager ein Leiterpolymer-Baustein mit solubilisierenden Octyldodecylseitenketten aufgebaut.¹⁴⁴ Die Darstellung von **EL_{OD}-Br** erfolgte über eine vierstufige Synthesesequenz (vgl. dazu Abb. 87, Kap. 3.3.1) in einer sehr guten Gesamtausbeute von 71 % und konnte zudem im Multigramm-Maßstab (>10 g **EL_{OD}-Br** pro Sequenz) durchgeführt werden. **EL_{OD}-Br** wurde anschließend erfolgreich mit einem Fluorenderivat (**F8-BPin**) polykondensiert und lieferte das offenkettige Precursorpolymer **PEL_{OD}-F8** mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 10 kDa. Dieses wurde in der Folge durch Umsetzung mit einem Überschuss an TFA in das ringgeschlossene Acen-basierte Leiterpolymer **PLDBA** überführt (Abb. 109).

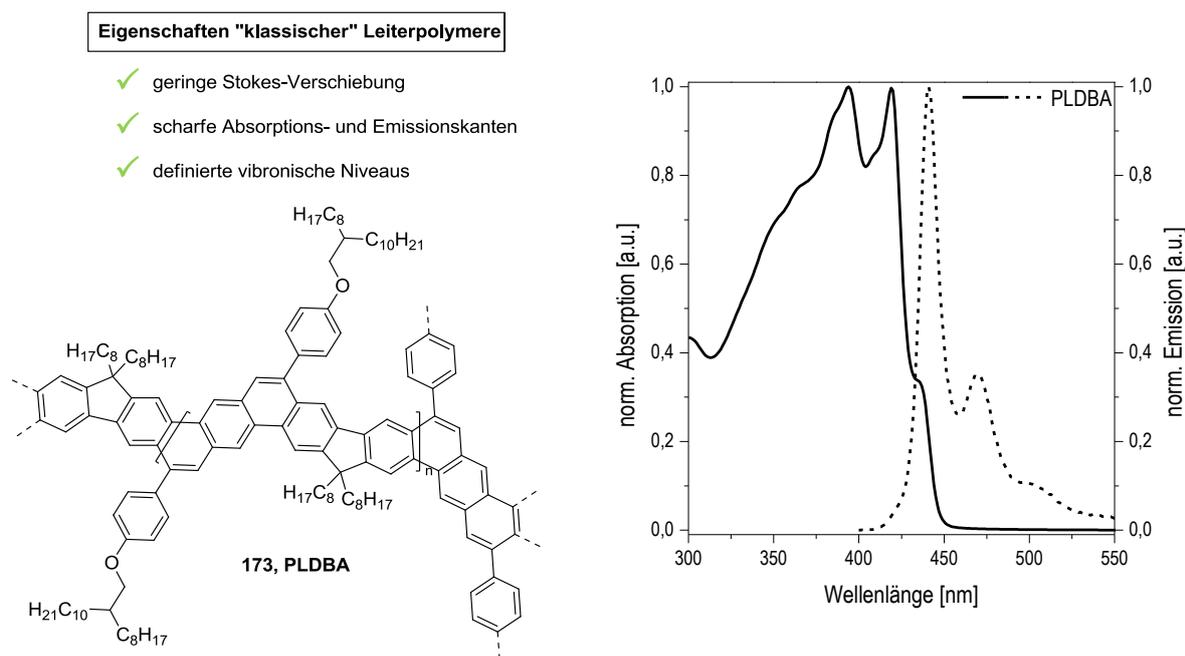


Abbildung 109: Zusammenfassung der Eigenschaften von **PLDBA**

Das in quantitativen Ausbeuten erhaltene **PLDBA** zeigte, als erstes nach dieser Methodik generiertes Leiterpolymer, die für konjugierte Leiterpolymere wie **MeLPPP** typischen optischen Eigenschaften mit einer sehr kleinen Stokes-Verschiebung von nur 5 nm. Durch NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen konnte zudem die Vollständigkeit der “Verleiterung“ nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde die Struktur des Polymers durch

Synthese und Charakterisierung analoger Modellverbindungen auf die Anwesenheit verschiedener isomerer Wiederholungseinheiten hin untersucht. Dazu wurde **EL_{OD}-Br** beidseitig mit Fluoreneinheiten substituiert und im Anschluss in Analogie zu **PLDBA** cyclisiert. Wie erwartet, wurden zwei unterschiedliche Isomere der Modellverbindung, die spektroskopisch als *syn*- und *anti*-**DFA** identifiziert werden konnten, in Ausbeuten von 67 bzw. 33 % isoliert (Abb. 110).

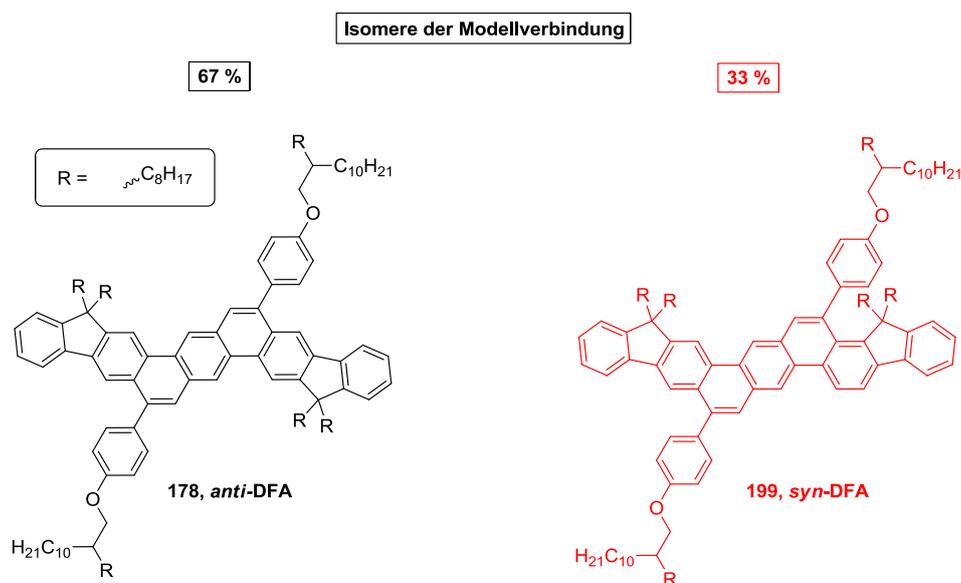


Abbildung 110: Regiomere der Modellverbindung

Die Analyse der Isomere und deren Vergleich mit **PLDBA** bestätigten die Vermutung, dass sich auch das Leiterpolymerrückgrat aus *syn*- und *anti*-konfigurierten Einheiten zusammensetzt, deren Entstehung in der chemischen und elektronischen Ähnlichkeit der 1- bzw. 3-Positionen des Fluorens begründet liegt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Bildung der *syn*-Konformation, vermutlich aufgrund des höheren sterischen Anspruchs, deutlich benachteiligt ist und statistisch betrachtet mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 17 % auftritt.

Im letzten Teil dieses Kapitels wurde die Methodik der elektrophilen Cyclisierung für die Synthese konjugierter, leiterartiger Polyelektrolyte (cLPEs) angewendet. Hierzu wurde der über Bromhexylseitenketten verfügende Diethinyl-Baustein **EL_{HBr}-Br** über eine vierstufige Synthesesequenz (analog zu **EL_{OD}-Br**) in einer Gesamtausbeute von 26 % hergestellt. Daraufhin wurden dieser sowie **EL_{OD}-Br** durch Polykondensation mit einem über Bromhexylseitenketten verfügenden Fluorenderivat (**F_{6Br}-BPin**) in die jeweiligen, über zwei bzw. vier funktionalisierbare Reste pro Wiederholungseinheit verfügenden, offenkettigen Precursorpolymere überführt. Durch anschließende polymeranalogue Substitution der Brom-

Reste gegen Imidazolium-Einheiten konnten somit zwei neuartige Vertreter konjugierter, leiterartiger Polyelektrolyte generiert werden (Abb. 111).

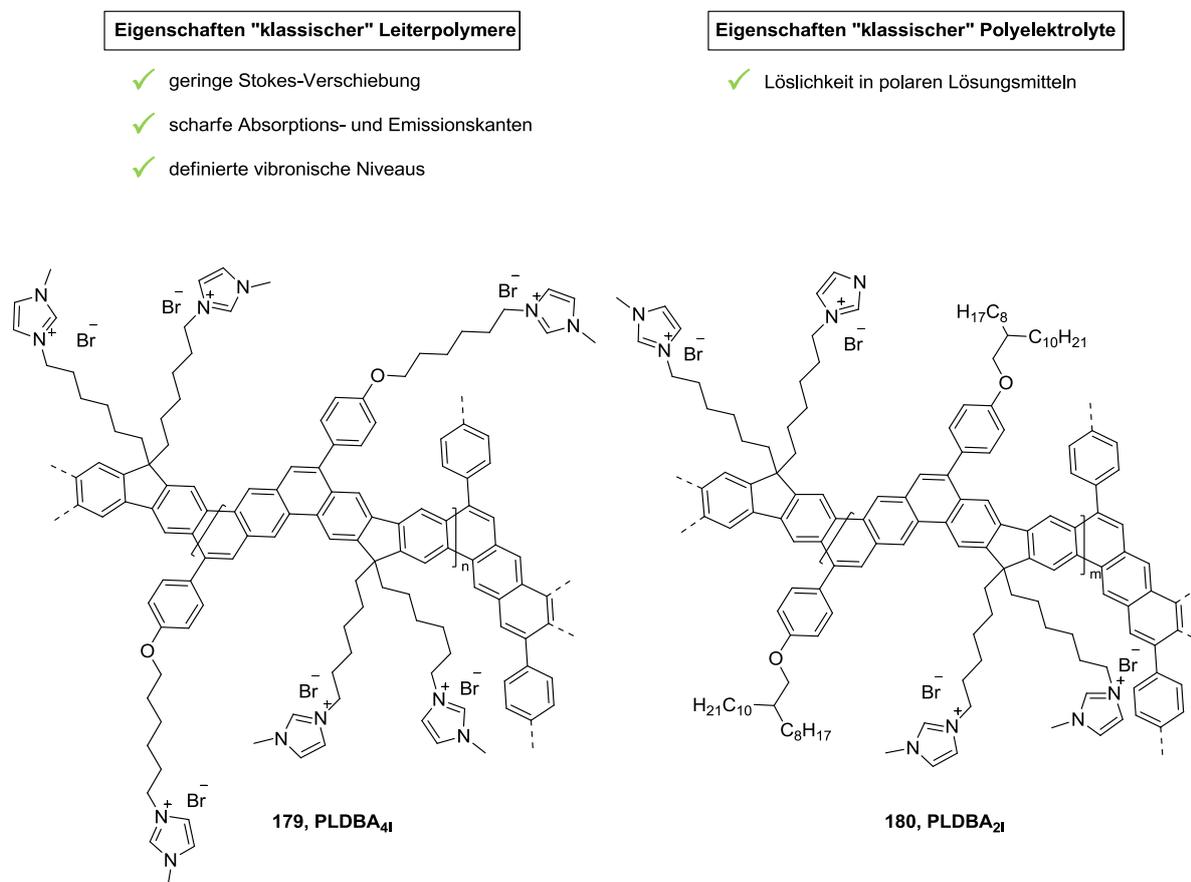


Abbildung 111: Zusammenfassung der Eigenschaften der cLPEs sowie deren chemische Struktur

Diese zeigten die erhoffte Kombination der attraktiven, optischen Eigenschaften von Leiterpolymeren gepaart mit den guten Löslichkeitseigenschaften in polaren Lösungsmitteln wie Methanol bzw. Methanol/Chloroform-Mischungen. Zudem konnten der Erfolg sowie die Vollständigkeit der polymeranalogen Reaktionen NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Ein Fokus anschließender Arbeiten könnte vor allem in der Anwendung der im Rahmen dieses Kapitels gezeigten Polymere im Bereich der organischen Optoelektronik liegen. Hierbei stellen besonders die cLPEs vielversprechende Kandidaten als Materialien für Elektrodenschichten bei der Herstellung neuer OPV dar. Darüber hinaus könnte das Verhalten der cLPEs bei der Generierung von molekularen Monolagen untersucht werden, da sie sich aufgrund ihres starren, planaren Rückgrats definiert an Oberflächen anlagern sollten und zudem aus orthogonalen Lösungsmitteln prozessierbar sind.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Methoden

4.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Fisher Scientific, ABCR GmbH, VWR International GmbH, TCI Deutschland GmbH, chemPUR GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG und Merck KGaA erworben und ohne vorherige Aufreinigung verwendet.

4.1.2 Trocknung von Lösungsmitteln

Dichlormethan und Chloroform wurden vor der Verwendung über aktives Aluminiumoxid getrocknet und über Molsieb (3 Å) gelagert.

4.1.3 Entgasen von Wasser als Lösungsmittel

Das für die Polykondensationsreaktionen nach Suzuki genutzte Wasser wurde vorab durch Gasaustausch (Luft gegen Argon) von Sauerstoff befreit.

4.1.4 Arbeiten unter Schutzgas

Sauerstoff- und wasserempfindliche Reaktionen bzw. Verbindungen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt bzw. gelagert.

4.1.5 Dünnschichtchromatographie (DC)

Reaktionskontrollen wurden auf Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV 254 des Herstellers Macherey-Nagel mit einer Schichtdicke von 0.2 mm durchgeführt. Die Detektion erfolgte unter Einsatz einer UV-Lampe bei 254 nm und 366 nm sowie gebräuchlicher Anfärbereagenzien.

4.1.6 Säulenchromatographie

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung der niedermolekularen Verbindungen wurde Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 63 – 200 µm) der Firma Merck KGaA sowie deaktiviertes Aluminiumoxid (10 % Wasseranteil) der Firma Macherey-Nagel verwendet. Bei komplexeren Trennproblemen wurden Kieselgel 60 A (Korngröße 35 – 70 µm) der Firma

Acros Organics oder ein Flash-Chromatographie-System der Firma Grace (Modell Reveleris-X2) genutzt.

4.2 Geräte und Parameter

4.2.1 NMR-Spektren

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 MHz- bzw. Avance III 600 MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker unter Einsatz deuterierter Lösungsmittel und Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Zur Auswertung wird die chemische Verschiebung in ppm sowie die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Hierzu wird als Referenz das ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels verwendet. Bei der Zuordnung der Spinmultiplizitäten werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet), dq (Dublett von Quartett). Die jeweiligen Lösungsmittel können den Reaktionensvorschriften entnommen werden und wurden bei folgenden Temperaturen durchgeführt: CDCl_3 (300 °K), TFA-d (300 °K), MeOD (328 °K), $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (353 °K). Für schwer solubilisierbare Verbindungen werden nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

4.2.2 Massenspektrometrie

GC-MS: Die Bestimmung der Massen mittels GC-MS erfolgte unter Einsatz eines Shimadzu GC 17A QP 5050- oder Agilent 5975-Massendetektors in Kombination mit einer FS-OV1-CB-0,25-Säule.

FD-MS: Die Felddesorptions-Massenspektren wurden an einem AccuTOF-GCX der Firma JEOL gemessen.

APCI: Zur Determinierung der Massen mit Hilfe der APCI (*“atmospheric-pressure chemical ionization“*) wurde ein Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltronik unter Zuhilfenahme einer APCI-Quelle mit Corona-Entladungsnadel genutzt.

LC-MS: In Analogie zur Bestimmung der Massen mittels APCI wurde ein Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltronik verwendet.

4.2.3 Gelpermeationschromatographie

Zur Bestimmung der Molmassenverteilungen der Polymere mittels GPC wurde ein Agilent SECurity GPC System mit einem Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) und einem Brechungsindex-Detektor (G1362A) verwendet. Es wurde ein Säulensatz bestehend aus 2 PSS SDV Linear S (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm) und einer PSS SDV Vorsäule (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm) bei Raumtemperatur mit THF oder Chloroform als Eluenten verwendet. Die verwendete Flussrate betrug hierbei 1 ml/min und die molaren Massen wurden auf Polystyrol als interner Standard kalibriert.

4.2.4 IR-Spektroskopie

Die Messung der IR-Spektren wurden an einem FT/IR-4200 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Jasco durchgeführt. Die Intensitäten der Banden werden unter Zuhilfenahme der folgenden Deskriptoren beschrieben: s (stark), w (schach), br (breit).

4.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco aufgenommen. Absolute Maxima sind mit $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ gekennzeichnet, während Schulter in Klammer gesetzt werden.

4.2.6 Photolumineszenzspektroskopie

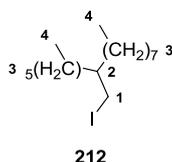
Die Photolumineszenzspektren wurden an einem FluroMax-4 Spektrofluorometer der Firma Horiba Scientific bei Raumtemperatur in geeigneten Lösungsmitteln aufgenommen. Zur Bestimmung der PLQY wurde eine Ulbricht-Kugel (QuantaPhi) angeschlossen. Die Photolumineszenzmaxima sind mit $\lambda_{\text{max.Em.}}$ gekennzeichnet, während Schultern in Klammern gesetzt werden. Darüber hinaus werden die jeweiligen Anregungswellenlängen als $\lambda_{\text{exc.}}$ angegeben.

4.2.7 Photoelektronenspektroskopie

Die Bestimmung der HOMO-Energieniveaus der Polymere erfolgte über Photoelektronenspektroskopie bei Atmosphärenbedingungen mit einem Photoelektronenspektrometer der Firma Riken Keiki (AC-2).

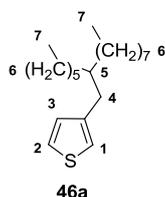
4.3 Synthese der EDPPT-Monomere

4.3.1 2-Hexyldecyliodid (212)¹⁷⁹



In einem Zweihalskolben werden 2-Hexyldecan-1-ol (20,0 g, 82,0 mmol), 1*H*-Imidazol (6,74 g, 99,0 mmol) und Triphenylphosphin (26,0 g, 99,0 mmol) unter Schutzgasatmosphäre mit trockenem Dichlormethan (120 mL) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird langsam Iod (25,1 g, 99,0 mmol) hinzugegeben und die Lösung zunächst 15 Minuten in der Kälte und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird gesättigte, wässrige NaHSO₃-Lösung hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Diese wird im Anschluss mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) und das Produkt als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 92 % (26,8 g, 76 mmol) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 3,29 (d, ³J_{HH} = 4,5 Hz, 2H, H₁); 1,30 (s, 24H, H₃); 1,15 (s, 1H, H₂); 0,91 (t, ³J_{HH} = 6,0 Hz, 6H, H₄). ¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 38,7; 34,4; 31,9; 31,8; 29,7; 29,5; 29,4; 29,3; 26,5; 26,5; 26,3; 22,7; 22,6; 16,8; 14,1; 14,1.

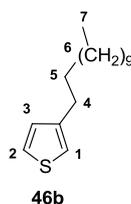
4.3.2 3-(2-Hexyldecyl)thiophen (46a)⁵⁵



Unter Schutzgasatmosphäre wird eine Mischung aus Mangan (14,83 g, 270 mmol), Kobalt(II)bromid (2,95 g, 13,5 mmol) und Tri(*p*-tolyl)phosphin (4,11 g, 13,5 mmol) in DMAc (90 mL) und Pyridin (22,5 mL) gelöst. 3-Bromthiophen (6,3 mL, 67,5 mmol) und 2-Hexyldecyliodid (26,1 g, 74,2 mmol) werden hinzugegeben und die Lösung wird fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine kat. Menge TFA hinzuge tropft und die Lösung 24 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die

entstandene Suspension mit Ethylacetat verdünnt und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung gegeben (500 mL) und für weitere 15 Minuten gerührt. Danach werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mehrfach mit Ethylacetat extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit Wasser sowie gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen. Abschließend wird die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wird als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in einer Ausbeute von 56 % (11,60 g, 38 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,23 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,9$ Hz, 1H, H_3); 6,93 – 6,88 (m, 2H, H_1/H_2); 2,57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 2H, H_4); 1,63 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 10,5, 5,3$ Hz, 1H, H_5); 1,36 – 1,19 (m, 24H, H_6); 0,94 – 0,87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, H_7). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141,9; 128,8; 124,7; 120,6; 38,9; 37,1; 34,8; 33,4; 33,4; 31,9; 31,9; 30,0; 29,7; 29,3; 26,6; 26,6; 22,7; 19,7; 14,1; 14,1. GC-MS: calc. für m/z [M^+] 308,25; gefunden m/z [M^+] 308,10.

4.3.3 3-Dodecylthiophen (46b)⁵⁶



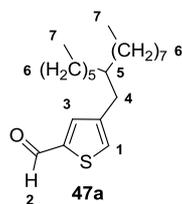
In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden unter Schutzgasatmosphäre 3-Bromthiophen (20 g, 123 mmol) und [1,3-Bis(diphenylphosphin)propan]nickel(II)dichlorid (0,51 g, 0,67 mmol) in einer Mischung aus Heptan (100 mL) und trockenem THF (60 mL) gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und Dodecylmagnesiumbromid (172 mL, 1 M in Diethylether) langsam über den Tropftrichter hinzugegeben. Im Anschluss wird die Lösung über Nacht bei 75 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige Grignard-Reagenz mit wässriger, 1 M HCl -Lösung gequenchet, die Phasen separiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen. Danach wird die Lösung über MgSO_4 getrocknet, *in vacuo* reduziert und über eine Kurzsäule mit Hexan als Eluenten aufgereinigt. Das Rohprodukt wird erneut eingeeengt und kann nach anschließender Vacuumdestillation als farbloses Öl in einer Ausbeute von 71 % (22 g, 77 mmol) erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,31 – 7,23 (m, 1H, H_3); 7,01 – 6,91 (m, 2H, H_1/H_2); 2,67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 2H, H_4); 1,69 – 1,58 (m, 2H, H_5); 1,48 – 1,28 (m, 18H, H_6);

0,96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz 3H, H₇). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 143,3; 128,3; 124,9; 119,7; 31,9; 30,6; 30,3; 29,7; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 22,7; 14,1. **GC-MS**: calc. für m/z [M^+] 252,19; gefunden m/z [M^+] 252,20.

4.3.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 4-Alkylthiophen-2-carbaldehyden⁵⁸

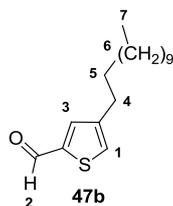
In einem Schlenkkolben werden DIPA (2,5 Äq.) und trockenes THF (0,4 M) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Langsam wird *n*-Buthyllithium (2,1 Äq.) hinzutropft und die Lösung für eine Stunde in der Kälte gerührt. Anschließend wird das jeweilige 3-Alkylthiophen (1 Äq.) in einer kleinen Menge trockenem THF gelöst, hinzugegeben und für weitere 30 Minuten bei konstanter Temperatur gerührt. Nach Abschluss der Lithiierung wird DMF (5 Äq.) in einer Dosis injiziert und die Lösung langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die überschüssige Base wird mit wässriger, 1 M HCl-Lösung neutralisiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösung wird über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

4.3.5 4-(2-Hexyldecyl)thiophen-2-carbaldehyd (47a)



Die Umsetzung erfolgt gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.4 mit 3-(2-Hexyldecyl)thiophen (11,60 g, 37,6 mmol) als Edukt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat, 95:5) in einer Ausbeute von 66 % (8,37 g, 24,8 mmol) erhalten. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9,90 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H, H₂); 7,59 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, 1H, H₃); 7,39 – 7,33 (m, 1H, H₁); 2,60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 2H, H₄); 1,35 – 1,20 (m, 19H, H₅/H₆); 0,93 – 0,87 (m, 6H, H₇). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 182,9; 143,6; 143,5; 137,6; 131,2; 38,9; 34,7; 33,3; 33,3; 31,9; 31,9; 29,9; 29,6; 29,6; 29,3; 26,6; 26,6; 22,7; 22,6; 14,1; 14,1. **GC-MS**: calc. für m/z [M^+] 336,30; gefunden m/z [M^+] 336,25.

4.3.6 4-Dodecylthiophen-2-carbaldehyd (47b)

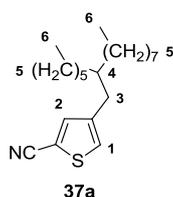


Die Synthese wird ausgehend von 3-Dodecylthiophen (17,4 g, 68,9 mmol), gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.4 durchgeführt. Das Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat, 95:5) unterzogen, die das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 71 % (17,5 g, 62,5 mmol) liefert. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9,90 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 1H, H₂); 7,63 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, 1H, H₃); 7,40 – 7,32 (m, 1H, H₁); 2,66 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz 2H, H₄); 1,75 – 1,56 (m, 2H, H₅); 1,43 – 1,23 (m, 18H, H₆); 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, H₇). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 181,8; 144,8; 143,6; 137,0; 130,3; 31,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,1; 22,7; 14,1. **GC-MS**: calc. für m/z [M^+] 280,16; gefunden m/z [M^+] 280,10.

4.3.7 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 4-Alkylthiophen-2-carbonitrilen⁵⁹

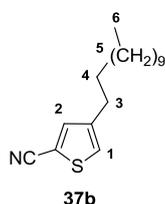
In einem Rundkolben wird der jeweilige 4-Alkylthiophen-2-carbaldehyd (1,0 Äq.) in einer Mischung aus THF (0,4 M) und konzentrierter, wässriger Ammoniaklösung (0,08 M) vorgelegt. Dann wird elementares Iod (3,0 Äq.) hinzugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Anschließend wird das überschüssige Iod durch Zugabe von gesättigter, wässriger Natriumthiosulfatlösung reduziert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, das Lösemittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Toluol, 9:1).

4.3.8 4-(2-Hexyldecyl)thiophen-2-carbonitril (37a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.7 wird 4-(2-Hexyldecyl)thiophen-2-carbaldehyd (8,37 g, 24,9 mmol) umgesetzt und das Produkt als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 81 % (6,70 g, 20,1 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,44 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, 1H, H_2); 7,18 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, 1H, H_1); 2,58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 2H, H_3); 1,65 – 1,56 (m, 1H, H_4); 1,28 (s, 24H, H_5); 0,91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$, 6H, H_6). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142,9; 138,8; 128,2; 114,5; 109,3; 38,9; 34,5; 33,2; 33,2; 31,9; 31,8; 29,9; 29,6; 29,3; 26,9; 26,6; 26,6; 22,7; 22,6; 14,1; 14,1. **GC-MS**: calc. für m/z [M^+] 322,25; gefunden m/z [M^+] 322,20.

4.3.9 4-Dodecylthiophen-2-carbonitril (37b)



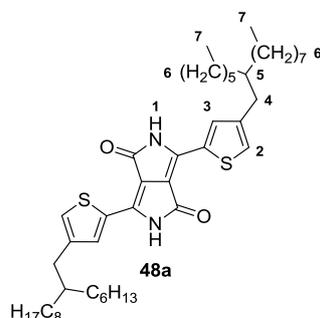
Die Herstellung erfolgt ausgehend von 4-Dodecylthiophen-2-carbaldehyd (17,3 g, 61,7 mmol) in Analogie zu 4.3.7. Das Produkt wird als gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 78 % (13,4 g, 48,3 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,46 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, 1H, H_2); 7,21 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, 1H, H_1); 2,63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 2H, H_3); 1,70 – 1,55 (m, 2H, H_4); 1,36 – 1,24 (m, 18H, H_5); 0,91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 144,1; 138,3; 127,4; 114,5; 109,4; 31,9; 30,3; 29,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 29,1; 22,7; 14,1. **GC-MS**: calc. für m/z [M^+] 277,19; gefunden m/z [M^+] 277,30.

4.3.10 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von Diketopyrrolopyrrolen²⁷

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wird elementares Natrium (2,2 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in t Amylalkohol (0,6 M) gelöst. Es wird eine katalytische Menge Eisen(III)chlorid hinzugegeben und die Lösung wird für eine Stunde auf 110 °C erwärmt. Nach Abschluss der t Amylalkoholatbildung, wird die Lösung auf 90 °C abgekühlt und das Thiophen-2-carbonitril (1 Äq.) zugespritzt. Die Lösung wird erneut auf 110 °C erwärmt und Diisopropylsuccinat (0,5 Äq.) wird über einen Zeitraum von 30 Minuten hinzugegeben. Anschließend wird die Lösung für 16 Stunden bei konstanter Temperatur erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer 1:1:1 Mischung aus Wasser, Essigsäure und Methanol versetzt. Die entstandene Suspension wird für wenige Minuten bei 90 °C unter

Rückfluss erhitzt, wieder abgekühlt und der entstandene rote Feststoff abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

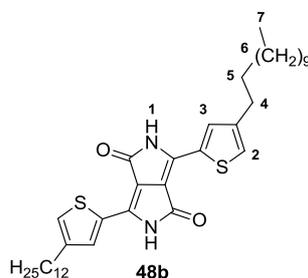
4.3.11 3,6-Bis(4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (48a)



Die Synthese wird ausgehend von 4-(2-Hexyldecyl)thiophen-2-carbonitril (6,6 g, 19,8 mmol), gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift 4.3.10 durchgeführt. Das Produkt kann als roter Feststoff in einer Ausbeute von 81 % (6,0 g, 8,0 mmol) isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, TFA-*d*/CDCl₃ 1:4): δ [ppm] = 8,06 (s, 2H, H₃); 7,45 (s, 2H, H₂); 2,70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 4H, H₄); 1,73 (s, 2H, H₅); 1,37 – 1,20 (m, 48 H, H₆); 0,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 12H, H₇). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, TFA-*d*/CDCl₃ 1:4): δ [ppm] = 39,1; 34,8; 33,5; 33,5; 32,1; 32,0; 30,1; 29,8; 29,8; 29,5; 26,8; 26,7; 22,8; 22,8; 13,9; 13,9.* **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 749,5108; gefunden m/z [M+H⁺] 749,5103.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ -Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

4.3.12 3,6-Bis(4-dodecylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (48b)



Gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift 4.3.10 wird 4-Dodecylthiophen-2-carbonitril (13,2 g, 47,6 mmol) zum korrespondierenden DPP-Derivat umgesetzt. Das Produkt wird als roter Feststoff in einer Ausbeute von 84 % (12,7 g, 19,9 mmol) isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, TFA-*d*/CDCl₃ 1:4): δ [ppm] = 8,01 (s, 2H, H₃); 7,43 (s, 2H, H₂); 2,71 (s, 4H, H₄); 1,69 (s,

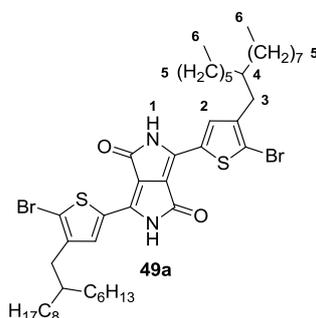
4H,H₅); 1.40 – 1.23 (m, 36H, H₆); 0.88 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, H₇). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, TFA-d/CDCl₃) δ [ppm] = 32,1; 30,4; 30,2; 29,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 29,3; 22,8; 13,9.* **FD-MS**: calc. für m/z [M⁺] 636,3783; gefunden m/z [M⁺] 636,3744.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die ¹³C{H}-NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

4.3.13 Allgemeine Synthesevorschrift zur Bromierung der Diketopyrrolopyrrole⁶²

Das DPP-Derivat (1 Äq.) wird in einem Rundkolben in einer 1:2 Mischung (0,03 M) aus TFA und Chloroform vorgelegt. Anschließend wird unter Lichtausschluss NBS (2,1 Äq.) portionsweise hinzugegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf Eis gegeben, mit Chloroform extrahiert und mehrfach mit Wasser gewaschen. Abschließend wird die organische Phase unter vermindertem Druck eingengt.

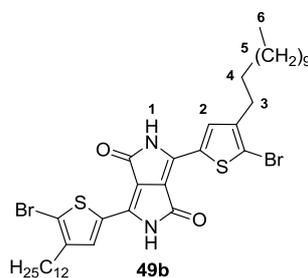
4.3.14 3,6-Bis(5-brom-4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion (49a)



Die Bromierung wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.13, ausgehend von 3,6-Bis(4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion (3,00 g, 4,00 mmol), durchgeführt. Das Produkt kann in Form eines violetten Feststoffs in einer Ausbeute von 78 % (2,84 g, 3,13 mmol) isoliert werden. ¹H-NMR (600 MHz, TFA-d/CDCl₃ 1:4): δ [ppm] = 7,81 (s, 2H, H₂), 2,61 (d, ³J_{HH} = 4,8 Hz, 4H, H₃), 1,85 – 1,66 (m, 2H, H₄), 1,52 – 1,07 (m, 48H, H₅), 0,88 (t, ³J_{HH} = 6,8, Hz, 12H, H₆). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, TFA-d/CDCl₃ 1:4): δ [ppm] = 34,2; 29,8; 29,0; 29,0; 27,6; 27,5; 25,6; 25,6; 25,3; 25,2; 24,9; 22,2; 18,3; 18,3; 18,3; 9,4.* **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 907,3302; gefunden m/z [M+H⁺] 907,3303.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die ¹³C{H}-NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

4.3.15 3,6-Bis(5-brom-4-dodecylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (49b)



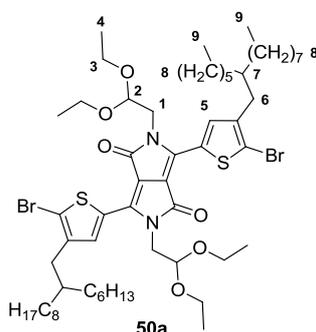
Die Synthese wird ausgehend von 3,6-Bis(4-dodecylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (6,0 g, 9,04 mmol), gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.13 durchgeführt. Das Produkt wird als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 94 % (7,20 g, 9,04 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, TFA-*d*/CDCl₃ 1:4) δ [ppm] = 7,84 (s, 2H, H₂); 2,68 (s, 4H, H₃); 1,68 (s, 4H, H₄) 1,40 – 1,23 (m, 36H, H₅); 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 6H, H₆). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, TFA-*d*/CDCl₃) δ [ppm] = 147,3; 135,7; 130,7; 32,1; 30,4; 30,2; 29,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,3; 22,8; 13,9.* **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 795,2248; gefunden m/z [M+H⁺] 795,2250.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ -Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

4.3.16 Allgemeine Synthesevorschrift zur *N*-Alkylierung der bromierten Diketopyrrolopyrrole²⁷

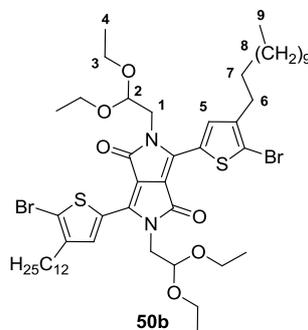
In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden das bromierte DPP-Derivat (1 Äq.), Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (0,05 Äq.) und Kaliumcarbonat (9,8 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Das Gemisch wird in DMF (0,03 M) gelöst und auf 120 °C erwärmt. Anschließend wird Bromacetaldehyddiethylacetal (8,9 Äq.) über einen Zeitraum von 30 Minuten hinzuge tropft und die Lösung für 16 Stunden bei 120 °C und weitere zwei Stunden bei 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Abschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

4.3.17 3,6-Bis(5-brom-4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (50a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.16 wird die Synthese ausgehend von 3,6-Bis(5-brom-4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (3,0 g, 3,31 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/DCM 8:2) als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 82 % (3,1 g, 2,72 mmol) isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8,39 (s, 2H, H₅); 4,81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz, 2H, H₂); 4,07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz, 4H, H₁); 3,76 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 9,1, 7,0$ Hz, 4H, H₃); 3,54 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 9,1, 7,0$ Hz, 4H, H₃); 2,26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 4H, H₆); 1,75 (s, 2H, H₇); 1,40 – 1,08 (m, 60H, H₄/H₈); 0,91 – 0,80 (m, 12H, H₉). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 159,3; 141,2; 137,7; 127,3; 120,4; 113,7; 107,7; 65,4; 52,4; 38,8; 34,2; 32,1; 32,1; 32,0; 31,9; 30,1; 29,8; 29,7; 29,7; 29,5; 26,7; 26,6; 26,6; 26,5; 22,8; 22,7; 13,9; 13,8; 13,3. **APCI**: calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 1139,4966; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 1139,4980.

4.3.18 3,6-Bis(5-brom-4-dodecylthiophen-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (50b)



Die Synthese erfolgt ausgehend von 3,6-Bis(5-brom-4-dodecylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (7,2 g, 9,04 mmol) nach der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.16. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent:

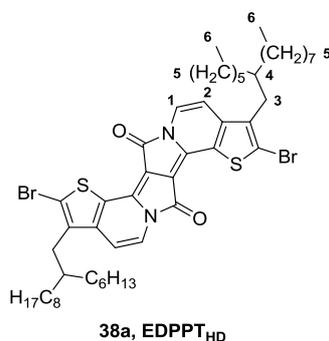
Hexan/Ethylacetat 5:1) wird das Produkt in Form eines violetten Feststoffs in einer Ausbeute von 88 % (8,2 g, 7,98 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8,38 (s, 2H, H₅); 4,85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz, 2H, H₂); 4,09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz, 4H, H₁); 3,81 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 9,1$, 7,0 Hz, 4H, H₃); 3,57 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 9,1$, 7,0 Hz, 4H, H₃); 2,65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 4H, H₆); 1,70 – 1,64 (m, 4H, H₇); 1,42 – 1,16 (m, 48H, H₄/H₈); 0,97 – 0,84 (m, 6H, H₉). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 135,0; 134,8; 129,3; 100,9; 64,1; 31,9; 29,7; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,4; 29,3; 29,3; 22,7; 15,3; 14,1.* **FD-MS**: calc. für m/z [M^+] 1024,3668; gefunden m/z [M^+] 1024,4454.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ -Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

4.3.19 Allgemeine Synthesevorschrift zur Cyclisierung der *N*-alkylierten DPP-Derivate²⁷

In einem Rundkolben wird das *N*-alkylierte DPP-Derivat (1 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in Chloroform (0,04 M) gelöst. Anschließend wird TfOH (50 Äq.) in einer Portion hinzugegeben und die Lösung für eine Stunde bei 60 °C erhitzt. Nach Injektion der Säure kommt es zu einem Farbumschlag von violett zu grün. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird die Säure durch Zugabe von Triethylamin (60 Äq.) neutralisiert. Danach wird die Lösung auf Methanol gegeben und das blaue Rohprodukt als Niederschlag erhalten, getrocknet und abschließend säulenchromatographisch aufgereinigt.

4.3.20 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-*a*]thieno[3,2-*g*]indolizin-7,14-dion (EDPPT_{HD})

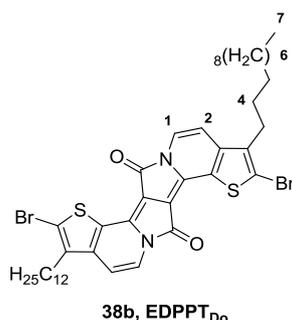


Die Cyclisierung wird ausgehend von 3,6-Bis(5-brom-4-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (1,5 g, 1,32 mmol), der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.19 folgend, durchgeführt. Nach

säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: DCM) kann das Produkt als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 88 % (1,1 g, 1,15 mmol) isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 2H, H_1); 6,73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 2H, H_2); 2,62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 4H, H_3); 1,76 – 1,60 (m, 2H, H_4); 1,43 – 1,13 (m, 48H, H_5); 0,86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 12H, H_6). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 134,7; 126,8; 113,5; 100,3; 38,90; 38,8; 33,8; 32,0; 31,9; 30,1; 29,7; 29,7; 29,4; 26,8; 22,7; 13,8; 13,8; 13,8; 13,8.* **APCI**: calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 955,3303; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 955,3349.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ -Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

4.3.21 2,9-Dibrom-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (EDPPT_{D0})

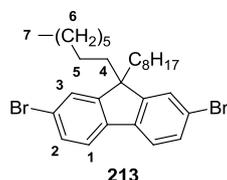


Nach der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.19 wird die Cyclisierung ausgehend von 3,6-Bis(5-brom-4-dodecylthiophen-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-(2*H*,5*H*)-dion (5,6 g, 5,45 mmol) durchgeführt. Das Produkt kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: DCM) in Form eines blauen Feststoffs in einer Ausbeute von 61 % (2,8 g, 3,32 mmol) erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 2H, H_1); 6,78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 2H, H_2); 3,19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 4H, H_3); 2,79 – 2,68 (m, 4H, H_4); 1,60 – 1,54 (m, 4H, H_5); 1,45 – 1,21 (m, 32H, H_6); 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 6H, H_7). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 31,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 22,7; 14,1.* **FD-MS**: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 840,1194; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 840,1181.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ -Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

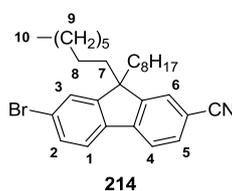
4.4 Synthese des EDPPF-Monomeren

4.4.1 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9H-fluoren (213)¹⁸⁰



In einem Dreihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre 2,7-Dibrom-9H-fluoren (30 g, 93 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (1,65 g, 5,1 mmol) in DMSO (600 mL) vorgelegt. Anschließend werden wässrige, 50 %ige Natronlauge (60 ml, 1,5 mol) und 1-Bromooctan (38,7 mL, 222 mmol) hinzugegeben und die violett gefärbte Lösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung auf 80 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit MTBE verdünnt und mit wässriger 2 M HCl-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) und anschließender Umkristallisation aus Ethanol kann das Produkt in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 95 % (48,6 g, 88,6 mmol) erhalten werden. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,56 – 7,52 (m, 2H, H₃); 7,49 – 7,46 (m, 4H, H₁/H₂); 1,97 – 1,89 (m, 4H, H₄), 1,30 – 1,03 (m, 20H, H₆); 0,86 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, H₇); 0,66 – 0,57 (m, 4H, H₅). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152.7, 139.2, 130.3, 126.4, 121.6, 121.3, 55.9, 40.3, 31.9, 30.0, 29.3, 29.3, 23.8, 22.7, 14.2. GC-MS: calc. für m/z [M⁺] 546,15; gefunden m/z [M⁺] 548,30.

4.4.2 7-Brom-9,9-dioctyl-9H-fluoren-2-carbonitril (214)^{181,182}

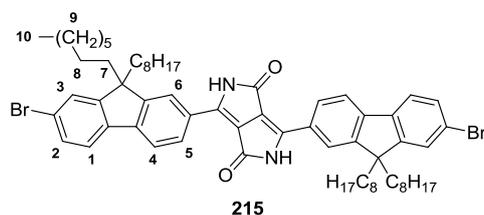


Methode A: In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9H-fluoren (20 g, 36,5 mmol) und Kupfer(I)cyanid (2,94 g, 32,8 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in *N*-Methylpyrrolidinon ((NMP) 100 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 210 °C gerührt und anschließend wird bei 120 °C Eisen(III)chlorid (20 g,

123 mmol) in einer 4:1 Mischung aus wässriger, konz. HCl (40 mL) und Wasser (10 mL) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit wässriger 6 M HCl-Lösung, Wasser, wässriger 10 %iger Natronlauge und erneut mit Wasser gewaschen. Die Lösung wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 98:2) aufgereinigt und das Produkt als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 40 % (7,24 g, 14,6 mmol) erhalten.

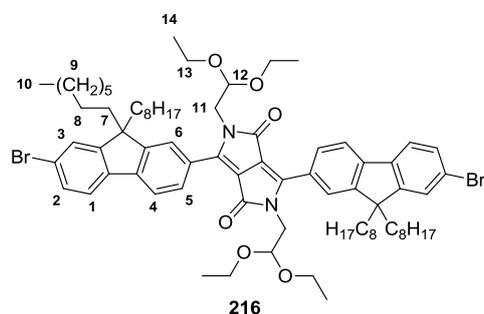
Methode B: 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9H-fluoren (20 g, 36,5 mmol) wird in einem Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre in THF (350 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wird langsam *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan, 16 mL, 40 mmol) hinzugetropft und für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin wird DMF (14,4 mL, 186 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung auf Eiswasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Zwischenprodukt wird in einen Dreihalskolben überführt und in einer 1:5 Mischung aus THF (160 mL) und wässriger 33 %iger Ammoniaklösung (800 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Iod (25,3 g, 100 mmol) wird die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Iod wird anschließend durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen Thiosulfat-Lösung reduziert und die Lösung mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 98:2) wird das Produkt in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 82 % (15 g, 30 mmol) isoliert. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,73 (dd, ³J_{HH} = 7,8 Hz; ⁴J_{HH} = 0,9 Hz, 1H, H₄); 7,63 (dd, ³J_{HH} = 7,8 Hz; ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 1H, H₅); 7,63 – 7,57 (m, 2H, H₃/H₆); 7,53 – 7,48 (m, 2H, H₁/H₂); 2,01 – 1,89 (m, 4H, H₇); 1,27 – 1,02 (m, 20H, H₉); 0,83 (t, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 6H, H₁₀); 0,63 – 0,48 (m, 4H, H₈). ¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153,7; 151,2; 144,7; 138,3; 131,6; 130,7; 126,7; 126,6; 123,4; 122,3; 120,5; 110,6; 56,0; 40,1; 31,9; 29,9; 29,3; 23,8; 22,7; 14,2. GC-MS: calc. für m/z [M⁺] 495,25; gefunden m/z [M⁺] 495,30.

4.4.3 3,6-Bis(7-brom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (215)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.10 ausgehend von 7-Brom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-carbonitril (7,4 g, 14,96 mmol) durchgeführt. Abweichend zur allgemeinen Synthesevorschrift wird das feste Rohprodukt zur Aufarbeitung zunächst in einer Soxhlet-Apparatur mehrere Tage mit Methanol gewaschen und anschließend mit Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Fraktion wird eingengt und das Produkt in Form eines violetten Feststoffs in einer Ausbeute von 42 % (3,4 g, 3,17 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d } 4:1$): δ [ppm] = 8,33 (s, 2H, H₆); 8,17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 2H, H₄); 7,90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 2H, H₅); 7,67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 2H, H₁); 7,60 – 7,52 (m, 4H, H₂/H₃); 2,16 – 1,97 (m, 8H, H₇); 1,22 – 1,06 (m, 40H, H₉); 0,81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 12H, H₁₀); 0,75 – 0,62 (m, 8H, H₈). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TFA-d } 4:1$): δ [ppm] = 155,0; 152,4; 147,5; 146,6; 138,9; 131,0; 128,2; 127,0; 125,5; 124,0; 123,6; 122,6; 121,2; 100,4; 56,2; 40,3; 32,1; 30,1; 29,5; 29,4; 24,1; 22,9; 14,0. **APCI**: calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 1071,4805; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 1071,4717.

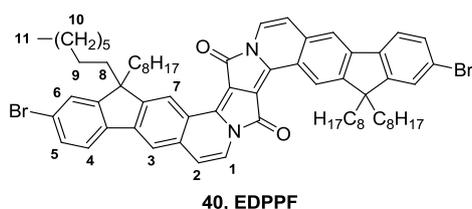
4.4.4 3,6-Bis(7-bromo-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (216)



In einem Zweihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre 3,6-Bis(7-brom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (3,4 g, 3,17 mmol) und Kaliumcarbonat (6,58 g, 47,6 mmol) mit NMP (60 mL) versetzt und auf 120 °C erhitzt. Daraufhin wird über einen Zeitraum von 30 Minuten Bromacetaldehyddiethylacetal (4,9 mL, 31,7 mmol)

hinzugetropft und die Lösung für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, bevor eine weitere Portion Bromacetaldehyddiethylacetal (4,9 mL, 31,7 mmol) hinzugegeben wird und die Lösung über Nacht bei 130 °C gerührt wird. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit Wasser und Dichlormethan versetzt und die wässrige Phase mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 95:5) des Rohproduktes liefert das Produkt in Form eines violetten Feststoffs in einer Ausbeute von 21 % (0,9 g, 0,69 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,18 (s, 2H, H₆); 8,15 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz; ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, 2H, H₄); 7,80 (d, ³J_{HH} = 7,9 Hz, 2H, H₅); 7,61 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz; 2H, H₁); 7,54 – 7,46 (m, 4H, H₂/H₃); 4,99 (t, ³J_{HH} = 5,6 Hz, 2H, H₁₂); 3,90 (d, ³J_{HH} = 5,6 Hz, 4H, H₁₁); 3,73 (dq, ³J_{HH} = 9,3, 7,0 Hz, 4H, H₁₃); 3,54 (dq, ³J_{HH} = 9,3, 7,0 Hz, 4H, H₁₃); 2,06 (ddd, ³J_{HH} = 13,3, 10,5, 6,3 Hz, 4H, H₇); 1,96 (ddd, ³J_{HH} = 13,3, 10,5, 6,3 Hz, 4H, H₇); 1,31 – 1,00 (m, 52H, H₉/H₁₄); 0,82 (t, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 12H, H₁₀); 0,73 – 0,61 (m, 8H, H₈). ¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 163,3; 153,7; 150,9; 149,3; 142,9; 139,2; 130,1; 129,4; 126,8; 126,4; 124,0; 122,5; 121,8; 120,0; 100,5; 63,7; 55,6; 45,9; 40,0; 31,8; 30,2; 29,4; 29,2; 24,2; 22,6; 15,4; 14,0.

4.4.5 6,17-Dibrom-8,8,19,19-tetraoctyl-8*H*,19*H*-fluoreno[3'',2'':7',8']indolizino [2'1':3,4]-pyrrolo[2,1-*α*]indeno[1,2-*g*]isoquinolin-10,21-dion (EDPPF)

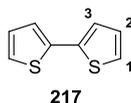


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.19 wird 3,6-Bis(7-bromo-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)-2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (0,9 g, 0,69 mmol) zum korrespondierenden Cyclisierungsprodukt umgesetzt. Das Produkt wird in Form eines blauen Feststoffs in einer Ausbeute von 78 % (0,6 g, 0,54 mmol) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9,19 (s, 2H, H₃); 7,91 (d, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 2H, H₁); 7,83 (s, 2H, H₇); 7,70 (d, ³J_{HH} = 7,9 Hz, 2H, H₅); 7,56 – 7,48 (m, 4H, H₄/H₆); 6,88 (d, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 2H, H₂); 2,31 – 2,13 (m, 4H, H₈); 2,10 – 1,96 (m, 4H, H₈); 1,20 – 1,01 (m, 40H, H₁₀); 0,78 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 12H, H₁₁); 0,72 – 0,61 (m, 8H, H₉). ¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 156,3; 154,1; 151,7; 145,2; 141,3; 137,8; 134,5; 130,5; 126,7;

124,7; 123,8; 122,7; 122,2; 122,1; 117,1; 112,2; 101,6; 55,6; 40,2; 31,7; 30,1; 28,4; 23,2; 22,2; 13,7.

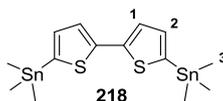
4.5 Synthese der distannylierten Comonomere

4.5.1 2,2'-Bithiophen (217)¹⁸³



In einem ausgeheizten Zweihalskolben wird Magnesium (2,45 g, 101 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in THF (20 mL) vorgelegt. Über einen Tropftrichter wird langsam eine Mischung aus 2-Bromthiophen (6,5 mL, 67,1 mmol) und THF (60 mL) hinzugegeben. Der Zufluss wird dabei so reguliert, dass die Reaktionsmischung am Sieden gehalten wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung langsam zu einer, auf 0 °C gekühlten, Mischung aus 2-Bromthiophen (6,5 mL, 67,1 mmol) und Ni(dppp)Cl₂ (0,73 g, 1,34 mmol) in THF (90 mL) gegeben. Diese wird für weitere zwei Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend über Nacht unter Rückfluss bei 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird nicht reagiertes Grignard-Reagenz mit wässriger 1 M HCl-Lösung neutralisiert und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 90 % (10,0 g, 60,1 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,24 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 2H, H₃); 7,21 (dd, ³J_{HH} = 3,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,1 Hz, 2H, H₁); 7,05 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ³J_{HH} = 3,6 Hz, 2H, H₂). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 137,4; 127,7; 124,3; 123,8. **FD-MS**: calc. für m/z [M⁺] 165,9911; gefunden m/z [M⁺] 165,9932.

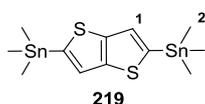
4.5.2 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (218)¹⁸⁴



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird 2,2'-Bithiophen (1,0 g, 6,0 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in THF (60 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Danach wird langsam *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 7,7 mL, 12,4 mmol) zugegeben und die Mischung für eine Stunde in der Kälte gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 0 °C erwärmt und Trimethylzinnchlorid (1 M in Hexan, 13 mL, 13 mmol) in einer Portion hinzugegeben. Das

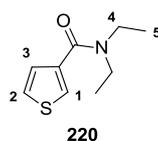
Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, mit Ethylacetat verdünnt und mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Abschließend wird die Lösung über MgSO₄ getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt kann in Form weißer Nadeln in einer Ausbeute von 70 % (2,04 g, 4,15 mmol) isoliert werden. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,29 (d, ³J_{HH} = 3,4 Hz, 2H, H₁); 7,10 (d, ³J_{HH} = 3,4 Hz, 2H, H₂); 0,40 (s, 18H, H₃). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 137,1; 135,8; 124,9; -8,3. **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 493,9201; gefunden m/z [M+H⁺] 493,9298.

4.5.3 2,5-Bis(trimethylstannyl)thieno[3,2-*b*]thiophen (219)¹⁸⁵



Die Stannylierung von Thieno[3,2-*b*]thiophen (0,5 g, 3,57 mmol) wird analog zur vorausgehenden Vorschrift mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 4,7 mL, 7,49 mmol) und Trimethylzinnchlorid (1 M in Hexan, 7,8 mL, 7,8 mmol) durchgeführt (vgl. dazu Kap. 4.5.2). Das Produkt kann, nach Umkristallisation aus Ethanol, als beiges Pulver in einer Ausbeute von 72 % (1,2 g, 2,6 mmol) erhalten werden. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,29 (s, 2H, H₁); 0,42 (s, 18H, H₂). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 147,5; 141,2; 126,1; -8,2. **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 467,9045; gefunden m/z [M+H⁺] 467,9051.

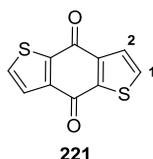
4.5.4 *N,N'*-Diethylthiophen-3-carboxamid (220)¹⁸⁶



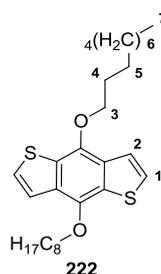
Thiophen-3-carbonsäure (15 g, 117 mmol) wird in einem Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (90 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Oxalylchlorid (20,1 mL, 234 mmol) wird langsam hinzugegeben und eine katalytische Menge DMF zugegeben, um die Reaktion zu initiieren. Das Septum wird durch einen Blasenähler ausgetauscht und die Argonzufuhr geschlossen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden das Lösungsmittel und das verbliebene Oxalylchlorid am Lösungsmittelabscheider destillativ entfernt. Das entstandene hellgelbe Säurechlorid wird erneut unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM (90 mL) gelöst. In einem weiteren Zweihalskolben, mit aufgesetztem Blasenähler, wird Diethylamin

in trockenem DCM (90 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Säurechlorid-Lösung wird langsam hinzuge tropft und die Mischung anschließend für 30 Minuten auf 35 °C erwärmt. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit Hilfe einer Vakuum-Destillation (Sumpf: 165 °C, Kopf: 145 - 147 °C, Membranpumpenvakuum) aufgereinigt und das Produkt als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 87 % (18,6 g, 101 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,43 (dd, ⁴J_{HH} = 3,0, 1,3 Hz, 1H, H₁); 7,32 (dd, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ⁴J_{HH} = 3,1 Hz, 1H, H₃); 7,24 (dd, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 1H, H₂); 3,44 – 3,36 (m, 4H, H₄); 1,18 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, H₅). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 164,5; 136,6; 127,1; 125,6; 125,1; 42,1; 13,8. GC-MS: calc. für m/z [M⁺] 183,07; gefunden m/z [M⁺] 183,00.

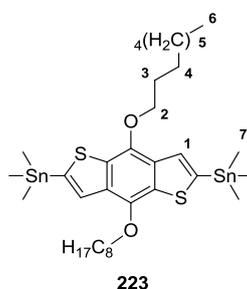
4.5.5 Benz[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (221)¹⁸⁷



N,N'-Diethylthiophen-3-carboxamid (18,57 g, 101 mmol) wird in einem Dreihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (360 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Im Anschluss wird langsam *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 69,7 mL, 111 mmol) über ein Septum hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abschluss dieser Zeit wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben, der entstandene gelbe Feststoff abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt aus Eisessig umkristallisiert, sodass das Produkt als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 32 % (3,57 g, 16,2 mmol) erhalten werden kann. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,71 (d, ³J_{HH} = 5,0 Hz, 2H, H₁); 7,68 (d, ³J_{HH} = 5,0 Hz, 2H, H₂). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 174,5; 144,9; 142,9; 133,6; 126,6. GC-MS: calc. für m/z [M⁺] 219,97; gefunden m/z [M⁺] 219,90.

4.5.6 4,8-Dioctylbenz[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (222)¹⁸⁸

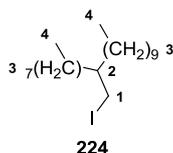
In einem Zweihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre Benz[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen-4,8-dion (1,5 g, 6,8 mmol) und Zinkpulver (0,98 g, 6,8 mmol) vorgelegt und eine Lösung von Natriumhydroxid (4,09 g, 102 mmol) in Wasser (30 mL) wird hinzugegeben. Das Gemisch wird für eine Stunde bei 130 °C gerührt, währenddessen die Lösung eine rote Färbung annimmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 1-Bromooctan (3,7 mL, 21,5 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (0,75 g, 2,3 mmol) im Argongegenstrom hinzugegeben und die Lösung für weitere 12 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung auf Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt (gelbliches Öl) wird anschließend aus Ethanol kristallisiert und das Produkt in Form weißer Nadeln in einer Ausbeute von 79 % (2,4 g, 5,4 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,51 (d, ³J_{HH} = 5,5 Hz, 2H, H₁); 7,39 (d, ³J_{HH} = 5,5 Hz, 2H, H₂); 4,31 (t, ³J_{HH} = 6,6 Hz, 4H, H₃); 1,95 – 1,87 (m, 4H, H₄); 1,63 – 1,56 (m, 4H, H₅), 1,47 – 1,27 (m, 16H, H₆), 0,93 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 6H, H₇). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 144,6; 131,6; 130,2; 125,9; 120,3; 73,9; 31,8; 30,6; 29,4; 29,3; 26,1; 22,7; 14,1. FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 446,2313; gefunden m/z [M⁺] 446,2315.

4.5.7 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenz[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (223)¹⁸⁹

4,8-Dioctylbenz[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen (1,2 g, 2,69 mmol) wird in einem Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in THF (24 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *n*-Butyllithium

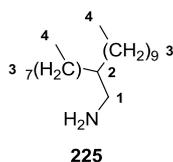
(2,45 M in Hexan, 2,7 mL, 6,7 mmol) wird langsam hinzugegeben und die Lösung zunächst 30 Minuten in der Kälte und dann für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Lösung erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit Trimethylzinnchlorid (1 M in Hexan, 8,1 mL, 8,1 mmol) versetzt. Das Kältebad wird entfernt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung auf Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form weißer Nadeln in einer Ausbeute von 72 % (1,5 g, 1,9 mmol) isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,54 (s, 2H, H_1); 4,33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 4H, H_2); 1,97 – 1,85 (m, 4H, H_3); 1,66 – 1,57 (m, 4H, H_4); 1,46 – 1,29 (m, 16H, H_5); 0,93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9\text{ Hz}$, 6H, H_6); 0,48 (s, 18H, H_7). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 143,1; 140,5; 134,0; 132,9; 128,0; 73,6; 31,9; 30,6; 29,4; 29,3; 26,1; 22,7; 14,1; -8,3. **APCI**: calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 775,1682; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 775,1704.

4.5.8 2-Octyldodecyl iodid (224)¹⁷⁹



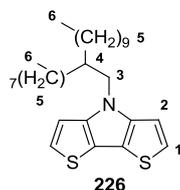
Die Synthese von 2-Octyldodecyl iodid erfolgt analog zu 4.3.1, ausgehend von 2-Octyldodecan-1-ol (15 mL, 42,1 mmol), 1*H*-Imidazol (3,44 g, 50,5 mmol), Triphenylphosphin (13,3 g, 50,5 mmol) und Iod (12,8 g, 50,5 mmol). Das Produkt wird in Form einer farblosen Flüssigkeit in einer Ausbeute von 99 % (17,0 g, 41,7 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3,29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,6\text{ Hz}$, 4H, H_1); 1,37 – 1,20 (m, 32H, H_3); 1,15 (s, 1H, H_2); 0,91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,8\text{ Hz}$, 6H, H_4). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 38,7; 34,3; 31,9; 31,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 26,5; 22,7; 22,7; 16,8; 14,1.

4.5.9 2-Octyldodecylamin (225)¹⁹⁰



2-Octyldodecyljodid (17 g, 41,6 mmol) wird mit Kaliumphthalimid (30,8 g, 166 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DMF (40 mL) gelöst und 7 Tage bei 35 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird in Pentan (400 mL) aufgenommen, mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über eine Kurzsäule aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 2 L Hexan; dann Hexan/Chloroform 1:1). Das Zwischenprodukt wird anschließend in Ethanol (500 mL) aufgenommen, mit Hydrazinhydrat (20 mL) versetzt und über Nacht bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und das Filtrat eingengt und im Anschluss in Hexan aufgenommen. Danach wird die Lösung mit Wasser gewaschen, unter vermindertem Druck eingengt und das Produkt wird als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 31 % (3,8 g, 12,8 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 2,62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,6$ Hz, 2H, H_1); 1,38 – 1,20 (m, 32H, H_3); 1,06 (s, 1H, H_2); 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, H_4). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 44,8; 39,9; 32,1; 31,6; 30,4; 30,1; 30,0; 30,0; 29,7; 29,7; 26,8; 23,0; 14,5; 14,5.

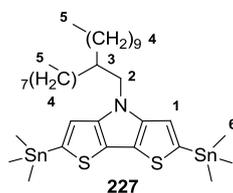
4.5.10 4-(2-Octyldodecyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol (226)¹⁹¹



In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden 3,3'-Dibrom-2,2'-bithiophen (3,76 g, 11,6 mmol), Natrium-*t*-butanolat (3,01 g, 31,3 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (0,22 g, 0,23 mmol) und (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Trockenes Toluol (39 mL) und 2-Octyldodecylamin werden hinzugegeben und die Lösung wird über Nacht bei 110 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan). Das Produkt wird als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 75 % (4,0 g, 8,7 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,3$ Hz, 2H, H_1); 7,00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,3$ Hz, 2H, H_2); 4,07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 2H, H_3); 2,07 – 1,96 (m, 1H, H_4); 1,40 – 1,18 (m, 32H, H_5); 0,91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, H_6). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 145,3; 122,7; 114,6; 111,1; 51,8; 39,1; 31,9; 31,9; 31,6; 29,9; 29,6; 29,6; 29,5;

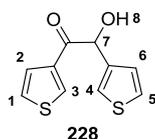
29,5; 29,3; 29,2; 26,4; 22,7; 22,7; 14,1; 14,1. **FD-MS**: calc. für m/z $[M^+]$ 459,2993; gefunden m/z $[M^+]$ 459,2974.

4.5.11 4-(2-Octyldodecyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (227)¹⁹²



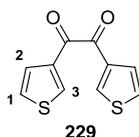
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird 4-(2-Octyldodecyl)-4H-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (2,0 g, 4,35 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (20 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Danach wird langsam *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 6,8 mL, 10,9 mmol) zugegeben und die Mischung eine Stunde in der Kälte gerührt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, erneut auf -78 °C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (1 M in Hexan, 13,1 mL, 13,1 mmol) in vier Portionen hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und zur Aufarbeitung auf Wasser gegeben, mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösung wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: deaktiviertes Aluminiumoxid, Eluent: Hexan) und das Produkt in Form eines gelbes Öls in einer Ausbeute von 82 % (2,82 g, 3,59 mmol) erhalten. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 6,99 (s, 1H, H_1); 4,07 (d, $^3J_{HH} = 7,2$ Hz, 2H, H_2); 2,05 (s, 1H, H_3); 1,40 – 1,19 (m, 32H, H_4); 0,95 – 0,87 (m, 6H, H_5); 0,42 (s, 18H, H_6). **$^{13}C\{H\}$ -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 148,3; 135,5; 122,4; 118,1; 51,6; 38,9; 31,9; 31,9; 31,5; 29,9; 29,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,3; 29,3; 26,4; 26,4; 22,7; 22,7; 14,1; -8,2. **APCI**: calc. für m/z $[M+H^+]$ 788,2362; gefunden m/z $[M+H^+]$ 788,2351.

4.5.12 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon (228)⁵⁰



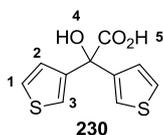
In einem Zweihalskolben werden Thiophen-3-carbaldehyd (100,0 g, 892 mmol) und 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-1-methyl-1,3-thiazol-3-iumchlorid (6,0 g, 22,3 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in Ethanol (300 mL) gelöst. Anschließend wird Triethylamin (41,0 mL, 294 mmol) hinzugegeben und die Lösung zweieinhalb Stunden bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf Eis gegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 49 % (49,36 g, 220 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8,08 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2,9, 1,2$ Hz, 1H, H_3); 7,54 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 1H, H_1); 7,36 – 7,35 (m, 1H, H_4), 7,33 – 7,31 (m, 2H, H_2/H_5); 7,03 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H, H_6); 5,87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 1H, H_7); 4,36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 1H, H_8). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 192,4; 139,9; 138,0; 134,2; 127,3; 127,0; 126,5; 126,3; 124,2; 72,5. **GC-MS**: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 224,0; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 224,9.

4.5.13 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (229)⁵⁰



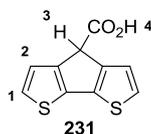
Kupfer(II)sulfat (262 g, 1,05 mol) wird unter Schutzgasatmosphäre in einer 2:1 Mischung aus Pyridin (450 mL) und Wasser (225 mL) gelöst und auf 60 °C erwärmt. Anschließend wird 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon (107 g, 0,5 mol) hinzugegeben und für eine Stunde bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung auf wässrige 4 M HCl-Lösung gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Isopropanol wird das Produkt als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 84 % (88,83 g, 0,40 mol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8,38 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2,9, 1,2$ Hz, 2H, H_3); 7,72 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 1H, H_1); 7,41 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,9$ Hz, 1H, H_2). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 185,7; 137,6; 137,4; 127,6; 126,9. **GC-MS**: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 221,9; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 221,1.

4.5.14 2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure (230)⁵⁰

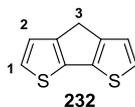


In einer 1:1 Mischung aus Ethanol (150 mL) und Wasser (150 mL) wird Kaliumhydroxid (42,9 g, 765 mmol) gelöst, 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (50,0 g, 225 mmol) hinzugegeben und die Mischung für 15 Minuten in einem auf 90 °C vorgeheizten Ölbad erwärmt. Anschließend wird die Lösung mit einem Eisbad gekühlt und durch Zugabe von konz. HCl auf pH = 1 gestellt. Das Ethanol wird destillativ am Rotationsverdampfer entfernt und die Lösung mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger Na₂CO₃-Lösung gewaschen und erneut sauer gestellt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, in Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen bis die Lösung neutral gestellt ist. Die Lösung wird über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Produkt als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 27 % (14,0 g, 58,3 mmol) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 13,42 – 12,85 (s, 1H, H₅); 7,45 (dd, ³J_{HH} = 5,0 Hz, ⁴J_{HH} = 3,1 Hz, 2H, H₂); 7,34 (dd, ⁴J_{HH} = 3,1, 1,3 Hz, 2H, H₃); 7,10 (dd, ³J_{HH} = 5,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H); 3,31 (s, 1H, H₄). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 173,9; 144,7; 127,2; 125,5; 121,9; 76,2. LC-MS: calc. für m/z [M⁺] 239,99; gefunden m/z [M⁺] 239,99.

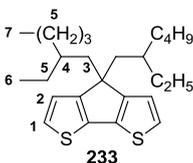
4.5.15 4H-Cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4-carbonsäure (231)⁵⁰



2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure (14,0 g, 58,3 mmol) wird in Benzol (170 mL) gelöst und auf etwa 5 °C abgekühlt. Anschließend wird Aluminium(III)chlorid hinzugegeben und die Lösung für eine halbe Stunde bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Wasser (25 mL) und wässriger 4 M HCl-Lösung (100 mL) verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt aus Diisopropylether umkristallisiert. Das Produkt wird in Form eines grauen Feststoffs in einer Ausbeute von 43 % (5,6 g, 25,2 mmol) isoliert. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 12,88 (s, 1H, H₄); 7,46 (d, ³J_{HH} = 4,9 Hz, 2H, H₁); 7,21 (d, ³J_{HH} = 4,9 Hz, 2H, H₂); 4,82 (s, 1H, H). ¹³C{¹H}-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 169,5; 148,7; 138,6; 125,8; 124,2; 49,5. LC-MS: calc. für m/z [M⁺] 221,98; gefunden m/z [M⁺] 221,98.

4.5.16 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (232)⁵⁰

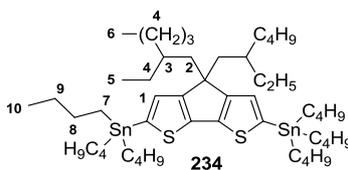
4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure (5,5 g, 24,7 mmol) und Kupferpulver (1,2 g, 18,6 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre in frisch destilliertem Chinolin (34 mL) gelöst und für 45 Minuten bei 245 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf ein Eis/Salzsäure-Gemisch gegeben und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wässriger 4 M HCl-Lösung, Wasser und gesättigter, wässriger Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) aufgereinigt und das Produkt in Form eines beigen Feststoffs in einer Ausbeute von 43 % (1,9 g, 10,7 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,21 (d, ³J_{HH} = 4,9 Hz, 2H, H₁); 7,12 (d, ³J_{HH} = 4,9 Hz, 2H, H₂); 3,57 (s, 2H, H₃). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 149,7; 138,7; 124,4; 122,9; 31,8. GC-MS: calc. für m/z [M⁺] 178,00; gefunden m/z [M⁺] 177,99.

4.5.17 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (233)⁵⁰

In einem Einhalskolben werden 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (1,8 g, 10,1 mmol), Kaliumhydroxid (2,3 g, 40,4 mmol) und eine katalytische Menge Kaliumiodid (0,1 g, 0,4 mmol) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Nach Zugabe von DMSO (55 mL) und 3-(Brommethyl)heptan (3,9 g, 20,2 mmol) wird die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung werden Wasser (40 mL) und gesättigte, wässrige NaCl-Lösung (300 mL) hinzugegeben und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Abschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) aufgereinigt und das Produkt in Form einer gelben Flüssigkeit in einer Ausbeute von 74 % (3,0 g, 7,5 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,14 (d, ³J_{HH} = 4,9 Hz, 2H, H₁); 6,96 (d, ³J_{HH} = 4,8 Hz, 2H, H₂); 1,97 – 1,84 (m, 4H, H₃); 1,09 – 0,87 (m, 18H, H₄/H₅); 0,79 (t,

$^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$, 6H, H₆); 0,63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$, 6H, H₇). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 157,6; 136,8; 123,9; 122,3; 53,3; 43,3; 35,1; 34,2; 28,6; 27,3; 22,8; 14,0; 10,6. GC-MS: calc. für m/z [M⁺] 402,24; gefunden m/z [M⁺] 402,30.

4.5.18 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diylbis(tributylstannan) (234)



In einem Schlenkkolben wird 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (2,9 g, 7,2 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in THF (75 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Danach wird langsam *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 18 mL, 28,8 mmol) zugegeben und die Lösung zunächst eine Stunde in der Kälte gerührt und weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird erneut auf -78 °C gekühlt, Tributylzinnchlorid (11,7 mL, 36,0 mmol) in einer Portion hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung auf Wasser gegeben und mehrfach mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: deaktiviertes Aluminiumoxid, Eluent: Hexan) wird das Produkt in Form einer gelben Flüssigkeit in einer Ausbeute von 69 % (4,9 g, 4,9 mmol) erhalten. ^1H -NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,93 (s, 2H, H₁); 1,93 – 1,83 (m, 4H, H₂); 1,63 – 1,57 (m, 12H, H₈); 1,41 – 1,34 (m, 12H, H₉); 1,14 – 1,09 (m, 12H, H₇); 0,97 – 0,88 (m, 34H, H₃₋₄/H₁₀); 0,77 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1,7 \text{ Hz}$, 6H, H₅); 0,60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$, 6H, H₆). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 159,6; 142,8; 135,2; 130,4; 52,1; 43,4; 35,0; 34,4; 29,0; 28,8; 27,4; 27,3; 27,3; 27,2; 22,8; 14,1; 13,6; 10,9; 10,9; 10,9; 10,7; 10,7. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 981,4602; gefunden m/z [M+H⁺] 981,4575.

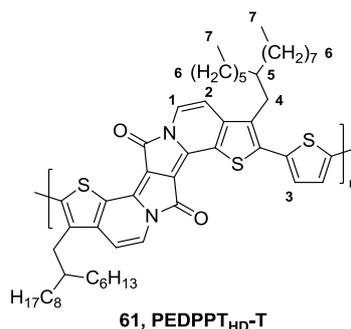
4.6 Synthese der EDPPT- und EDPPF-basierten Copolymere

4.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von Copolymeren über Stille-Kreuzkupplung

Eine Mischung aus dem bromierten EDPP- (oder DPND)-Derivat (1 Äq.), dem distannylierten Comonomer (1 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,05 Äq.)

wird unter Schutzgasatmosphäre in einem Mikrowellengefäß vorgelegt und in einem geeigneten Lösungsmittel (0,075 M) gelöst. Die Lösung wird anschließend für Stunden bei einer gegebenen Temperatur erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit wässriger 2 M HCl-Lösung, Wasser, gesättigter, wässriger EDTA-Lösung und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und das Polymer erneut in 150 mL Chloroform gelöst. Zur Entfernung des Palladiumkatalysators wird die Lösung in einen Rundkolben gegeben und ein Kationenaustauscherharz (Purolite® S920) hinzugefügt. Die Lösung wird mit 5-6 M HCl-Lösung in 2-Propanol angesäuert und 48 Stunden bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wird das Harz abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohpolymer wird erneut in wenig Chloroform aufgenommen und in kaltem Methanol gefällt. Abschließend erfolgt eine Aufreinigung durch Soxhlet-Extraktion mit den Lösungsmitteln: Methanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan sowie Chloroform.

4.6.2 PEDPPT_{HD-T}

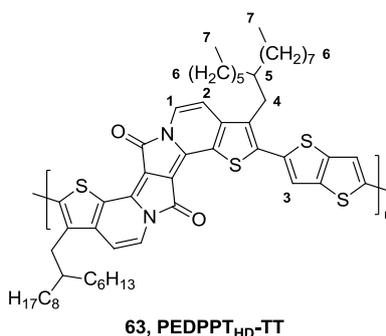


PEDPPT_{HD-T} wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 aus 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (400 mg, 419 μmol) und 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (260 mg, 419 μmol) in Chlorbenzol bei 145 °C hergestellt. Das Polymer wird als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 50 % (Chloroform-Fraktion: 190 mg, 209 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,80 (s, 2H, H₁); 7,38 (s, 2H, H₃); 6,63 (s, 2H, H₂); 3,02 (s, 4H, H₄); 1,83 (s, 2H, H₅); 1,59 – 0,98 (m, 48H, H₆); 0,92 (s, 12H, H₇). **¹³C{H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 153,9; 129,2; 97,6; 46,7; 38,9; 38,7; 34,3; 32,1; 31,9; 30,8; 30,2; 29,8; 29,7; 29,5; 27,0; 22,8; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 776, (724), (477), 399. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 670 nm) = (851), 764. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,00; E_{LUMO} [eV] = -3,31; E_g^{opt} [eV] = 1,69.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	23.100	49.600	2,15	26	190	50

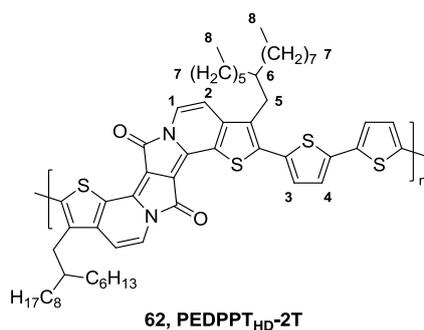
4.6.3 PEDPPT_{HD}-TT



Ausgehend von 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (430 mg, 450 μmol) und 2,5-Bis(trimethylstannyl)thieno[3,2-b]thiophen (210 mg, 450 μmol) wird **PEDPPT_{HD}-TT** gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 bei 145 °C in Chlorbenzol synthetisiert. Das Polymer wird als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 31 % (Chloroform-Fraktion: 136 mg, 141 μmol) isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,08 – 6,98 (m, 6H, $\text{H}_1/\text{H}_2/\text{H}_3$); 3,36 – 2,30 (m, 4H, H_4); 1,77 (s, 2H, H_5); 1,44 – 1,05 (m, 48H, H_6); 0,87 (m, 12H, H_7). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 129,1; 128,2; 127,7; 126,3; 125,1; 123,4; 34,2; 32,0; 31,9; 30,2; 29,8; 29,7; 29,5; 26,9; 22,8; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (837), 721, (475), 400. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 640 nm) = (824), 739. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -4.83; E_{LUMO} [eV] = -3,18; E_g^{opt} [eV] = 1,65.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

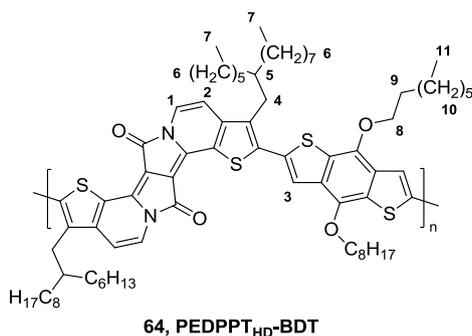
Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	10.400	18.200	1,75	11	136	31

4.6.4 PEDPPT_{HD}-2T

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 wird **PEDPPT_{HD}-2T** ausgehend von 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-*a*]thieno[3,2-*g*]indolizin-7,14-dion (262 mg, 274 μmol) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (135 mg, 274 μmol) in Chlorbenzol bei 145 °C synthetisiert. Das Polymer wird als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 58 % (Chloroform-Fraktion: 156 mg, 158 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,87 (s, 2H, H₁); 7,41 – 6,97 (m, 4H, H₃/H₄); 6,74 (s, 2H, H₂); 2,93 (s, 4H, H₅); 1,81 (s, 2H, H₆); 1,43 – 1,00 (m, 48H, H₇); 0,88 (s, 12H, H₈). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 34,3; 32,1; 30,2; 29,8; 29,5; 27,0; 22,8; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (783), 710, 431. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 650 nm) = (804), 731. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,08; E_{LUMO} [eV] = -3,35; E_g [eV] = 1,73.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die ¹³C{H}-NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	14.600	30.000	2,05	15	156	58

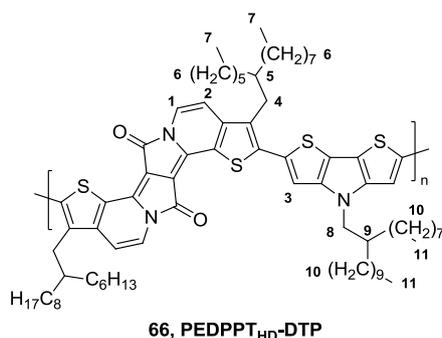
4.6.5 PEDPPT_{HD}-BDT

PEDPPT_{HD}-BDT wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 aus 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-*a*]thieno[3,2-*g*]indolizin-7,14-dion (239 mg, 250 μmol) und 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-dioctylbenz[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (193 mg, 250 μmol) in Chlorbenzol bei 145 °C hergestellt. Anschließend wird das Polymer als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 68 % (Chloroform-Fraktion: 215 mg, 169 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 8,07 – 7,33 (m, 4H, H₁/H₃); 7,01 – 6,52 (m, 2H, H₂); 4,44 (s, 4H, H₈); 3,11 (s, 4H, H₄); 2,29 – 0,54 (m, 86H, H₅₋₇/H₉₋₁₁). **¹³C{H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 34,3; 32,3; 32,1; 31,3; 30,3; 29,8; 29,5; 27,0; 26,4; 22,9; 22,8; 14,3; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (735), 683, (487) 393. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 630 nm) = (795), 723. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,21; E_{LUMO} [eV] = -3,40; E_g [eV] = 1,81.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die ¹³C{H}-NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	23.300	63.500	2,72	18	215	68

4.6.6 PEDPPT_{HD}-DTP



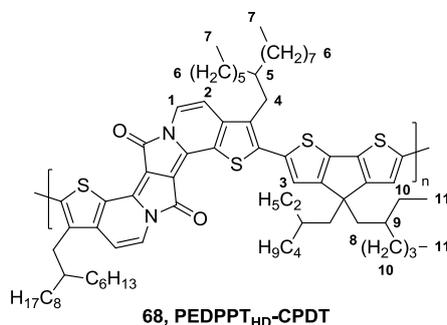
Die Synthese von **PEDPPT_{HD}-DTP** erfolgt gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 mit 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-*a*]thieno[3,2-*g*]indolizin-7,14-dion (420 mg, 440 μmol) und 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4-(2-octyldecyl)-4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (345 mg, 440 μmol) bei 145 °C in Chlorbenzol. Die Oligomere können als blaugrüner Feststoff in einer Ausbeute von 27 % (Ethylacetat-Fraktion: 155 mg, 122 μmol) isoliert werden. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,98 – 7,85 (m, 2H), 7,39 – 7,31 (m, 1H), 7,26 – 7,21 (m, 1H), 7,04 – 6,99 (m, 1H), 6,90 – 6,72 (m, 2H), 4,12 (s,

2H), 3,03 (s, 4H), 2,73 – 2,45 (m, 4H), 1,61 – 1,00 (m, 80H), 1,00 – 0,69 (m, 18H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 154,7; 154,6; 146,7; 146,6; 145,4; 145,2; 144,9; 144,6; 144,0; 143,8; 142,5; 135,8; 135,7; 134,8; 133,9; 133,9; 133,1; 131,9; 127,4; 126,9; 126,8; 125,0; 123,6; 123,4; 117,5; 115,2; 112,5; 111,5; 107,3; 107,2; 97,1; 96,7; 96,3; 95,9; 74,5; 74,4; 74,2; 74,0; 52,6; 39,3; 39,1; 38,9; 34,3; 34,2; 34,1; 33,5; 32,9; 32,2; 32,1; 32,0; 31,9; 31,9; 30,8; 30,2; 30,2; 30,1; 29,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,4; 27,0; 26,9; 26,9; 26,8; 22,8; 22,8; 14,9; 14,8; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 679, (658), 497. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) = (750), 690, 662.

* Aufgrund der komplexen Oligomerenmischung, ist eine genaue Zuordnung der ^1H - sowie $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale nicht möglich.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Ethylacetat	2.700	3.200	1,17	2	155	27

4.6.7 PEDPPT_{HD}-CPDT



PEDPPT_{HD}-CPDT wird ausgehend von 2,9-Dibrom-3,10-bis(2-hexyldecyl)thieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (426 mg, 446 μmol) und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (437 mg, 446 μmol) gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 in Chlorbenzol bei 145 °C synthetisiert. Das Polymer wird als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 42 % (Ethylacetat-Fraktion: 229 mg, 187 μmol) erhalten. ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,79 – 6,59 (m, 6H, H_{1-3}); 3,23 – 2,68 (m, 4H, H_4); 2,24 – 1,72 (m, 6H, H_5/H_8); 1,49 – 0,97 (m, 64H, $\text{H}_6/\text{H}_{9-10}$); 0,97 – 0,64 (m, 24H, H_7/H_{11}). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 159,2; 136,6; 123,9; 122,8; 54,7; 54,2; 50,4; 43,9; 38,9; 35,9; 35,8; 34,7; 34,4; 34,2; 33,1; 32,0; 31,9;

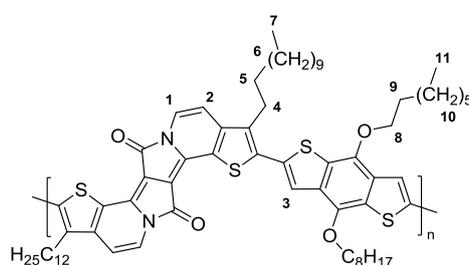
31,9; 30,2; 29,9; 29,8; 29,7; 29,4; 29,0; 27,7; 27,1; 26,9; 23,1; 22,9; 22,8; 14,2; 10,9; 10,9.*

UV/Vis $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 671, 430. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) = 775.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Ethylacetat	5.600	8.100	1,44	5	229	42

4.6.8 PEDPPT_{D₀}-BDT



65, PEDPPT_{D₀}-BDT

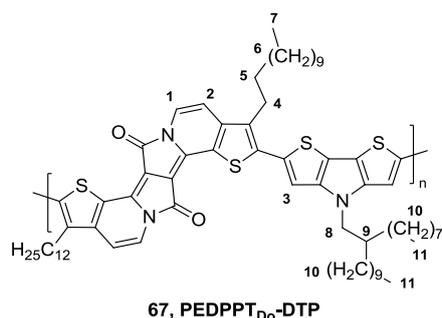
PEDPPT_{D₀}-BDT wird gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 aus 2,9-Dibrom-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-a]thieno[3,2-g]indolizin-7,14-dion (500 mg, 593 μmol) und 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(octyl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (458 mg, 593 μmol) in Chlorbenzol bei 145 °C hergestellt. Das Polymer wird in Form eines grünen Feststoffs in einer Ausbeute von 34 % (Chloroform-Fraktion: 235 mg, 203 μmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 8,06 – 7,31 (m, 4H, H_1/H_3); 6,94 – 6,72 (m, 2H, H_2); 4,51 – 4,21 (m, 4H, H_8); 3,24 – 2,85 (m, 4H, H_4); 2,10 – 0,68 (m, 76H, $\text{H}_{5-7}/\text{H}_{9-11}$).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 120,6; 32,1; 29,8; 29,5; 22,8; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 692, 392. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 730 nm) = (794), 734.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

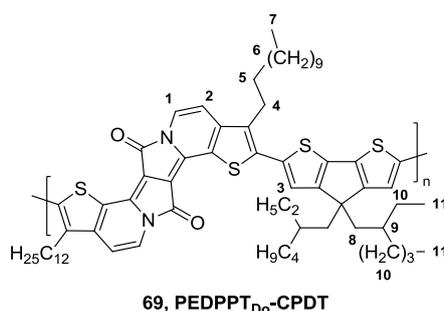
Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	6.600	13.500	2,05	5	235	34

4.6.9 PEDPPT_{D0}-DTP

Die Herstellung von **PEDPPT_{D0}-DTP** erfolgt gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1, ausgehend von 2,9-Dibrom-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-*a*]thieno[3,2-*g*]indolizin-7,14-dion (300 mg, 356 μmol) und 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4-(2-octyldodecyl)-4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (280 mg, 356 μmol) bei 145 °C in Chlorbenzol. Das Polymer wird als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 62 % (Chloroform-Fraktion: 260 mg, 222 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 8,01 – 7,69 (m, 2H, H₁); 7,39 – 6,55 (m, 4H, H₂/H₃); 4,18 – 3,86 (m, 4H, H₈); 3,11 – 2,50 (m, 4H, H₄); 2,15 – 1,93 (m, 2H, H₉); 1,89 – 0,63 (m, 74H, H₅₋₇/H₁₀₋₁₁). **¹³C{H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 32,2; 32,1; 30,1; 29,9; 29,8; 29,5; 26,8; 22,8; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (803), 740, (507), 414. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 670 nm) = (907), 759. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,18; E_{LUMO} [eV] = -3,58; E_g [eV] = 1,60.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die ¹³C{H}-NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	7.400	10.300	1,38	6	260	62

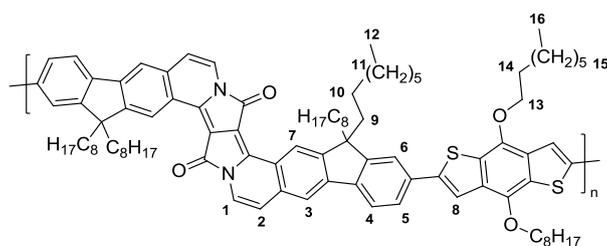
4.6.10 PEDPPT_{D0}-CPDT

PEDPPT_{D0}-CPDT wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 aus 2,9-Dibrom-3,10-bisdodecylthieno[3',2':7,8]indolizino[2,1-*a*]thieno[3,2-*g*]indolizin-7,14-dion (380 mg, 451 μmol) und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (442 mg, 451 μmol) bei 145 °C in Chlorbenzol hergestellt. Das Polymer wird in Form eines grünen Feststoffs in einer Ausbeute von 40 % (Chloroform-Fraktion: 202 mg, 181 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 8,11 – 7,78 (m, 2H, H₁); 7,57 – 7,12 (m, 2H, H₃); 7,03 – 6,64 (m, 2H, H₂); 3,14 – 2,74 (m, 8H, H₄/H₈); 2,21 – 1,82 (m, 6H, H₅/H₉), 1,82 – 0,38 (m, 70H, H₆₋₇/H₁₀₋₁₁). **¹³C-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 120,6; 35,9; 34,5; 32,2; 29,9; 29,7; 29,6; 28,9; 27,7; 23,1; 22,9; 14,4; 11,0.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 730, (489), 427. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 650 nm) = (892), 800. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,19; E_{LUMO} [eV] = -3,47; E_g [eV] = 1,72.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die ¹³C{H}-NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	12.000	20.400	1,71	10	202	40

4.6.11 PEDPPF-BDT



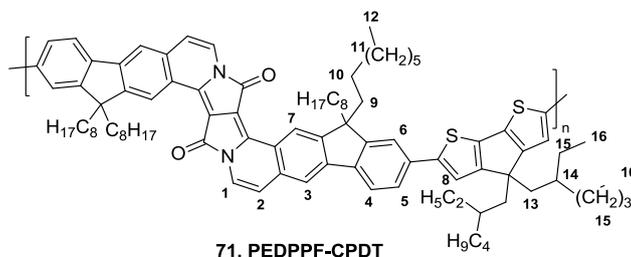
70, PEDPPF-BDT

PEDPPF-BDT wird gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 aus 6,17-Dibrom-8,8,19,19-tetraoctyl-8*H*,19*H*-fluoreno[3'',2'':7',8']indolizino[2'1':3,4]-pyrrolo[2,1-*a*]indeno[1,2-*g*]isoquinolin-10,21-dion (580 mg, 518 μmol) und 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4,8-bis(octyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (400 mg, 518 μmol) in Toluol bei 120 °C synthetisiert. Das Polymer wird in Form eines grünen Feststoffs in einer Ausbeute von 56 % (Chloroform-Fraktion: 410 mg, 283 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 9,26 (s, 2H, H₃); 8,02 – 7,67 (m, 12H, H₁/H₄₋₈); 6,91 (s, 2H, H₂); 4,42 (s, 4H, H₁₃); 2,43 – 2,29 (m, 4H, H₉); 2,27 – 2,15 (m, 4H, H₉); 2,09 – 1,98 (m, 4H, H₁₄); 1,66 – 1,02 (m, 60H, H₁₁/H₁₅), 0,99 –

0,68 (m, 26H, H₁₀/H₁₂/H₁₆). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 156,1; 153,7; 152,7; 144,7; 141,6; 134,5; 133,3; 129,9; 129,2; 126,9; 126,2; 124,4; 123,4; 122,6; 121,6; 117,4; 116,7; 112,4; 101,7; 99,9; 55,9; 40,5; 39,2; 32,0; 31,9; 31,9; 30,9; 30,2; 29,7; 29,5; 29,3; 29,3; 26,4; 24,3; 22,8; 22,7; 17,2; 14,2; 14,1; 9,4. UV/Vis λ_{max.Abs.} [nm] = 652, (593), (544), (480), (445) 387. PL λ_{max.Em.} [nm] (λ_{exc.} = 400 nm) = (722), 662. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,41; E_{LUMO} [eV] = -3,33; E_g [eV] = 2,08.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	23.400	111.000	4,11	16	410	56

4.6.12 PEDPPF-CPDT

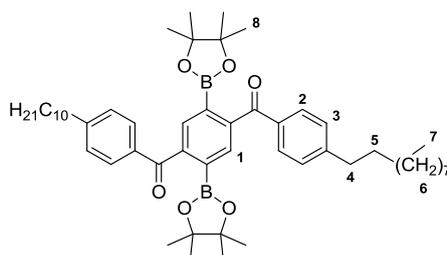


Die Synthese von **PEDPPF-CPDT** wird ausgehend von 6,17-Dibrom-8,8,19,19-tetraoctyl-8*H*,19*H*-fluoreno[3'',2'':7',8']indolizino[2'1':3,4]-pyrrolo[2,1-*a*]indeno[1,2-*g*]isoquinolin-10,21-dion (425 mg, 379 μmol) und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (372 mg, 379 μmol) gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 in Toluol bei 120 °C durchgeführt. Das Polymer wird als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 44 % (Chloroform-Fraktion: 234 mg, 168 μmol) isoliert. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 9,28 (s, 2H, H₃), 7,96 (s, 2H, H₁), 7,87 (s, 4H, H₆/H₇), 7,69 (s, 4H, H₄/H₅), 7,34 (s, 2H, H₈), 6,91 (s, 2H, H₂), 2,46 – 1,94 (m, 12H, H₉/H₁₃), 1,55 – 0,70 (m, 90H, H₁₀₋₁₂/H₁₄₋₁₆). ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 206,0; 158,7; 156,0; 153,4; 152,3; 145,9; 144,8; 141,4; 138,6; 137,1; 136,4; 134,3; 125,4; 124,6; 123,9; 123,0; 122,3; 121,3; 119,7; 118,9; 116,7; 112,2; 101,4; 55,6; 54,3; 43,5; 40,4; 35,6; 34,4; 31,7; 30,6; 30,4; 29,9; 29,1; 28,8; 27,7; 24,0; 22,8; 22,7; 22,5; 22,5; 13,9; 13,9; 13,8; 13,8; 10,7. UV/Vis λ_{max.Abs.} [nm] = 665, (601), (549), (500), (421). PL λ_{max.Em.} [nm] (λ_{exc.} = 630 nm) = (735), 675. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,26; E_{LUMO} [eV] = -3,20; E_g [eV] = 2,06.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	16.200	21.700	1,34	12	234	44

4.7 Synthese des Diketon-Bausteins

4.7.1 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (C(O)-P-BPin)⁵⁴



42, C(O)-P-BPin

2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (6,0 g, 8,3 mmol) wird unter Schutzgasatmosphäre zusammen mit Kaliumacetat (3,66 g, 37,3 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (3,66 g, 24,8 mmol) und [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)dichlorid (0,33 g, 0,41 mmol) in einem Dreihalskolben vorgelegt und anschließend in trockenem Dioxan (50 mL) gelöst. Die Lösung wird über Nacht bei 90 °C gerührt und zur Aufarbeitung auf Wasser gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 95:5) und das Produkt wird Umkristallisation aus Hexan als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 77 % (5,2 g, 6,4 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,90 (s, 2H, H₁); 7,74 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, 4H, H₂); 7,27 (d, ³J_{HH} = 8,3 Hz, 4H, H₃); 2,72 – 2,66 (m, 4H, H₄); 1,68 – 1,60 (m, 4H, H₅); 1,39 – 1,25 (m, 28H, H₆); 1,12 (s, 24H, H₈), 0,91 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, H₇). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 197,7; 148,5; 145,0; 135,7; 133,3; 130,32; 128,4; 120,6; 84,2; 36,0; 31,9; 31,2; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 24,5; 22,7; 14,1. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 819,5917; gefunden m/z [M+H⁺] 819, 5965.

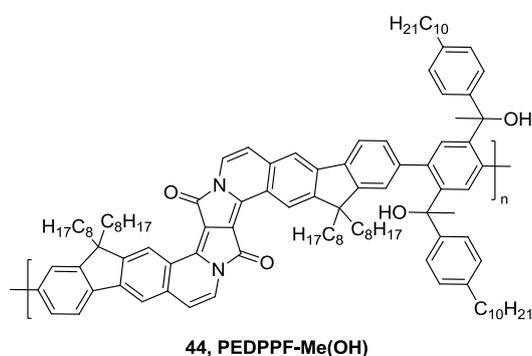
4. Experimenteller Teil

$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 560 \text{ nm}$) = (778), (707), 649. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,25; E_{LUMO} [eV] = -3,12; E_{g} [eV] = 2,13.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

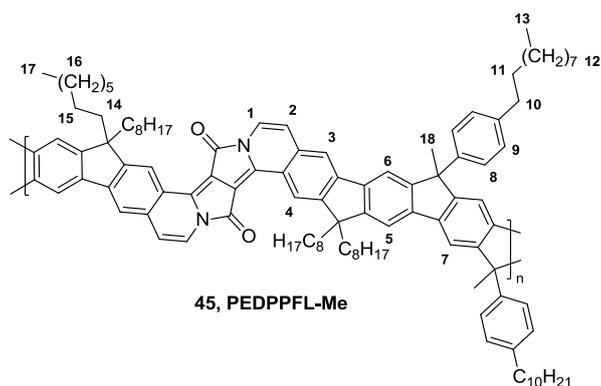
Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	16.700	34.900	2,09	11	290	93

4.8.2 PEDPPF-Me(OH)



In einem Rundkolben wird **PEDPPF-C(O)** (280 mg, 180 μmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Toluol (40 mL) gelöst und Methyllithium (1,6 M in Diethylether, 1,7 mL, 2,7 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und zur Aufarbeitung auf Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird anschließend mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 M wässriger HCl-Lösung gewaschen. Die Lösungsmittel werden destillativ entfernt und das Polymer ohne weitere Aufreinigung in Form eines violetten Feststoffs in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 639, (582), (533). **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 560 \text{ nm}$) = (776), (706), 648.

4.8.3 PEDPPFL-Me



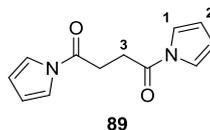
Der Polyalkohol **PEDPPF-Me(OH)** (280 mg, 180 μmol) wird in einem Rundkolben in Chloroform gelöst und 30 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wird unter Lichtausschluss Bortrifluoridetherat (0,04 mL, 3,5 μmol) hinzugegeben und die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung langsam mit Ethanol und Wasser neutralisiert, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig heißem Chloroform aufgenommen und in kaltem Methanol gefällt. Das Rohpolymer wird über eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform aufgereinigt und die hochmolekularen Fraktionen erneut in kaltem Methanol gefällt. Das "verleitetete" Polymer wird in Form eines grünen Feststoffs in einer Ausbeute von 11 % (Chloroform Fraktion: 30 mg, 19 μmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 8,66 – 8,47 (m, 2H, H_3); 8,13 – 6,88 (m, 20H, $\text{H}_{1-2}/\text{H}_{4-9}$); 2,66 – 2,47 (m, 4H, H_{10}); 2,31 – 1,76 (m, 14H, $\text{H}_{14}/\text{H}_{18}$); 1,73 – 1,52 (m, 4H, H_{11}); 1,49 – 0,94 (m, 68H, $\text{H}_{12}/\text{H}_{16}$); 0,93 – 0,60 (m, 20H, $\text{H}_{13}/\text{H}_{15}/\text{H}_{17}$). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 128,6; 126,9; 125,6; 99,9; 80,2; 54,2; 41,1; 35,7; 32,0; 31,9; 31,3; 30,8; 29,7; 29,6; 29,4; 24,3; 22,8; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 642, (588), (542), (421). **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 560 \text{ nm}$) = (780), (709), 651. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,58; E_{LUMO} [eV] = -3,46; E_g [eV] = 2,12.

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ -Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	21.000	43.900	2,09	14	30	11

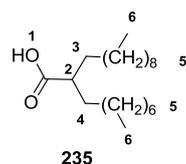
4.9 Synthese der DPND-Derivate

4.9.1 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (89)⁹⁵



In einem Einhalskolben, mit aufgesetztem Wasserabscheider und Rückflusskühler, werden Succinamid (20,0 g, 172 mmol), 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran (66,9 mL, 517 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (3,28 g, 17,2 mmol) in Toluol (430 mL) gelöst und zwei Stunden bei 110 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der schwarze Niederschlag abfiltriert und mit viel Chloroform gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 1:1 → 1:2) und das Produkt nach anschließender Umkristallisation aus Ethanol in Form eines weißen Feststoff in einer Ausbeute von 22 % (8,3 g, 38,4 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,40 (s, 4H, H₁); 6,36 – 6,35 (m, 4H, H₂); 3,37 (s, 4H, H₃). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 168,9; 119,0; 113,5; 28,9. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 217,0972; gefunden m/z [M+H⁺] 217,0971.

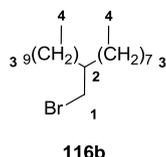
4.9.2 2-Octyldodecansäure (235)¹⁰¹



In einem Einhalskolben wird Periodsäure (33,6 g, 147 mmol) in Acetonitril (480 mL) gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 0 °C gekühlt und 2-Octyldodecan-1-ol (23,8 mL, 67,0 mmol) sowie Pyridiniumchlorochromat (0,29 g, 1,3 mmol), gelöst in Acetonitril (120 mL), hinzugegeben und die Mischung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Ethylacetat verdünnt, mit gesättigter, wässriger NaHSO₃-Lösung und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Produkt wird in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 79 % (16,5 g, 52,8 mmol) isoliert. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 11,59 (s, 1H, H₁); 2,41 – 2,30 (m, 1H, H₂); 1,70 – 1,57 (m, 2H, H₄); 1,54 – 1,42 (m, 2H, H₃); 1,38 – 1,22 (m, 32H, H₅); 0,90 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, H₆).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 182.8, 45.5, 32.2, 32.2, 31.9, 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 27.4, 27.4, 22.7, 22.7, 14.1, 14.1. **LC-MS**: calc. für m/z [M^+] 312,30; gefunden m/z [M^+] 312,30.

4.9.3 1-Brom-2-octyldodecan (116b)¹⁰²



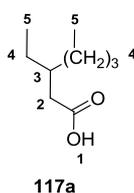
Triphenylphosphin (51,7 g, 197 mmol) wird in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter in trockenem Dichlormethan (150 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird tropfenweise Brom (15,2 mL, 295 mmol) hinzugegeben, gefolgt von der Zugabe von 2-Octyldodecan-1-ol (30 g, 98 mmol) über einen Zeitraum von 30 Minuten. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und zur Aufarbeitung mit einer gesättigten, wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt und mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) kann das Produkt in Form eines farblosen Öls in einer Ausbeute von 96 % (34 g, 94 mmol) erhalten werden. **^1H -NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3,47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, 2H, H_1); 1,65 – 1,57 (m, 1H, H_2); 1,43 – 1,22 (m, 36H, H_3); 0,91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, H_4). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 39,7; 39,6; 32,6; 31,9; 31,9; 29,8; 29,6; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 26,6; 22,7; 22,7; 14,1. **FD-MS**: calc. für m/z [M^+] 360,2391; gefunden m/z [M^+] 360,2706.

4.9.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung 3-verzweigter Carbonsäuren¹⁰⁴

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflusskühler werden Magnesiumspäne (1,3 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in THF (1,2 M) dispergiert. Parallel dazu wird im Tropftrichter eine Mischung des jeweiligen 2-verzweigten, 1-Bromalkans (1 Äq.) in THF (7,8 M) vorbereitet und langsam zum Magnesium hinzugegeben. Dabei wird das Sieden der Lösung zunächst durch einen Heißluftfön initiiert und anschließend über die Zuflussmenge kontrolliert. Nach Zugabe des gesamten Bromalkans wird die Lösung weitere 2 Stunden bei 85 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur die

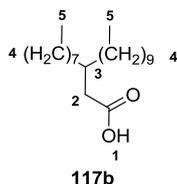
Argonzufuhr durch einen Blasenähler ersetzt. Die Lösung wird anschließend eine Stunde mit CO₂ begast und zur Aufarbeitung vorsichtig mit Ethanol, Wasser und wässriger 2M HCl-Lösung versetzt. Die Mischung wird mehrfach mit Hexan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen erneut mit wässriger 2 M HCl-Lösung und mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die abschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 1:0 → 1:1) liefert die korrespondierende, in 3-Position verzweigte Carbonsäure.

4.9.5 3-Ethylheptansäure (117a)



Analog zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.4 wird 2-Ethylhexylbromid (27,8 mL, 155 mmol) in die korrespondierende in 3-Position verzweigte Carbonsäure überführt. Das Produkt kann in Form einer klaren Flüssigkeit in einer Ausbeute von 76 % (18,6 g, 117 mmol) erhalten werden. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 11,85 (s, 1H, H₁); 2,31 (d, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 2H, H₂); 1,83 (dt, ³J_{HH} = 12,9, 6,4 Hz, 1H, H₃); 1,47 – 1,25 (m, 8H, H₄); 0,96 – 0,87 (m, 6H, H₅). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 180,5; 38,6; 36,2; 32,9; 28,7; 26,3; 22,9; 13,9; 10,7. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 159,1380; gefunden m/z [M+H⁺] 159,1378.

4.9.6 3-Octyltridecansäure (117b)



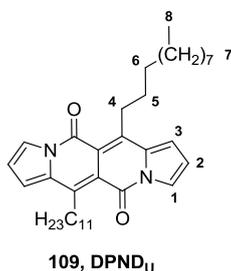
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.4 wird 2-Octyldodecylbromid (61,2 g, 169 mmol) zur korrespondierenden in 3-Position verzweigten Carbonsäure umgesetzt. Das Produkt kann in Form einer farblosen Flüssigkeit in einer Ausbeute von 62 % (43,5 g, 106 mmol) isoliert werden. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 11,74 – 11,29 (m, 1H, H₁); 2,30 (d, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 2H, H₂); 1,87 (s, 1H, H₃); 1,40 – 1,21 (m, 36H, H₄); 0,91 (t, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 6H, H₅). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 179,9; 38,9; 34,9; 33,8;

31,9; 31,9; 29,9; 29,6; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 26,5; 22,7; 22,7; 14,1. **FD-MS**: calc. für m/z $[M+H^+]$ 326,3185; gefunden m/z $[M+H^+]$ 326,3358.

4.9.7 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der DPND-Derivate⁹⁵

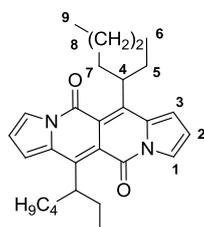
In einem Zweihalskolben wird 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (1 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Dichlormethan (0,2 M) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden Trifluoressigsäureanhydrid (12 Äq.), Trifluoressigsäure (6 Äq.) und das jeweilige Carbonsäurederivat (6 Äq.) hinzugegeben und die Lösung 15 Minuten in der Kälte und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die rote Lösung langsam auf gesättigte, wässrige NaHCO_3 -Lösung gegeben, es kommt dabei zu starker CO_2 -Entwicklung. Die Mischung wird mehrfach mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt. Das DPND-Derivat kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließender Umkristallisation aus Ethylacetat in Form eines roten Feststoffs isoliert werden.

4.9.8 6,12-Diundecyl-dipyrrolo[1,2-b:10,20-g][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (DPND_U)



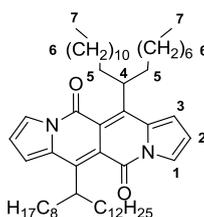
Der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.7 folgend, wird 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (3 g, 13,9 mmol) mit Dodecansäure (16,7 g, 83 mmol) umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 4:1 → 2:1) liefert nach anschließender Umkristallisation aus Ethylacetat das Produkt in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 16 % (2,01 g, 3,68 mmol). **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,89 – 7,84 (m, 2H, H_1); 6,91 – 6,88 (m, 2H, H_3); 6,59 – 6,54 (m, 2H, H_2); 3,35 – 3,25 (m, 4H, H_4); 1,76 – 1,65 (m, 4H, H_5); 1,61 – 1,50 (m, 4H, H_6); 1,45 – 1,22 (m, 28H, H_7); 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, H_8). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 158,4; 145,5; 133,2; 122,5; 116,6; 115,4; 114,4; 31,9; 31,1; 30,5; 30,3; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,3; 22,7; 14,1. **APCI**: calc. für m/z $[M+H^+]$ 545,4102; gefunden m/z $[M+H^+]$ 545,4101.

4.9.9 6,12-Bis(1-ethylpentyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{EP})

113, DPND_{EP}

Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.7, ausgehend von 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (2 g, 9,25 mmol) und 2-Ethylhexansäure (8 g, 55,5 mmol). Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 3:1 → 2:1) und anschließend aus Ethylacetat umkristallisiert. Das Produkt wird in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 6 % (220 mg, 0,5 mmol) isoliert. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,81 (s, 2H, H₁); 7,04 (d, ³J_{HH} = 2,9 Hz, 2H, H₃); 6,51 (t, ³J_{HH} = 3,3 Hz, 2H, H₂); 4,89 (d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, H₄); 1,96 – 1,85 (m, 4H, H₅); 1,72 – 1,50 (m, 4H, H₇); 1,47 – 1,21 (m, 8H, H₈); 1,00 – 0,89 (m, 6H, H₆); 0,85 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 6H, H₉). ¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159,9; 149,5; 130,0; 121,3; 118,5; 117,8; 115,0; 40,8; 36,1; 30,6; 29,5; 23,0; 14,0; 11,6. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 433,2850; gefunden m/z [M+H⁺] 433,2856.

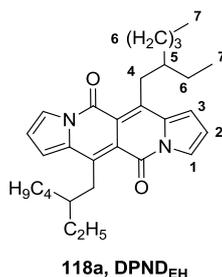
4.9.10 6,12-Bis(1-octylundecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{OU})

114, DPND_{OU}

Die Synthese wird ausgehend von 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (1 g, 4,6 mmol) und 2-Octyldodecansäure (8,67 g, 27,7 mmol) gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.7 durchgeführt. Das Rohprodukt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 6:1 → 3:1) und Umkristallisation aus Ethylacetat in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 4 % (150 mg, 0,2 mmol) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,80 (d, ³J_{HH} = 3,1 Hz, 2H, H₁); 7,07 – 6,98

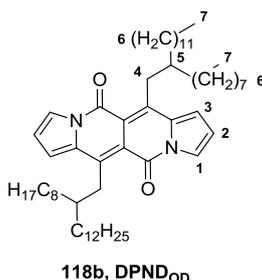
(m, 2H, H₃); 6,50 (t, ³J_{HH} = 3,1 Hz, 2H, H₂); 4,99 – 4,85 (m, 2H, H₄); 1,97 – 1,77 (m, 8H, H₅); 1,72 – 1,13 (m, 64H, H₆); 0,97 – 0,80 (m, 12H, H₇). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159,3; 149,2; 129,8; 121,2; 118,5; 117,6; 114,9; 37,4; 32,6; 31,9; 31,9; 31,4; 30,0; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 27,5; 27,5; 22,7; 22,7; 14,1; 14,1. **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 769,6606; gefunden m/z [M+H⁺] 769,6608.

4.9.11 6,12-Bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2-b:10,20-g][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{EH})



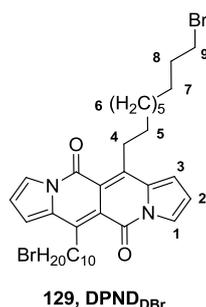
Analog zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.7 wird 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (4,23 g, 19,6 mmol) mit 3-Ethylheptansäure (18,6 g, 117 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 4:1 → 2:1) und anschließender Umkristallisation aus Ethylacetat wird das Produkt in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 12 % (1,06 g, 2,3 mmol) isoliert. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,86 (dd, ³J_{HH} = 3,1 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H₁); 6,90 (dd, ³J_{HH} = 3,7 Hz, ⁴J_{HH} = 1,4 Hz, 2H, H₃); 6,57 – 6,51 (m, 2H, H₂); 3,37 (d, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 4H, H₄); 1,94 – 1,86 (m, 2H, H₅); 1,52 – 1,22 (m, 16H, H₆); 0,96 – 0,84 (m, 6H, H₇). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 158,6; 145,2; 133,9; 122,5; 117,5; 115,2; 115,2; 40,4; 35,5; 32,9; 28,7; 26,2; 23,1; 14,1; 11,0. **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 461,3163; gefunden m/z [M+H⁺] 461,3156.

4.9.12 6,12-Bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2-b:10,20-g][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{OD})



Entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.7 werden 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (3,75 g, 17,3 mmol) und 3-Octyltridecansäure (34 g, 104 mmol) zum korrespondierenden DPND-Derivat umgesetzt. Das Produkt wird durch säulenchromatographische Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 6:1 → 3:1) und anschließende Umkristallisation aus Ethylacetat in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 24 % (3,3 g, 4,1 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,86 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 2H, H_1); 6,90 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, 2H, H_3); 6,55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$, 3,0 Hz, 2H, H_2); 3,38 (s, 4H, H_4), 2,01 – 1,94 (m, 2H, H_5); 1,46 – 1,20 (m, 36H, H_6); 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 158,6; 145,2; 133,9; 122,5; 117,5; 115,4; 115,2; 39,1; 35,8; 33,9; 31,9; 31,9; 30,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 26,6; 22,7; 22,7; 14,1. **FD-MS**: calc. für m/z [M^+] 796,6845; gefunden m/z [M^+] 796,6817.

4.9.13 6,12-Bis(10-bromdecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{DBr})

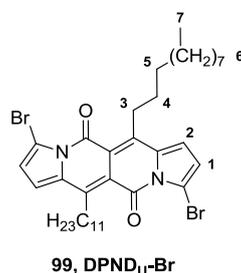


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.7 wird 1,4-Di(pyrrol-1-yl)butan-1,4-dion (4,8 g, 22,2 mmol) mit 11-Bromundecansäure (35,3 g, 133 mmol) umgesetzt. Das Produkt wurde durch säulenchromatographische Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 6:1 → 3:1) und anschließende Umkristallisation aus Ethylacetat in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 36 % (5,4 g, 8 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 2H, H_1); 6,91 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 2H, H_3); 6,57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,6$, 3,0 Hz, 2H, H_2); 3,44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 4H, H_9); 3,36 – 3,28 (m, 4H, H_4); 1,92 – 1,84 (m, 4H, H_8); 1,76 – 1,66 (m, 4H, H_5); 1,60 – 1,51 (m, 4H, H_7); 1,49 – 1,32 (m, 20H, H_6). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 158,4; 145,5; 133,3; 122,5; 116,6; 115,4; 114,5; 60,4; 33,9; 32,9; 31,1; 30,4; 30,3; 29,5; 29,4; 29,4; 28,8; 28,2; 21,0; 14,2. **FD-MS**: calc. für m/z [M^+] 672,1926; gefunden m/z [M^+] 672,1944.

4.9.14 Allgemeine Synthesevorschrift zur Bromierung der DPND-Derivate⁹⁵

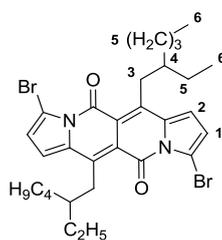
In einem Rundkolben wird das jeweilige DNPD-Derivat (1 Äq.) in trockenem Chloroform (0,07 M) gelöst. Anschließend wird bei 0 °C unter Lichtausschluss frisch umkristallisiertes NBS (2,15 Äq.) in einer Portion hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Chloroform verdünnt, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt und aus Ethylacetat umkristallisiert.

4.9.15 3,9-Dibrom-6,12-diundecyl-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (DPND_U-Br)



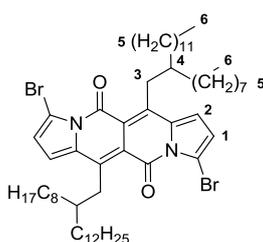
Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.14, ausgehend von 6,12-Diundecyl-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (1,91 g, 3,5 mmol) durchgeführt. Das Produkt kann nach säulenchromatographische Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 5:1 → 2:1) und anschließender Umkristallisation aus Ethylacetat in Form eines rotgoldenen Feststoffs in einer Ausbeute von 20 % (0,49 g, 0,7 mmol) erhalten werden. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,83 (d, ³J_{HH} = 4,0 Hz, 2H, H₂); 6,61 (d, ³J_{HH} = 4,0 Hz, 2H, H₁); 3,23 – 3,14 (m, 4H, H₃); 1,75 – 1,61 (m, 4H, H₄); 1,57 – 1,49 (m, 4H, H₅); 1,45 – 1,19 (m, 28H, H₆); 0,91 (t, ³J_{HH} = 6,6 Hz, 6H, H₇). ¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 158,8; 143,3; 134,9; 120,5; 115,8; 115,4; 106,6; 31,9; 30,3; 30,2; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 22,7; 14,1. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 703,2295; gefunden m/z [M+H⁺] 703,2301.

4.9.16 3,9-Dibrom-6,12-bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{EH}-Br)

119a, DPND_{EH}-Br

6,12-Bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (1,06 g, 2,3 mmol) wird in Analogie zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.14 umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 4:1 → 2:1) und nach Umkristallisation aus Ethylacetat in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 70 % (1,0 g, 1,6 mmol) isoliert. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,83 (d, ³J_{HH} = 4,0 Hz, 2H, H₂); 6,60 (d, ³J_{HH} = 4,0 Hz, 2H, H₁); 3,27 (s, 4H, H₃); 1,86 – 1,80 (m, 2H, H₄); 1,49 – 1,24 (m, 16H, H₅); 0,97 – 0,85 (m, 12H, H₆). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 159,2; 142,7; 135,5; 120,4; 116,5; 116,3; 106,6; 40,9; 34,3; 32,9; 28,8; 26,2; 23,1; 14,1; 11,1. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 619,1355; gefunden m/z [M+H⁺] 619,1344.

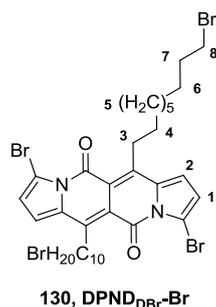
4.9.17 3,9-Dibrom-6,12-bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{OD}-Br)

119b, DPND_{OD}-Br

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.14 wird 6,12-Bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (3,48 g, 4,4 mmol) bromiert. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 6:1 → 3:1) und nach anschließender Umkristallisation aus Ethylacetat in Form eines rotvioletten Feststoffs in einer Ausbeute von 51 % (2,14 g, 2,2 mmol) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,82 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 4,0 \text{ Hz}$, 2H, H₂); 6,59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,0 \text{ Hz}$, 2H, H₁); 3,26 (s, 4H, H₃); 1,94 – 1,84 (m, 2H, H₄); 1,46 – 1,14 (m, 72H, H₅); 0,95 – 0,80 (m, 12H, H₆). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 159,2; 142,7; 135,5; 120,3; 116,5; 116,3; 106,6; 39,4; 34,7; 33,9; 31,9; 31,9; 30,0; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 26,7; 22,7; 22,7; 14,1. **FD-MS**: calc. für m/z [M⁺] 952,5056; gefunden m/z [M⁺] 952,5029.

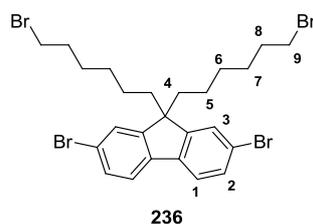
4.9.18 3,9-Dibrom-6,12-bis(10-bromdecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (DPND_{DBr-Br})



6,12-Bis(10-bromdecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (3 g, 4,5 mmol) wird gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.9.14 umgesetzt. Durch säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 5:1 → 2:1) und abschließende Umkristallisation aus Ethylacetat wird das Produkt in Form eines roten Feststoffs in einer Ausbeute von 41 % (1,5 g, 1,8 mmol) isoliert. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 6,83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,0 \text{ Hz}$, 2H, H₂); 6,62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,0 \text{ Hz}$, 2H, H₁); 3,43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$, 4H, H₈); 3,24 – 3,15 (m, 4H, H₃); 1,93 – 1,82 (m, 4H, H₇); 1,73 – 1,65 (m, 4H, H₄); 1,57 – 1,50 (m, 4H, H₆); 1,49 – 1,30 (m, 20H, H₅). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 158,9; 143,3; 134,9; 120,5; 115,8; 115,4; 106,6; 34,0; 32,8; 30,2; 30,2; 29,4; 29,4; 28,8; 28,2. **FD-MS**: calc. für m/z [M⁺] 828,0136; gefunden m/z [M⁺] 828,0163.

4.10 Synthese der Fluoren-Bausteine

4.10.1 2,7-Dibrom-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (236)

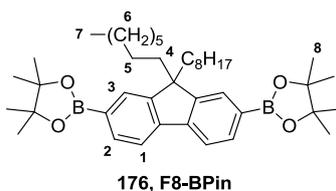


2,7-Dibrom-9*H*-fluoren (15 g, 43 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (4,5 g, 14 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre in einem Dreihalskolben vorgelegt. Anschließend wird 50 %ige Natronlauge und 1,6-Dibromhexan (70 mL, 462 mmol) hinzugegeben und die Lösung 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit Wasser und MTBE verdünnt und die Phasen getrennt. Im Anschluss werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 9:1) und Umkristallisation aus Ethanol in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 36 % (10,8 g, 16,6 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,57 – 7,54 (m, 2H, H₃); 7,51 – 7,45 (m, 4H, H₁/H₂); 3,32 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 2H, H₉); 1,99 – 1,92 (m, 4H, H₄); 1,74 – 1,66 (m, 4H, H₈); 1,27 – 1,20 (m, 4H, H₇); 1,15 – 1,08 (m, 4H, H₆); 0,66 – 0,58 (m, 4H, H₅). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 152,2; 139,1; 130,3; 126,1; 121,6; 121,2; 55,6; 40,0; 33,8; 32,6; 28,9; 27,7; 23,5. APCI: calc. für m/z[M+H⁺] 649,9037; gefunden m/z [M+H⁺] 649,9041.

4.10.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Borylierung der Fluoren-Derivate¹⁹³

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden das jeweilige 2,7-Dibromalkylfluoren-Derivat (1 Äq.), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (2,6 Äq.), Kaliumacetat (4,5 Äq.) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)dichlorid (0,05 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in Dioxan (0,06 M) gelöst. Die Mischung wird über Nacht bei 90 °C gerührt und zur Aufarbeitung mit Chloroform und Wasser verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit einem geeigneten Eluenten säulenchromatographisch aufgereinigt.

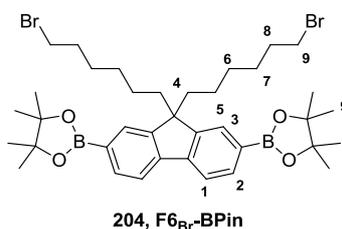
4.10.3 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diborsäure-bis(pinacol)ester (F8-BPin)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.10.2 ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (10,0 g, 18,23 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent:

Hexan/Dichlormethan 4:1) und Umkristallisation aus Ethanol in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 68 % (8,0 g, 12,45 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,5, 0,9$ Hz, 2H, H_3); 7,79 – 7,72 (m, 4H, H_1/H_2); 2,06 – 1,98 (m, 4H, H_4); 1,41 (s, 24H, H_8); 1,25 – 0,98 (m, 20H, H_6); 0,83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H); 0,63 – 0,52 (m, 4H, H_5). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 150,5; 143,9; 133,7; 128,9; 119,4; 83,7; 55,2; 40,1; 31,8; 29,9; 29,2; 29,1; 24,9; 23,6; 22,6; 14,0. **APCI**: calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 642,4999; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 642,4993.

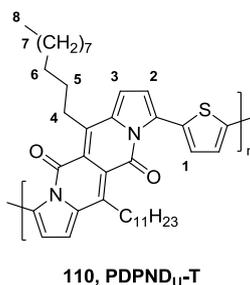
4.10.4 9,9-Di(6-bromhexyl)fluoren-2,7-diboronsäure-bis(pinacol)ester ($\text{F}_{6\text{Br}}\text{-BPin}$)



Die Herstellung erfolgt analog zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.10.2 ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (3,0 g, 4,61 mmol). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 3:2) und abschließender Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 41 % (2,7 g, 3,63 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,84 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7,5, 0,8$ Hz, 2H, H_3); 7,78 – 7,73 (m, 4H, H_1/H_2); 3,28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 4H, H_9); 2,07 – 2,00 (m, 4H, H_4); 1,69 – 1,60 (m, 4H, H_8); 1,42 (s, 24H, H_9); 1,22 – 1,14 (m, 4H, H_7); 1,11 – 1,02 (m, 4H, H_6); 0,63 – 0,54 (m, 4H, H_5). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 150,1; 143,9; 133,8; 128,8; 119,5; 83,8; 55,1; 39,9; 33,9; 32,7; 28,9; 27,7; 24,9; 23,4. **APCI**: calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 744,2565; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 744,2548.

4.11 Synthese der DNPD-Copolymere

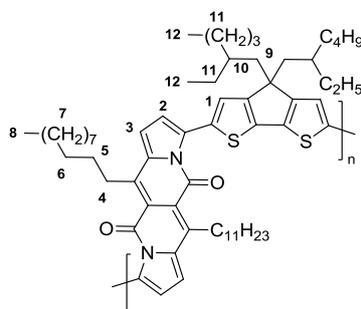
4.11.1 PDPND_U-T



PDPND_U-T wird gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 aus 3,9-Dibrom-6,12-diundecyl-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (250 mg, 356 μmol) und 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (236 mg, 356 μmol) in Chlorbenzol bei 145 °C hergestellt. Das Polymer wird in Form eines blauen Feststoffs in einer Ausbeute von 30 % (Chloroform-Fraktion: 67 mg, 105 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,57 – 7,47 (m, 2H, H₁); 6,99 – 6,92 (m, 2H, H₃); 6,90 – 6,83 (m, 2H, H₂); 3,34 (s, 4H, H₄); 1,82 (s, 4H, H₅); 1,61 (s, 4H, H₆); 1,54 – 1,22 (m, 28H, H₇); 0,97 – 0,86 (m, 6H, H₇). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 159,9; 143,0; 136,1; 135,6; 133,8; 129,1; 119,0; 116,3; 116,3; 32,1; 30,9; 30,7; 30,5; 29,9; 29,9; 29,7; 29,5; 22,8; 14,2. **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 706, 410, 303. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 700 nm) = 918. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -4,89; E_{LUMO} [eV] = -3,40; E_{g} [eV] = 1,49.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	4.000	4.500	1,12	6	67	30

4.11.2 PDPND_U-CPDT



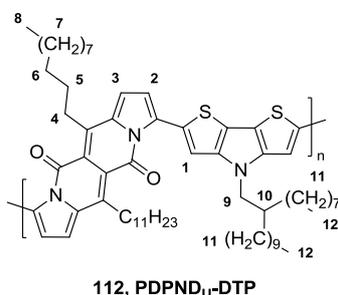
111, PDPND_U-CPDT

Die Herstellung von **PDPND_U-CPDT** erfolgt gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 ausgehend von 3,9-Dibrom-6,12-diundecyl-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (250 mg, 356 μmol) und 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (349 mg, 356 μmol) bei 145 °C in Chlorbenzol. Das Polymer wird als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 54 % (Hexan-Fraktion: 183 mg, 192 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,49 (s, 2H, H₁); 6,95 (s, 2H, H₃); 6,80 (s, 2H, H₂); 3,35 (s, 4H, H₄); 2,10 – 1,92 (m, 4H, H₉); 1,81 (s, 4H, H₅); 1,61 (s, 4H, H₆); 1,54 – 1,24 (m, 30H, H₇/H₁₀); 1,24 – 1,02 (m, 16H, H₁₁); 1,00 – 0,88 (m, 6H, H₈); 0,86 – 0,67 (m, 12H, H₁₂). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 159,9; 158,7; 142,2; 139,5;

135,7; 135,0; 124,5; 118,3; 117,9; 116,2; 116,0; 54,4; 44,0; 35,9; 34,7; 32,1; 31,1; 30,7; 30,5; 29,9; 29,9; 29,5; 29,1; 28,9; 27,8; 23,0; 22,8; 14,2; 10,9; 10,9; 10,9. **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 797, 378. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 700 nm) = 924. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -4,97; E_{LUMO} [eV] = -3,42; E_{g} [eV] = 1,55.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Hexan	10.200	15.400	1,51	11	183	54

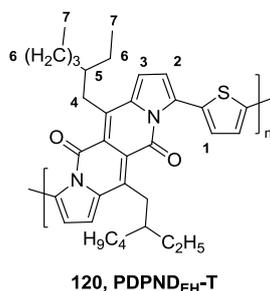
4.11.3 PDPND_U-DTP



PDPND_U-DTP wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 aus 3,9-Dibrom-6,12-diundecyl-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]-naphthyridin-5,11-dion (250 mg, 356 μmol) und 2,6-Bis(trimethylstannyl)-4-(2-octyldodecyl)-4*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (279 mg, 356 μmol) in Chlorbenzol bei 145 °C hergestellt. Anschließend wird das Polymer als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 28 % (Hexan-Fraktion: 99 mg, 100 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,60 (s, 2H, H₁); 7,04 – 6,74 (m, 4H, H₂/H₃); 4,12 (s, 2H, H₉); 3,34 (s, 4H, H₄); 2,16 (s, 1H, H₁₀); 1,84 (s, 4H, H₅); 1,68 – 1,56 (m, 4H, H₆); 1,54 – 1,11 (m, 60H, H₇/H₁₁); 0,99 – 0,81 (m, 12H, H₈/H₁₂). **¹³C{H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 52,3; 39,5; 32,4; 32,3; 32,1; 32,1; 30,6; 30,2; 30,1; 29,9; 29,9; 29,7; 29,5; 29,5; 26,9; 26,8; 22,8; 14,2.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 860, 370. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 750 nm) = 968. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -4,98; E_{LUMO} [eV] = -3,61; E_{g} [eV] = 1,37.

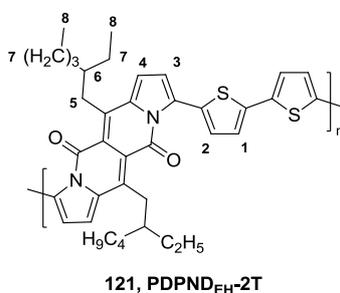
*Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind nur die ¹³C{H}-NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Hexan	7.100	12.700	1,78	7	99	28

4.11.4 PDPND_{EH-T}

Die Synthese von **PDPND_{EH-T}** erfolgt gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 aus 3,9-Dibrom-6,12-bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (250 mg, 404 μmol) und 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (268 mg, 404 μmol) bei 145 °C in Chlorbenzol. Das Polymer kann als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 39 % (Chloroform-Fraktion: 97 mg, 158 μmol) isoliert werden. ¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,50 (s, 2H, H₁); 6,97 – 6,81 (m, 4H, H₂/H₃); 3,46 – 3,25 (m, 4H, H₄); 1,99 – 1,88 (m, 2H, H₅); 1,54 – 1,21 (m, 16H, H₆); 1,02 – 0,81 (m, 12H, H₇). UV/Vis $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 739, 314. PL $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 650 nm) = 888. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,09; E_{LUMO} [eV] = -3,57; E_g [eV] = 1,52.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	6.000	9.700	1,61	11	97	39

4.11.5 PDPND_{EH-2T}

PDPND_{EH-2T} wird ausgehend von 3,9-Dibrom-6,12-bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (250 mg, 404 μmol) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (199 mg, 404 μmol) gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 in

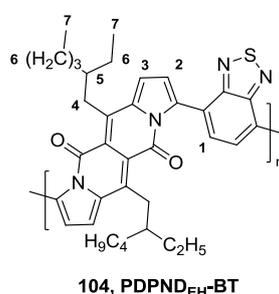
Chlorbenzol bei 145 °C synthetisiert. Das Polymer wird als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 4 % (Chloroform-Fraktion: 9 mg, 16 µmol) erhalten.* **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 682, 368.

PL $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 600 nm) = 796. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,03; E_{LUMO} [eV] = -3,44; E_g [eV] = 1,59.

*NMR-Spektren konnten aufgrund zu geringer Substanzmenge nicht aufgenommen werden

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	3.000	3.700	1,23	5	9	4

4.11.6 PDPND_{EH}-BT⁵⁴

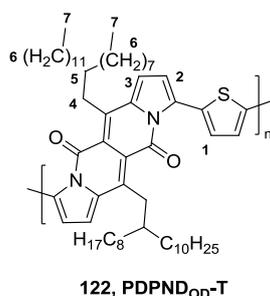


In einem Mikrowellengefäß werden 3,9-Dibrom-6,12-bis(2-ethylhexyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (250 mg, 404 µmol), 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (157 mg, 404 µmol), Kaliumcarbonat (532 mg, 3,84 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (12 mg, 10 µmol) unter Schutzgasatmosphäre in einer Mischung aus Toluol (9 mL) und entgastem Wasser (3 mL) gelöst. Nach Zugabe einiger Tropfen Aliquat 336[®] wird die Lösung 72 Stunden bei 90 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu 4.4.1 und liefert das Polymer in Form eines violetten Feststoffs in einer Ausbeute von 22 % (Chloroform-Fraktion: 53 mg, 89 µmol). **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,80 – 7,61 (m, 2H, H₁); 7,09 – 6,79 (m, 4H, H₂/H₃); 3,18 (s, 4H, H₄); 1,80 (s, 2H, H₅); 1,43 – 1,07 (m, 16H, H₆); 0,95 – 0,70 (m, 12H, H₇). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 160,1; 153,8; 143,3; 137,1; 135,3; 127,9; 126,9; 125,1; 119,8; 117,8; 41,2; 33,7; 29,3; 27,1; 23,2; 23,1; 14,2; 11,5. **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 595. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 600 nm) = 715. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,51; E_{LUMO} [eV] = -3,67; E_g [eV] = 1,84.

4. Experimenteller Teil

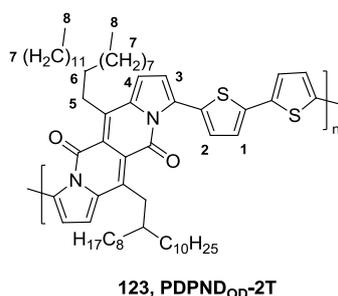
Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	4.200	6.200	1,48	7	53	22

4.11.7 PDPND_{OD}-T



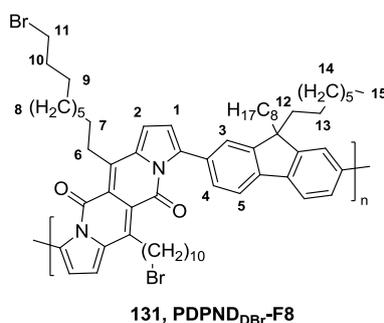
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 wird **PDPND_{OD}-T** ausgehend von 3,9-Dibrom-6,12-bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (300 mg, 314 μ mol) und 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (208 mg, 314 μ mol) bei 145 °C in Chlorbenzol hergestellt. Das Polymer wird in Form eines blauen Feststoffs in einer Ausbeute von 19 % (Chloroform-Fraktion: 54 mg, 60 μ mol) isoliert. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,51 (s, 2H, H₁); 6,94 (s, 2H, H₃); 6,84 (s, 2H, H₂); 3,37 (s, 4H, H₄); 2,02 (s, 2H, H₅); 1,52 – 1,17 (m, 72H, H₆); 0,92 – 0,82 (m, 12H, H₇). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 160,3; 142,4; 136,8; 135,6; 133,9; 129,1; 118,7; 117,2; 117,1; 39,9; 35,7; 34,7; 32,1; 32,1; 30,3; 29,9; 29,9; 29,8; 29,8; 29,5; 29,5; 27,2; 22,8; 22,8; 14,2. **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 746. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 700 nm) = 920. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,17; E_{LUMO} [eV] = -3,70; E_g [eV] = 1,47.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	15.600	19.900	1,27	18	54	19

4.11.8 PDPND_{OD}-2T

Die Synthese von **PDPND_{OD}-2T** erfolgt in Analogie zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.6.1 ausgehend von 3,9-Dibrom-6,12-bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (300 mg, 314 μmol) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (155 mg, 314 μmol) bei 145 °C in Chlorbenzol. Das Polymer wird in Form eines blauen Feststoffs in einer Ausbeute von 21 % (Chloroform-Fraktion: 101 mg, 102 μmol) isoliert. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,46 (s, 2H, H₂); 7,23 – 7,16 (m, 2H, H₁); 6,93 (s, 2H, H₄); 6,79 (s, 2H, H₃); 3,36 (s, 4H, H₅); 2,00 (s, 2H, H₆); 1,53 – 1,07 (m, 72H, H₇); 0,96 – 0,74 (m, 12H, H₈). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 160,3; 142,5; 138,9; 136,7; 133,6; 129,9; 129,3; 124,1; 120,9; 118,7; 39,9; 38,9; 34,7; 33,4; 32,1; 32,1; 31,5; 30,3; 29,9; 29,9; 29,8; 29,8; 29,5; 28,3; 27,2; 25,8; 22,8; 21,1; 14,2. **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 695. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 660 nm) = 815. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,19; E_{LUMO} [eV] = -3,68; E_g [eV] = 1,51.

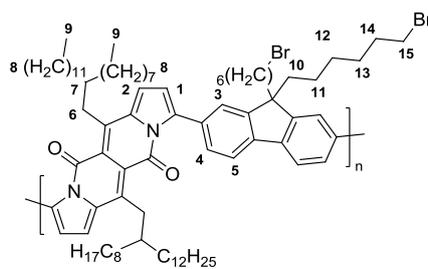
Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	8.000	11.000	1,36	8	101	33

4.11.9 PDPND_{DBr}-F8

PDPND_{DBr}-F8 wird analog zu 4.11.6 aus 3,9-Dibrom-6,12-bis(10-bromdecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (400 mg, 481 μmol) und 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren (246 mg, 481 μmol) in einer Mischung aus Toluol (15 mL) und entgastem Wasser (5 mL) bei 80 °C synthetisiert. Das resultierende Polymer wird in Form eines violetten Feststoffs in einer Ausbeute von 47 % (Chloroform-Fraktion: 246 mg, 225 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,75 (s, 2H, H₄); 7,53 (s, 4H, H₃/H₅); 6,93 (s, 2H, H₂); 6,63 (s, 2H, H₁); 3,44 – 3,20 (m, 8H, H₆/H₁₁); 2,04 (s, 4H, H₁₂); 1,94 – 1,65 (m, 8H, H₇/H₁₀); 1,58 – 0,68 (m, 54H, H₈₋₉/H₁₂₋₁₅). **¹³C{H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 160,0; 150,9; 143,2; 141,4; 140,8; 135,8; 132,1; 127,8; 124,1; 119,1; 118,5; 116,4; 115,8; 55,5; 40,3; 34,1; 33,1; 32,0; 31,0; 30,5; 30,3; 29,8; 29,7; 29,5; 29,5; 28,9; 28,4; 27,2; 25,2; 24,3; 22,8; 14,2. **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = 590. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 560 nm) = 664. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,58; E_{LUMO} [eV] = -3,45; E_g [eV] = 2,13.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	23.900	45.500	1,90	22	246	47

4.11.10 PDPND_{OD}-F6_{Br}

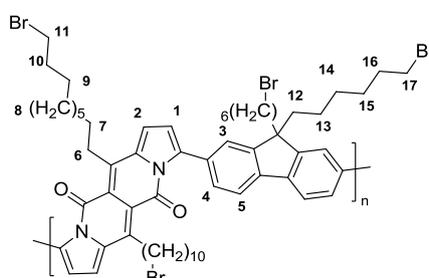
132, PDPND_{OD}-F6_{Br}

Die Synthese von **PDPND_{OD}-F6_{Br}** wird gemäß der Synthesevorschrift 4.11.6 ausgehend von 3,9-Dibrom-6,12-bis(2-octyldodecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (250 mg, 262 μmol) und 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (195 mg, 262 μmol) durchgeführt. Das Polymer wird als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 22 % (Chloroform-Fraktion: 75 mg, 57 μmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,73 (s, 2H, H₄); 7,58 – 7,43 (m, 4H, H₃/H₅); 6,92 (s, 2H, H₂); 6,61 (s, 2H, H₁); 3,49 – 3,32 (m, 4H, H₆); 3,32 – 3,19 (m, 4H, H₁₅); 2,16 – 1,89 (m, 6H, H₇/H₁₀); 1,77 – 1,64 (m, 4H, H₁₄); 1,51 – 1,06 (m, 80H, H₈/H₁₂₋₁₃); 1,01 – 0,74 (m, 16H,

H₉/H₁₁). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 160,5; 150,4; 142,5; 140,9; 136,3; 132,2; 128,3; 123,7; 119,1; 118,4; 117,7; 116,5; 59,2; 55,5; 50,9; 40,5; 40,2; 35,1; 34,7; 33,9; 33,0; 32,1; 32,1; 30,3; 29,9; 29,9; 29,8; 29,5; 29,4; 28,1; 27,4; 25,2; 24,1; 22,8; 22,8; 18,7; 14,2. UV/Vis λ_{max.Abs.} [nm] = 591. PL λ_{max.Em.} [nm] (λ_{exc.} = 560 nm) = 662. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,73; E_{LUMO} [eV] = -3,59; E_g [eV] = 2,14.

Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	P _n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	20.000	83.900	4,20	15	75	22

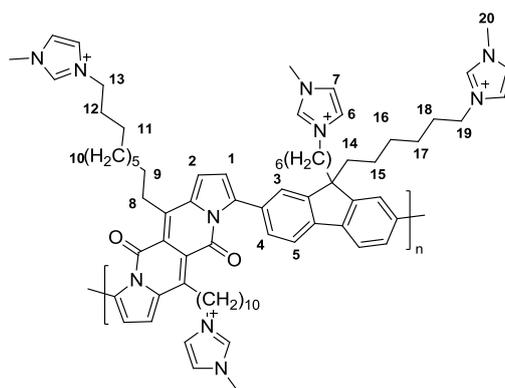
4.11.11 PDPND_{DBr}-F6_{Br}



133, PDPND_{DBr}-F6_{Br}

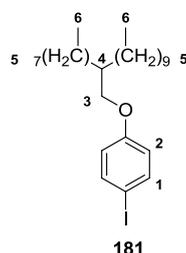
Die Herstellung von PDPND_{DBr}-F6_{Br} erfolgt in Analogie zur Synthese von 4.11.6 aus 3,9-Dibrom-6,12-bis(10-bromdecyl)-dipyrrolo[1,2-*b*:10,20-*g*][2,6]naphthyridin-5,11-dion (400 mg, 481 μmol) und 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (358 mg, 481 μmol) in einer Mischung aus Toluol (15 mL) und entgastem Wasser (5 mL) bei 80 °C. Das Polymer wird in Form eines violetten Feststoffs in einer Ausbeute von 28 % (Chloroform-Fraktion: 158 mg, 132 μmol) isoliert. ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,86 – 7,72 (m, 2H, H₄); 7,56 (s, 4H, H₃/H₅); 6,97 (s, 2H, H₂); 6,68 (s, 2H, H₁); 3,46 – 3,37 (m, 4H, H₁₁); 3,36 – 3,22 (m, 8H, H₆/H₁₇); 2,09 (s, 4H, H₁₂), 1,93 – 1,67 (m, 8H, H₁₀/H₁₆); 1,61 – 1,26 (m, 32H, H₇₋₉/H₁₅); 1,26 – 1,09 (m, 4H, H₁₄); 1,07 – 0,90 (m, 4H, H₁₃). ¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 160,1; 150,4; 143,2; 141,2; 140,8; 135,9; 132,1; 127,9; 124,0; 119,3; 118,6; 116,4; 115,9; 55,4; 40,2; 34,2; 34,1; 33,1; 33,0; 31,0; 30,5; 30,4; 29,9; 29,7; 29,4; 28,9; 28,5; 28,1; 24,1. UV/Vis λ_{max.Abs.} [nm] = 591. PL λ_{max.Em.} [nm] (λ_{exc.} = 560 nm) = 662. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,65; E_{LUMO} [eV] = -3,57; E_g [eV] = 2,09.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	19.300	42.200	2,19	16	158	28

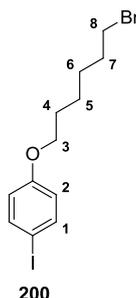
4.11.12 PDPND_{DI}-F6_I107, PDPND_I-F6_I

Zur polymeranalogen Umsetzung zum korrespondierenden Polyelektrolyten wird **PDPND_{DBr}-F6_{Br}** (50 mg, 46 μ mol (Wiederholungseinheit)) unter Schutzgasatmosphäre in THF (10 mL) gelöst. Anschließend wird 1-Methylimidazol (1 mL, 12,55 mmol) hinzugegeben und die Lösung über Nacht bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der aus der Lösung ausgefallene Polyelektrolyt abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend in wenig Methanol gelöst. Die Lösung wird in einen Dialyseschlauch (Molekulargewichtsgrenzwert: 3,5 kDa) überführt, 3 Tage gegen Methanol dialysiert und abschließend eingengt. Der Polyelektrolyt wird in Form eines violetten Feststoffs in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD) δ [ppm] = 7,97–7,39 (m, 14H, H₃₋₇); 7,15 (s, 2H, H₂); 6,78 (s, 2H, H₁); 4,31 – 4,04 (m, 8H, H₁₃/H₁₉); 4,01 – 3,84 (m, 12H, H₂₀); 3,34 (s, 4H, H₈); 2,16 (s, 4H, H₁₄); 1,92 (s, 4H, H₁₂); 1,74 (s, 8H, H₁₈/H₉); 1,61 – 1,05 (m, 32H, H₁₀/H₁₁/H₁₆/H₁₇); 0,98 – 0,83 (m, 4H, H₁₅). **UV/Vis** $\lambda_{\max. \text{Abs.}}$ [nm] = 596. **PL** $\lambda_{\max. \text{Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 560 \text{ nm}$) = 674. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,48; E_{LUMO} [eV] = -3,46; E_g [eV] = 2,02.

4.12 Synthese der Leiterpolymer-Bausteine

4.12.1 4-((2-Octyldodecyl)oxy)iodbenzol (181)¹⁵⁵

In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden Triphenylphosphin (14,31 g, 54,5 mmol), 4-Iodphenol (10,0 g, 45,5 mmol) und 2-Octyldodecanol (19,4 mL, 54,5 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in THF (140 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird langsam Azodicarbonsäurediisopropylester (DIAD, 10,7 mL, 54,5 mmol) hinzugegeben und die Lösung 15 Minuten in der Kälte gerührt. Daraufhin wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in Hexan aufgenommen und über eine Kurzsäule (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wird abschließend in Form eines farblosen Öls in einer Ausbeute von 89 % (20,2 g, 40,4 mmol) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,56 (d, ³J_{HH} = 9,0 Hz, 2H, H₁); 6,70 (d, ³J_{HH} = 9,0 Hz, 2H, H₂); 3,81 (d, ³J_{HH} = 5,7 Hz, 2H, H₃); 1,83 – 1,71 (m, 1H, H₄); 1,50 – 1,23 (m, 32H, H₅), 0,91 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 6H, H₆). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 159,3; 138,1; 117,0; 82,3; 71,1; 37,9; 31,9; 31,9; 31,3; 29,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 26,8; 22,7; 22,7; 14,1. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 500,2510; gefunden m/z [M+H⁺] 500,2518.

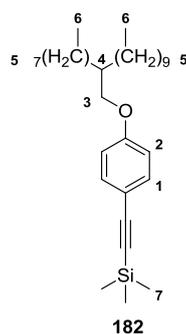
4.12.2 4-((6-Bromhexyl)oxy)iodbenzol (200)¹⁷⁶

4-Iodphenol (11,0 g, 50 mmol), Kaliumcarbonat (15,2 mmol, 110 mmol) und 1,6-Dibromhexan (30,3 mL, 200 mmol) werden in einem Zweihalskolben unter Schutzgasatmosphäre in Aceton (250 mL) gelöst und über Nacht bei 70 °C unter Rückfluss erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf Wasser gegeben, mit MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 1 M, wässriger NaOH-Lösung und Wasser gewaschen. Im Anschluss wird die Lösung über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan). Das Produkt wird in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 81 % (15,5 g, 40,4 mmol) isoliert. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm]= 7,57 (d, ³J_{HH} = 9,0 Hz, 2H, H₁); 6,70 (d, ³J_{HH} = 9,0 Hz, 2H, H₂); 3,95 (t, ³J_{HH} = 6,4 Hz, 2H, H₃); 3,45 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 2H, H₈); 1,95 – 1,88 (m, 2H, H₄); 1,86 – 1,78 (m, 2H, H₇); 1,58 – 1,48 (m, 4H, H₅/H₆). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 158,9; 138,2; 116,9; 82,5; 67,8; 33,7; 32,6; 28,9; 27,9; 25,2. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 381,9424; gefunden m/z [M+H⁺] 281,9411.

4.12.3 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 1-(4-(Alkoxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin-Derivaten¹⁴⁴

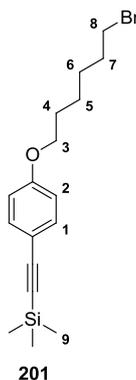
In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden Tetrabutylammoniumbromid (0,03 Äq.), Kupfer(I)iodid (0,05 Äq.), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (0,01 Äq.) und das jeweilige 4-Alkoxyiodbenzol (1 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in einer 1:1 Mischung aus Toluol und Diisopropylamin (0,5 M) gelöst. Im Folgenden wird über einen Zeitraum von 10 Minuten Trimethylsilylacetylen (1,05 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung erwärmt sich und wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit Hexan verdünnt, mit 2 M, wässriger HCl-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt über eine Kurzsäule (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) aufgereinigt.

4.12.4 1-(4-(2-Octyldodecyloxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (182)



Die Synthese erfolgt ausgehend von 4-((2-Octyldodecyl)oxy)iodbenzol (7,2 g, 9,04 mmol) gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.12.3 und liefert das Produkt in Form eines gelben Öls in einer Ausbeute von 94 % (17,95 g, 38,10 mmol). **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,41 (d, ³J_{HH} = 8,8 Hz, 2H, H₁); 6,83 (d, ³J_{HH} = 8,8 Hz, 2H, H₂); 3,84 (d, ³J_{HH} = 5,7 Hz, 2H, H₃); 1,84 – 1,74 (m, 1H, H₄); 1,51 – 1,21 (m, 32H, H₅); 0,91 (t, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 6H, H₆), 0,26 (s, 9H, H₇). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 159,6; 133,4; 115,2; 114,4; 105,4; 92,2; 71,0; 37,9; 31,9; 31,9; 31,3; 29,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 26,8; 22,7; 14,1; 0,1. **FD(MS)**: calc. für m/z [M⁺] 470,3943; gefunden m/z [M⁺] 470,3819.

4.12.5 1-(4-(6-Bromhexyloxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (201)



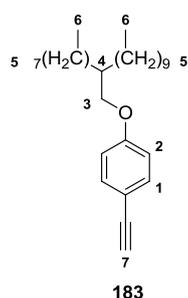
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.12.3 wird 4-((6-Bromhexyl)oxy)iodbenzol (21,4 g, 55,9 mmol) zum korrespondierenden Produkt umgesetzt, das in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 92 % (18,1 g, 51,2 mmol) isoliert wird. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,42 (d, ³J_{HH} = 8,9 Hz, 2H, H₁); 6,83 (d, ³J_{HH} = 8,9 Hz, 2H, H₂); 3,98 (t, ³J_{HH} = 6,4 Hz, 2H, H₃); 3,45 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 2H, H₈); 1,98 – 1,88 (m, 2H, H₄); 1,87 – 1,76 (m, 2H, H₇); 1,61 – 1,49 (m, 4H, H₅/H₆); 0,27 (s, ³J_{HH} = 5,7 Hz, 9H, H₉). **¹³C{¹H}-NMR**

(151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 159,2; 133,4; 115,1; 114,3; 105,3; 92,3; 67,7; 33,7; 32,6; 28,9; 27,9; 25,3; 0,1. **FD(MS)**: calc. für m/z [M⁺] 352,0858; gefunden m/z [M⁺] 352,0766.

4.12.6 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 4-(Alkoxy)ethinylbenzolen¹⁴⁴

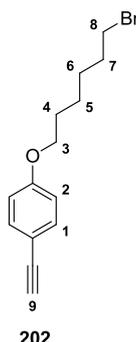
In einem Einhalskolben wird das jeweilige 1-(4-(Alkoxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (1 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in einer 3:2 Mischung aus THF und Methanol (0,75 M) gelöst. Im Anschluss wird 40 %ige, wässrige KOH-Lösung (0,1 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wird die Reaktionslösung mit Hexan verdünnt, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, *in vacuo* konzentriert und über eine Kurzsäule aufgereinigt.

4.12.7 4-(2-Octyldodecoxy)ethinylbenzol (183)



Die Reaktion wird in Analogie zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.12.6 ausgehend von 1-(4-(2-Octyldodecoxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (17,95 g, 38,10 mmol) durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) wird das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 95 % (14,4 g, 36,10 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,44 (d, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 2H, H₁); 6,86 (d, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 2H, H₂); 3,86 (d, ³J_{HH} = 3,7 Hz, 2H, H₃); 3,01 (s, 1H, H₇); 1,80 (s, 1H, H₄); 1,52 – 1,12 (m, 32H, H₅); 0,91 (s, 6H, H₆). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 159,8; 133,5; 114,5; 113,8; 83,8; 75,6; 71,1; 37,9; 31,9; 31,9; 31,4; 29,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 26,8; 22,7; 14,1. **FD(MS)**: calc. für m/z [M⁺] 398,3548; gefunden m/z [M⁺] 398,3584.

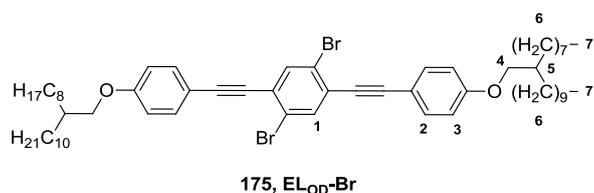
4.12.8 4-(6-Bromhexyloxy)ethinylbenzol (202)



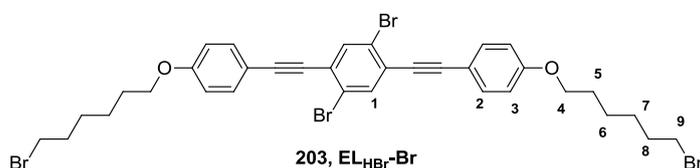
Die Synthese erfolgt ausgehend von 1-(4-(6-Bromhexyloxy)phenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (18,10 g, 51,20 mmol) gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.12.6. Das Produkt kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 1:1) in Form eines gelbes Öl in einer Ausbeute von 84 % (12,10 g, 41,10 mmol) erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, 2H, H_1); 6,86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, 2H, H_2); 3,99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 2H, H_3); 3,45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 2H, H_8); 3,02 (s, 1H, H_9); 1,98 – 1,87 (m, 2H, H_4); 1,87 – 1,80 (m, 2H, H_7); 1,60 – 1,47 (m, 4H, H_5/H_6). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 159,4; 133,6; 114,5; 114,0; 83,7; 75,7; 67,8; 33,7; 32,7; 28,9; 27,9; 25,3. **APCI**: calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 281,0536; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 281,0533.

4.12.9 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(alkoxy)ethinyl)benzolen¹⁴⁴

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden Tetrabutylammoniumbromid (0,06 Äq.), Kupfer(Diodid) (0,1 Äq.), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (0,2 Äq.) und 1,4-Dibrom-2,5-diiodbenzol (1 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in einer 3:3:2 Mischung aus Toluol, Diisopropylamin und THF (0,2 M) gelöst. Daraufhin wird das jeweilige 4-(Alkoxy)ethinylbenzol (2,1 Äq.) in THF (1,3 M) gelöst und langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung erwärmt sich und wird 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit 2 M, wässriger HCl-Lösung, Wasser, 5 %iger, wässriger Ammoniaklösung, Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird die Lösung über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

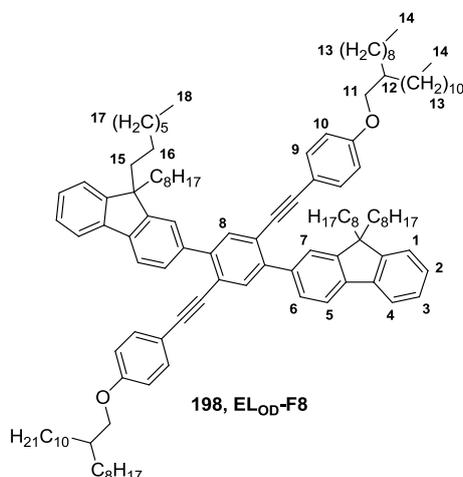
4.12.10 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(2-octyldodecyloxy)phenylethynyl)benzol (EL_{OD}-Br)

Das Produkt wird ausgehend von 4-(2-Octyldodecyloxy)ethynylbenzol (3,43 g, 8,61 mmol) in Analogie zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.12.9 hergestellt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Toluol 97:3) in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 89 % (3,75 g, 3,64 mmol) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,76 (s, 2H, H₁); 7,52 (d, ³J_{HH} = 8,9 Hz, 4H, H₂); 6,91 (d, ³J_{HH} = 8,9 Hz, 4H, H₃); 3,88 (d, ³J_{HH} = 5,7 Hz, 4H, H₄); 1,87 – 1,73 (m, 2H, H₅); 1,53 – 1,23 (m, 64H, H₆); 0,91 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, H₇). ¹³C{H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 160,2; 135,7; 133,3; 126,4; 123,5; 114,7; 114,1; 97,0; 85,8; 71,1; 37,9; 31,9; 31,9; 31,4; 30,0; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 26,8; 22,7; 22,7; 14,1. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 1029,5520; gefunden m/z [M+H⁺] 1029,5526.

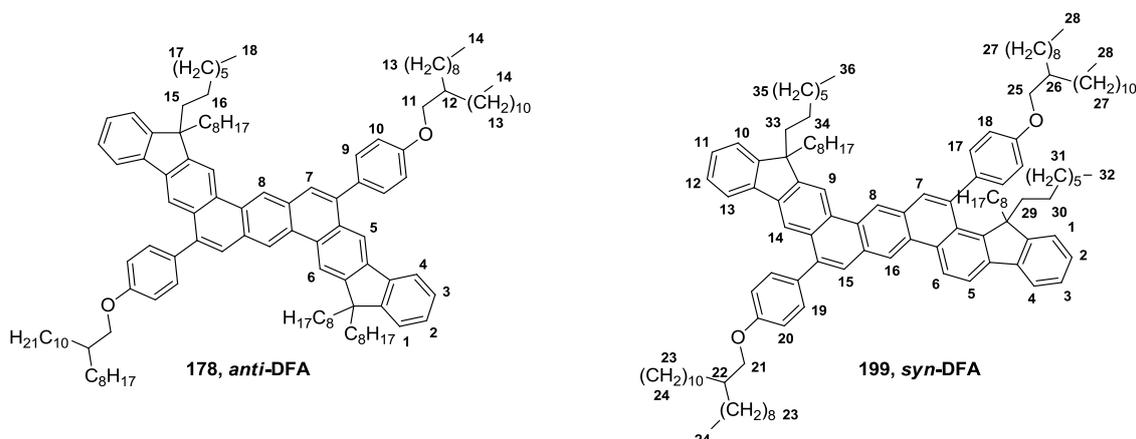
4.12.11 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(6-bromhexyloxy)phenylethynyl)benzol (EL_{HB}-Br)

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.10.9 wird die Synthese ausgehend von 4-(6-Bromohexyloxy)ethynylbenzol (3,27 g, 11,63 mmol) durchgeführt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 9:1) und das Produkt in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 41 % (1,8 g, 2,2 mmol) isoliert. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,77 (s, 2H, H₁); 7,53 (d, ³J_{HH} = 8,9 Hz, 4H, H₂); 6,91 (d, ³J_{HH} = 8,9 Hz, 4H, H₃); 4,02 (t, ³J_{HH} = 6,4 Hz, 4H, H₄); 3,46 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 4H, H₉); 1,97 – 1,89 (m, 4H, H₅); 1,89 – 1,81 (m, 4H, H₈); 1,59 – 1,51 (m, 8H, H₆/H₇). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 159,8; 135,7; 133,4; 126,4; 123,5; 114,7; 114,3; 96,9; 85,9; 67,9; 33,7; 32,7; 28,9; 27,9; 25,3. APCI: calc. für m/z [M+H⁺] 790,9365; gefunden m/z [M+H⁺] 790,9474.

4.13 Synthese der Modellverbindungen

4.13.1 EL_{OD}-2F8

In einem Mikrowellengefäß werden 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(2-octyldodecyloxy)phenylethynyl)benzol (0,5 g, 0,49 mmol), 2-(9,9-dioctyl-9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0,53 g, 1,02 mmol), Kaliumcarbonat (0,64 g, 4,62 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (56 mg, 50 µmol) unter Schutzgasatmosphäre in einer Mischung aus THF (15 mL) und Wasser (5 mL) gelöst und unter Lichtausschluss 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird die Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 8:2). Das Produkt wird in Form eines gelben Öls in einer Ausbeute von 39 % (0,31 g, 0,19 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,80 – 7,77 (m, 2H, H₇); 7,74 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H, H₅/H₈); 7,70 – 7,66 (m, 4H, H₄/H₆); 7,38 – 7,27 (m, 6H, H₁₋₃); 7,24 (d, ³J_{HH} = 8,7 Hz, 4H, H₉); 6,77 (d, ³J_{HH} = 8,8 Hz, 4H, H₁₀); 3,75 (d, ³J_{HH} = 5,7 Hz, 4H, H₁₁); 2,03 – 1,83 (m, 8H, H₁₅); 1,75 – 1,68 (m, 2H, H₁₂); 1,41 – 0,90 (m, 104H, H₁₃/H₁₇); 0,85 (t, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 12H, H₁₄); 0,80 – 0,62 (m, 20H, H₁₆/H₁₈). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 159,9; 151,5; 151,1; 142,8; 141,0; 140,7; 138,7; 133,2; 128,2; 126,9; 123,5; 121,9; 114,9; 99,8; 94,4; 88,3; 71,4; 55,3; 40,3; 38,1; 32,2; 32,2; 32,1; 31,6; 30,4; 30,3; 29,9; 29,9; 29,9; 29,9; 29,6; 29,6; 29,6; 27,1; 24,3; 23,0; 23,0; 22,9; 14,5; 14,5. **FD(MS)**: calc. für m/z [M⁺] 1647,3514; gefunden m/z [M⁺] 1647,3299.

4.13.2 *syn*-DFA/*anti*-DFA¹⁴⁴

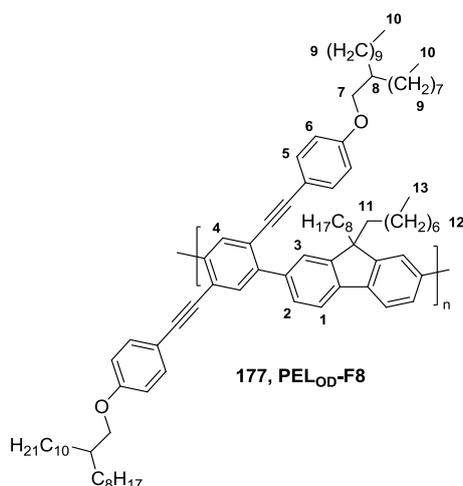
In einem Einhalskolben wird **EL_{OD}-2F8** (150 mg, 91 μ mol) unter Schutzgasatmosphäre in Dichlormethan (54 mL) gelöst. Nach Zugabe von TFA (3 mL, 11,7 mmol) wird die Lösung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Säure anschließend durch Zugabe von DIPA (6 mL) neutralisiert. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Wasser versetzt, mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 7:3) und die beiden Isomere des Produkts in nahezu quantitativer Ausbeute (143 mg, 87 μ mol, 95 %; *anti*: 95,8 mg, 58,3 μ mol, 67 %; *syn*: 47,2 mg, 28,7 μ mol, 33 %) in Form gelber Öle isoliert. *anti*: ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 9,23 (s, 2H, H₈); 8,85 (s, 2H, H₇); 8,30 (s, 2H, H₆); 7,98 (s, 2H, H₅); 7,77 – 7,72 (m, 2H, H₄); 7,65 (d, ³J_{HH} = 8,5 Hz, 4H, H₉); 7,42 (s, 2H, H₁); 7,39 – 7,30 (m, 4H, H₂/H₃); 7,15 (d, ³J_{HH} = 8,5 Hz, 4H, H₁₀); 4,01 (d, ³J_{HH} = 5,6 Hz, 4H, H₁₁); 2,29 – 2,07 (m, 8H, H₁₅); 1,95 – 1,82 (m, 2H, H₁₂); 1,62 – 1,00 (m, 112H, H₁₃/H₁₅/H₁₇); 0,96 – 0,81 (m, 12H, H₁₄); 0,76 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 12H, H₁₈). **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 1649,3621, gefunden m/z [M+H⁺] 1649,3443. *syn*: ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 9,30 (s, 1H, H₁₆); 9,24 (d, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 2H, H₇/H₈); 8,87 (s, 1H, H₉); 8,32 (s, 1H, H₁₄); 8,08 (d, ³J_{HH} = 7,4 Hz, 1H, H₆); 7,99 (d, ³J_{HH} = 6,5 Hz, 3H, H₄/H₅/H₁₅); 7,76 (dd, ³J_{HH} = 5,8 Hz, ⁴J_{HH} = 2,7 Hz, 1H, H₁₃); 7,65 (d, ³J_{HH} = 8,5 Hz, 4H, H₁₇/H₁₉); 7,49 – 7,30 (m, 6H, H₁₋₃/H₁₀₋₁₂); 7,15 (dd, ³J_{HH} = 14,9 Hz, ⁴J_{HH} = 8,6 Hz, 4H, H₁₈/H₂₀); 4,01 (t, ³J_{HH} = 6,1 Hz, 4H, H₂₁/H₂₅); 2,27 – 2,07 (m, 4H, H₃₃); 2,06 – 1,85 (m, 6H, H₂₂/H₂₆/H₂₉); 1,64 – 1,00 (m, 112H, H₂₃/H₂₇/H₃₀₋₃₁/H₃₄₋₃₅); 0,99 – 0,66 (m, 24H, H₂₄/H₂₈/H₃₂/H₃₆). **APCI**: calc. für m/z [M+H⁺] 1649,3621, gefunden m/z [M+H⁺] 1649,3961.

4.14 Synthese der Dibenzo[*a,h*]anthracen-basierten Leiterpolymere

4.14.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Precursorpolymere

In einem Mikrowellengefäß werden der dibromierte Diethinyl-Baustein (1 Äq.) das diborylierte Fluoren-Derivat (1 Äq.), Kaliumcarbonat (9,5 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,1 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden die Feststoffe in einer Mischung aus THF (15 mL) und Wasser (5 mL) gelöst und die Mischung 72 Stunden bei 80 °C gerührt. Daraufhin wird die Reaktionslösung zur Aufarbeitung mit Chloroform verdünnt und mit 2 M, wässriger HCl-Lösung, Wasser, gesättigter, wässriger NaCl-Lösung und gesättigter, wässriger EDTA-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Anschließend wird das Rohpolymer in wenig heißem Chloroform aufgenommen, in kaltem Methanol gefällt und über eine Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, Chloroform) aufgereinigt.

4.14.2 PEL_{OD}-F8

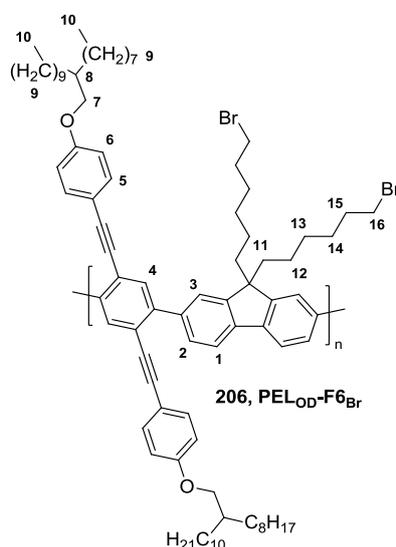


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.14.1 wird die Synthese von **PEL_{OD}-F8** ausgehend von 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(2-octyldodecyloxy)phenylethynyl)benzol (500 mg, 486 µmol) und 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren (312 mg, 486 µmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gelblichen Feststoffs in einer Ausbeute von 72 % (Chloroform-Fraktion: 450 mg, 349 µmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,92 – 7,67 (m, 8H, H₁₋₄); 7,35 – 7,24 (m, 4H, H₅); 6,88 – 6,73 (m, 4H, H₆); 3,88 – 3,76 (m, 4H, H₇); 2,06 (s, 4H, H₁₁); 1,77 (s, 2H, H₈); 1,48 – 0,76 (m, 106H, H₉₋₁₀/H₁₂₋₁₃). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 160,0; 151,7; 142,9; 140,6; 139,1; 134,4; 133,2; 128,4; 124,2; 122,2; 119,5; 115,5; 115,2; 99,9; 94,7; 88,5; 83,9; 71,9;

55,7; 40,3; 38,4; 32,1; 32,1; 31,9; 31,8; 30,3; 30,2; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,5; 29,4; 29,4; 29,3; 29,3; 27,1; 25,2; 24,4; 22,8; 22,8; 22,7; 14,2; 14,2; 14,2. **IR** ν [cm^{-1}] = 2920, 2852 (s, aliph. -C-H Streckschwingung); 2210 (w, -C \equiv C Streckschwingung). **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (368), 336. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 320 nm) = 414. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,67; E_{LUMO} [eV] = -2,28; E_g [eV] = 3,39.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	10.000	16.400	1,64	8	450	72

4.14.3 PEL_{OD}-F₆Br

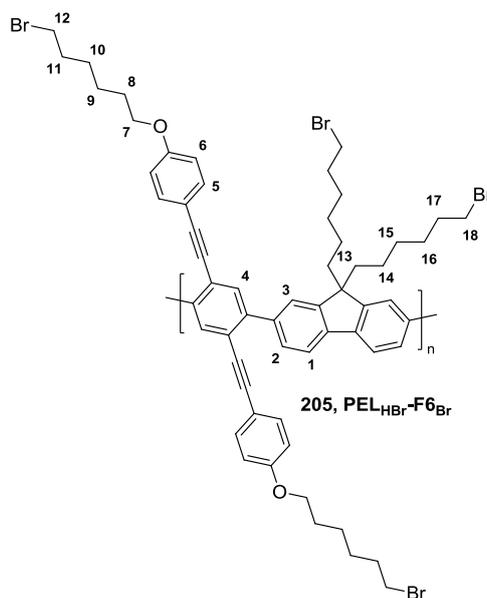


In Analogie zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.14.1 erfolgt die Synthese von **PEL_{OD}-F₆Br** auf Basis von 2,5-Dibrom-1,4-di(4-(2-octyldodecyloxy)phenylethynyl)benzol (500 mg, 486 μmol) und 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (362 mg, 486 μmol). Das Polymer wird in Form eines gelblichen Feststoffs in einer Ausbeute von 40 % (Chloroform-Fraktion: 270 mg, 194 μmol) isoliert. **¹H-NMR** (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,96 – 7,65 (m, 8H, H_{1-4}); 7,31 (s, 4H, H_5); 6,83 (s, 4H, H_6); 3,85 (s, 4H, H_7); 3,20 (s, 4H, H_{16}); 2,07 (s, 4H, H_{11}); 1,79 (s, 2H, H_8); 1,61 (s, 4H, H_{15}); 1,51 – 0,75 (m, 88H, $\text{H}_{9-10}/\text{H}_{12-14}$). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 160,2; 151,3; 140,7; 134,4; 133,2; 128,7; 124,1; 122,3; 120,6; 119,5; 115,5; 115,3; 98,9; 94,7; 88,5; 72,1; 55,6; 40,2; 38,4; 33,7; 32,9; 32,0; 31,8; 30,2; 29,8; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 29,3; 28,1; 27,1; 24,2; 22,7; 14,1. **IR** ν [cm^{-1}] = 2958, 2927, 2858 (s, aliph. -C-H Streckschwingung); 2218 (w, -C \equiv C Streckschwingung). **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (370),

338. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 320 \text{ nm}$) = 415. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,70; E_{LUMO} [eV] = -2,27; E_g [eV] = 3,43.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	21.500	58.900	2,73	16	270	40

4.14.4 $\text{PEL}_{\text{HBr}}\text{-F6}_{\text{Br}}$



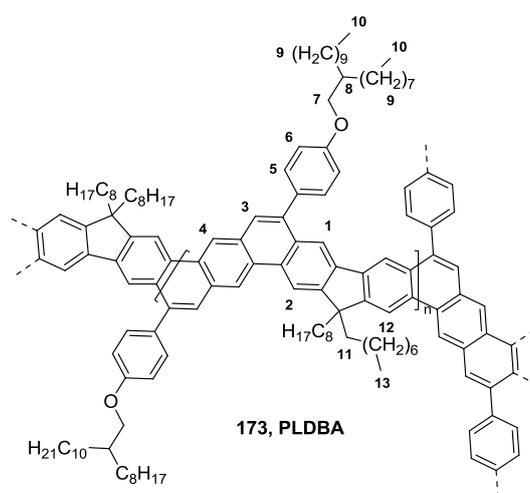
Die Synthese von $\text{PEL}_{\text{HBr}}\text{-F6}_{\text{Br}}$ wird gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.14.1, ausgehend von Dibrom-1,4-di(4-(6-bromhexyl)phenylethynyl)benzol (500 mg, 630 μmol) und 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (469 mg, 630 μmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gelblichen Feststoffs in einer Ausbeute von 30 % (Chloroform-Fraktion: 220 mg, 191 μmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,96 – 7,66 (m, 8H, H_{1-4}); 7,42 – 7,25 (m, 4H, H_5); 6,95 – 6,75 (m, 4H, H_6); 3,99 (s, 4H, H_7); 3,51 – 3,38 (m, 4H, H_{12}); 3,32 – 3,14 (m, 4H, H_{18}); 2,21 – 0,74 (m, 36H, $\text{H}_{8-11}/\text{H}_{13-17}$). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 159,7; 151,3; 142,9; 140,6; 139,1; 138,7; 134,4; 133,2; 128,6; 124,2; 122,2; 119,6; 115,6; 115,2; 114,9; 94,6; 88,5; 83,9; 68,4; 55,5; 40,2; 34,0; 33,9; 33,5; 33,0; 32,9; 30,9; 29,9; 29,3; 28,9; 28,2; 28,1; 25,6; 25,5; 25,2; 24,2. **IR** ν [cm^{-1}] = 2929, 2844 (s, aliph. -C-H Streckschwingung); 2212 (w, -C \equiv C Streckschwingung). **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (370), 335. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}} = 320 \text{ nm}$) = 412. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,79; E_{LUMO} [eV] = -2,39; E_g [eV] = 3,40.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	13.500	52.300	4,09	12	220	30

4.14.5 Allgemeine Synthesevorschrift für die polymeranaloge Verleiterung mittels elektrophiler Cyclisierung¹⁴⁴

In einem Mikrowellengefäß werden 50 mg des jeweiligen Precursorpolymers unter Schutzgasatmosphäre in Dichlormethan (18 mL) gelöst. Anschließend wird TFA (1,0 mL) hinzugegeben und die Lösung für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis die Reaktion durch Zugabe von DIPA (2 mL) abgebrochen wird. Die Lösung wird mit Chloroform verdünnt, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Polymer wird in wenig heißem Chloroform aufgenommen, in kaltem Methanol gefällt und im Hochvakuum getrocknet.

4.14.6 PLDBA

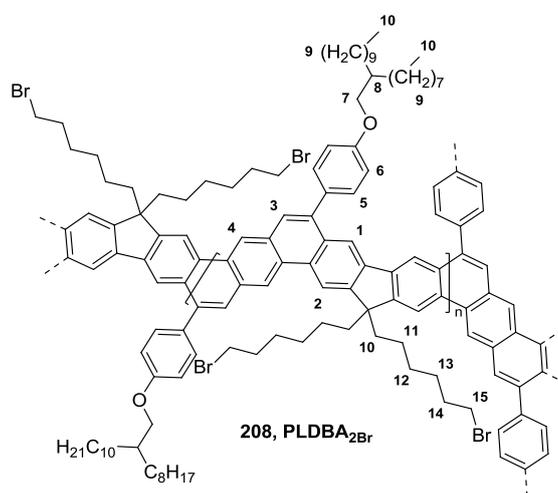


Der allgemeinen Synthesevorschrift 4.14.5 folgend wird die Synthese von **PLDBA** ausgehend von **PEL_{OD}-F8** durchgeführt. Das Leiterpolymer wird in Form eines gelben Feststoffs in einer nahezu quantitativen Ausbeute erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 9,27 (s, 2H, H₄); 9,03 – 8,82 (m, 2H, H₂); 8,43 (s, 2H, H₁); 8,10 – 7,92 (m, 2H, H₃); 7,84 – 7,56 (m, 4H, H₅); 7,33 – 7,09 (m, 4H, H₆); 4,09 (s, 4H, H₇); 2,64 – 1,81 (m, 6H, H₈/H₁₁); 1,77 – 0,52 (m, 106H, H₉₋₁₀/H₁₂₋₁₃). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 159,7; 150,6; 140,6; 139,5; 129,7; 127,9; 122,3; 118,3; 117,6; 115,2; 99,9; 72,2; 55,7; 55,3; 41,8; 38,6; 32,2; 32,1;

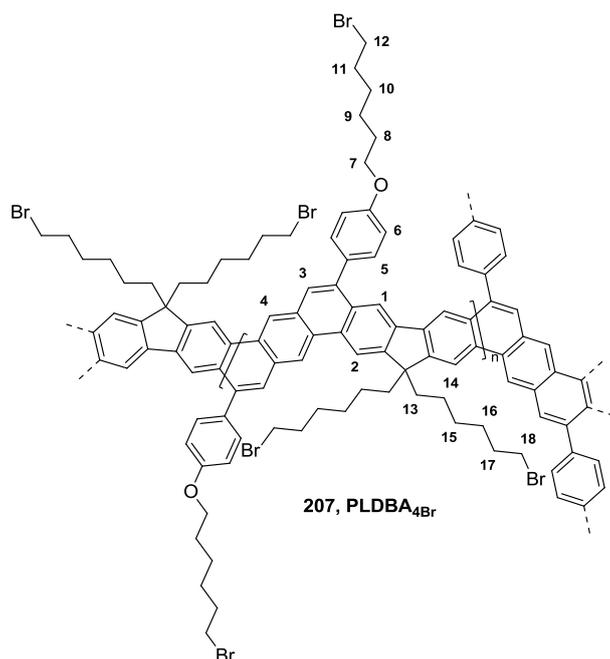
31,9; 31,9; 30,5; 30,4; 30,3; 30,0; 29,9; 29,9; 29,9; 29,8; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,4; 29,3; 27,3; 27,3; 24,6; 22,9; 22,7; 14,2; 14,1; 14,0. **IR** ν [cm^{-1}] = 2921, 2852 (s, aliph. -C-H Streckschwingung). **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (436), 419, 395. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 380 nm) = 441, (470), 507. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,64; E_{LUMO} [eV] = -2,58; E_g [eV] = 3,06.

Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	P_n	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
Chloroform	14.400	20.500	1,64	11	50	100

4.14.7 PLDBA_{2Br}



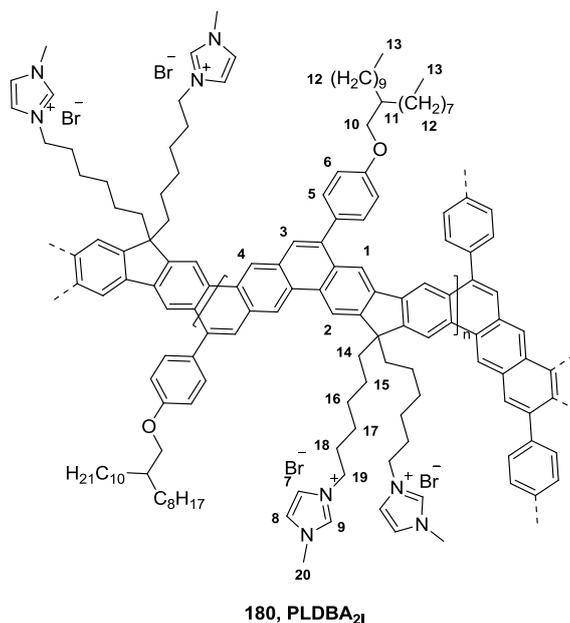
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.14.5 wird die Synthese von **PLDBA_{2Br}** ausgehend von **PELOD-F6_{Br}** durchgeführt und liefert das korrespondierende Leiterpolymer in Form eines gelben Feststoffs in einer nahezu quantitativen Ausbeute. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 9,28 (s, 2H, H₄); 8,95 (s, 2H, H₂); 8,45 (s, 2H, H₁); 8,03 (s, 2H, H₃); 7,83 – 7,57 (m, 4H, H₅); 7,16 (s, 4H, H₆); 4,09 (s, 4H, H₇); 3,21 (s, 4H, H₁₅); 2,50 – 1,90 (m, 6H, H₈/H₁₀); 1,77 – 1,09 (m, 80H, H₉/H₁₁₋₁₄); 1,06 – 0,74 (m, 12H, H₁₀). **IR** ν [cm^{-1}] = 2920, 2848 (s, aliph. -C-H Streckschwingung). **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (438), 420, 395. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 380 nm) = 441, (471), 504. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,70; E_{LUMO} [eV] = -2,64; E_g [eV] = 3,06.

4.14.8 PLDBA₄Br

Die Herstellung von **PLDBA₄Br** erfolgt analog zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.14.5 auf Basis von **PEL_{HBr}-F6_{Br}**. Das korrespondierende Leiterpolymer wird in Form eines gelben Feststoffs in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 9,28 (s, 2H, H₄); 8,94 (s, 2H, H₂); 8,44 – 8,28 (m, 2H, H₁); 8,03 (s, 2H, H₃); 7,91 – 7,51 (m, 4H, H₅); 7,15 (s, 4H, H₆); 4,20 (s, 4H, H₇); 3,60 – 3,40 (m, 4H, H₁₂); 3,34 – 3,14 (m, 4H, H₁₈); 2,52 – 0,64 (m, 36H, H₈₋₁₁/H₁₃₋₁₇). **IR** ν [cm⁻¹] = 2924, 2848 (s, aliph. -C-H Streckschwingung). **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (438), 420, 395. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 380 nm) = 441, (471), 504. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,70; E_{LUMO} [eV] = -2,62; E_g [eV] = 3,08.

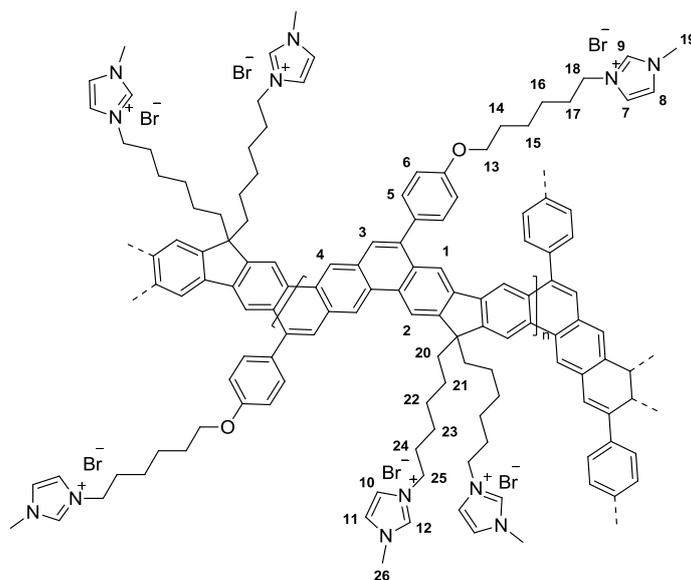
4.14.9 Allgemeine Synthesevorschrift zur polymeranalogen Umsetzung zu cLPEs

In einem Mikrowellengefäß werden 50 mg des jeweiligen Leiterpolymers unter Schutzgasatmosphäre in THF (10 mL) gelöst. Nach Zugabe von 1-Methyl-1*H*-imidazol (1 mL) wird die Lösung über Nacht bei 80 °C gerührt. Während dieser Zeit kann die Bildung des cLPEs durch Ausfallen eines Feststoffs aus der Lösung beobachtet werden. Zur Aufarbeitung wird der Feststoff abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend in Methanol (**PLDBA_{4I}**) bzw. einer 1:1 Mischung aus Chloroform und Methanol (**PLDBA_{2I}**) aufgenommen. Die Lösung wird in einen Dialyseschlauch gegeben (Molekulargewichtsgrenzwert: 3,5 kDa) und drei Tage gegen ein geeignetes Lösungsmittel dialysiert. Abschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

4.14.10 PLDBA₂₁

Die Synthese von **PLDBA₂₁** wird gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.14.9 ausgehend von **PLDBA_{2Br}** durchgeführt. Die Dialyse erfolgt gegen eine 1:1 Mischung aus Chloroform und Methanol und liefert den korrespondierenden Leiterpolyelektrolyten in Form eines gelben Feststoffs in einer nahezu quantitativen Ausbeute. **¹H-NMR** (600 MHz, MeOD/CDCl₃ 1:1)* δ [ppm] = 9,41 (s, 2H, H₄); 9,04 (s, 2H, H₂); 8,46 (s, 2H, H₁); 8,11 (s, 4H, H₃); 7,89 – 7,60 (m, 4H, H₅); 7,45 – 6,99 (m, 8H, H₆₋₈); 4,17 (s, 4H, H₁₀); 4,11 – 3,91 (m, 6H, H₂₀); 3,89 – 3,66 (m, 4H, H₁₉); 2,09 – 1,85 (m, 2H, H₁₁); 1,87 – 0,54 (m, 96H, H₁₂₋₁₃/H₁₄₋₁₈). **IR** ν [cm⁻¹] = 3367, 3048 (sbr, arom. -C-H Streckschwingung (Imidazolium)); 2923, 2853 (s, aliph. -C-H Streckschwingung). **UV/Vis** λ_{max.Abs.} [nm] = (438), 420, 395. **PL** λ_{max.Em.} [nm] (λ_{exc.} = 380 nm) = 441, (471), 504. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,70; E_{LUMO} [eV] = -2,66; E_g [eV] = 3,04.

*Das Signal des Protons 9 ist aufgrund der Bildung eines Arduengo-Carbens in Methanol nicht detektierbar.

4.14.11 PLDBA_{4f}179, PLDBA_{4f}

PLDBA_{4f} wird in Analogie zur allgemeinen Synthesevorschrift 4.10.22 aus **PLDBA_{4Br}** hergestellt. Die Dialyse wird gegen Methanol durchgeführt und liefert den korrespondierenden Leiterpolyelektrolyten in Form eines gelben Feststoffs in einer nahezu quantitativen Ausbeute. **¹H-NMR** (600 MHz, MeOD)* δ [ppm] = 9,57 (s, 2H, H₄); 9,24 (s, 2H, H₂); 8,45 – 7,97 (m, 4H, H₁/H₃); 7,83 – 7,49 (m, 8H, H₅/H₇/H₁₀); 7,48 – 7,17 (m, 8H, H₆/H₈/H₁₁); 4,01 (s, 12H, H₁₉/H₂₆); 3,83 – 3,68 (m, 8H, H₁₈/H₂₅); 2,68 – 0,61 (m, 40H, H₁₄₋₁₇/H₂₀₋₂₄). **IR** ν [cm⁻¹] = 3375, 3071 (sbr, arom. -C-H Streckschwingung (Imidazolium)); 2932, 2855 (s, aliph. -C-H Streckschwingung). **UV/Vis** $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] = (438), 420, 395. **PL** $\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 380 nm) = 442, (471), 504. **Energien/Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,50; E_{LUMO} [eV] = -2,47; E_g [eV] = 3,03.

*Die Signale der Protonen 9 und 12 sind aufgrund der Bildung eines Arduengo-Carbens in Methanol nicht detektierbar.

5 Anhang

5.1 Abkürzungsverzeichnis

5.1.1 Allgemein

A	Akzeptor
ADA	Akzeptor-Donor-Akzeptor
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
APCI	<i>atmospheric-pressure chemical ionization</i>
aq	<i>aqueous</i>
Äq.	Äquivalent/e
b	breit
bzw.	beziehungsweise
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
ca.	circa
calc.	<i>calculated</i>
D	Donor
DA	Donor-Akzeptor
DAD	Donor-Akzeptor-Donor
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett von Dublett
dt	Dublett von Triplett

dq	Dublett von Quartett
Em.	Emission
ESI	Elektrosprayionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
exc.	<i>excitation</i>
FD	Felddesorption
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Planksches Wirkumsquantum
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
+/-I-Effekt	positiver/negativer induktiver Effekt
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kap.	Kapitel
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
Lsm.	Lösungsmittel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
+/-M-Effekt	positiver/negativer mesomerer Effekt
M	Multiplett, medium
<i>m</i>	<i>meta</i>
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
max.	maximal/Maximum

MS	Massenspektroskopie
NIR	Nahinfrarot
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
norm.	normiert
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OFET	<i>organic field effect transistor</i>
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
opt.	<i>optical</i>
OPV	<i>organic photovoltaic devices</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
PCE	<i>power conversion efficiency</i>
PL	Photolumineszenz
RCM	<i>ring-closing olefin metathesis</i>
RT	Raumtemperatur
s	stark
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TOF	time of flight
UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich
vgl.	vergleiche
vs.	versus
w	<i>weak</i>
z.B.	zum Beispiel

5.1.2 Verbindungen

Alk	Alkyl
Ar	Aryl
BAI	<i>bay-annulated indigo</i>
BDT	Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen
BHT	Butylhydroxytoluol
BODIPY	4,4-Difluor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indacen
BPy	2,2'-Dipyridyl
BT	Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
cLPE	<i>conjugated ladder polyelectrolyte</i>
COD	1,5-Cyclooctadien
CPDT	Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen
CPE	<i>conjugated polyelectrolyte</i>
DBA	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.9]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFF	3,6-Diaryl-2,5-dihydrofuro[4,3- <i>c</i>]furan-1,4-dion
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DIPA	Diisopropylamin
DIPS	Diisopropylsuccinat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid

DPND	Dipyrrolo[1,2- <i>b</i> :10,20- <i>g</i>][2,6]naphthyridin-5,11-dion
DPP	2,5-Dihydropyrrolo[4,3- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion
DTP	4 <i>H</i> -Bisthieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol
EDPP	π - <i>expanded DPP</i>
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
F	Fluoren
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni(COD) ₂	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
PCC	Pyridiniumchlorochromat
Pd(dba) ₂	Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0)
PdCl ₂ (dppf)	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II)
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
PhLi	Phenyllithium
Pin	Pinakol
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-diisopropoxybiphenyl
T	Thiophen

2T	Bithiophen
TBAB	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBAHS	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhydrogensulfat
TFA	<i>trifluoroacetic acid</i>
TFAA	<i>trifluoroacetic anhydride</i>
TFSA	<i>trifluoromethanesulfonic acid</i>
THF	Tetrahydrofuran
TT	Thieno[3,2, <i>b</i>]thiophen

5.1.3 Einheiten

%	Prozent
°C	Grad Celsius
μmol	Micromol
Å	Ångström
a.u.	<i>arbitrary unit</i>
cm	Zentimeter
cm ⁻¹	Wellenzahl
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin

L	Liter
m	Meter
M	molar
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
Mol%	Molprozent
nm	Nanometer
ppm	<i>parts per million</i>

5.1.4 Formelzeichen

$E_g^{\text{opt.}}$	optische Bandlücke
E_{HOMO}	Energieniveau des HOMOs
E_{LUMO}	Energieniveau des LUMOs
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
PDI	Polydispersitätsindex
$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$	Stokes-Verschiebung in nm
λ	Wellenlänge
$\lambda_{\text{exc.}}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{\text{max. Abs./Em.}}$	(absolute) Absorptions-/Emissionsmaximum

5.2 Literaturverzeichnis

- 1 D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 26, 2549.
- 2 M. Grzybowski, D. T. Gryko, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3, 280.
- 3 A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chem. Belg.* **1988**, 97, 615.
- 4 C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahedron* **2002**, 46, 5547.
- 5 Pixabay, zu finden unter <https://pixabay.com/de/ferrari-rot-sportwagen-modellauto-790666>, zuletzt geprüft am 11.03.2019.
- 6 T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1075.
- 7 A. Tang, C. Zhan, J. Yao, E. Zhou, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1600013.
- 8 K. H. Hendriks, G. H. L. Heintges, V. S. Gevaerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8499.
- 9 K. H. Hendriks, W. Li, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 674.
- 10 K. H. Hendriks, W. Li, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12130.
- 11 Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, M. S. Soh, M. van Meurs, J. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2198.
- 12 S. Stas, S. Sergeev, Y. Geerts, *Tetrahedron* **2010**, 66, 1837.
- 13 S. Qu, H. Tian, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3039.
- 14 M. Más-Montoya, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1605779.
- 15 B. Sun, W. Hong, H. Aziz, Y. Li, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 938.
- 16 P. Sonar, T. R. B. Foong, S. P. Singh, Y. Li, A. Dodabalapur, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8383.
- 17 P. Sonar, S. P. Singh, E. L. Williams, Y. Li, M. S. Soh, A. Dodabalapur, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4425.
- 18 M. Rubin, M. Bargurie, S. Kosti, M. Kraftory, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2670.
- 19 F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 552.
- 20 J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 3111.
- 21 J. Mizuguchi, S. Homma, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 3104.

- 22 E. Ripaud, D. Demeter, T. Rousseau, E. Boucard-Cétol, M. Allain, R. Po, P. Leriche, J. Roncali, *Dyes and Pigments* **2012**, *95*, 126.
- 23 L. Li, L. Wang, H. Tang, D. Cao, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8352.
- 24 G. M. Fischer, A. P. Ehlers, A. Zumbusch, E. Daltrozzo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750.
- 25 G. M. Fischer, M. Isomäki-Kron Dahl, I. Göttker-Schnetmann, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4857.
- 26 G. M. Fischer, M. K. Klein, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *14*, 3421.
- 27 M. Grzybowski, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stoklosa, D. T. Gryko, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2670.
- 28 M. Grzybowski, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Chemistry* **2014**, *20*, 12493.
- 29 J.-H. Yum, T. W. Holcombe, Y. Kim, J. Yoon, K. Rakstys, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10727.
- 30 S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, H. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *114*, 1343.
- 31 A. B. Tamayo, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11545.
- 32 L. Wang, L. Yang, L. Li, D. Cao, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 6706.
- 33 A. B. Tamayo, M. Tantiwivat, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15543.
- 34 Q. Zhao, F. Li, C. Huang, *Chem. Soc. rev.* **2010**, *39*, 3007.
- 35 J. W. Jung, J. W. Jo, E. H. Jung, W. H. Jo, *Org. Elect.* **2016**, *31*, 149.
- 36 W. Li, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 78.
- 37 Q. Wang, J. J. van Franeker, B. J. Bruijners, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10532.
- 38 J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616.
- 39 W. Li, K. H. Hendriks, A. Furlan, W. S. C. Roelofs, S. C. J. Meskers, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1565.
- 40 L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen, Y. Yang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564.
- 41 Z. Chen, M. J. Lee, R. Shahid Ashraf, Y. Gu, S. Albert-Seifried, M. Meedom Nielsen, B. Schroeder, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 647.

- 42 H.-W. Lin, W.-Y. Lee, W.-C. Chen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2120.
- 43 M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556.
- 44 C. B. Nielsen, M. Turbiez, I. McCulloch, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1859.
- 45 H. Choi, S.-J. Ko, T. Kim, P.-O. Morin, B. Walker, B. H. Lee, M. Leclerc, J. Y. Kim, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3318.
- 46 J. S. Lee, S. K. Son, S. Song, H. Kim, D. R. Lee, K. Kim, M. J. Ko, D. H. Choi, B. Kim, J. H. Cho, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1316.
- 47 J.-S. Wu, S.-W. Cheng, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1113.
- 48 Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 2206.
- 49 Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.
- 50 U. Asawapirom, *Dissertation* **2003**.
- 51 X. Guo, F. S. Kim, M. J. Seger, S. A. Jenekhe, M. D. Watson, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1434.
- 52 F. C. Grozema, P. T. van Duijnen, Y. A. Berlin, M. A. Ratner, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7791.
- 53 U. Scherf, K. Müllen, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3546.
- 54 K.-J. Kass, M. Forster, U. Scherf, *Angew. Chem.* **2016**, *55*, 7816.
- 55 D.-J. Cai, P.-H. Lin, C.-Y. Liu, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *28*, 5448.
- 56 X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, Y. Hu, Y.-Y. Noh, K.-J. Baeg, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1405.
- 57 B. Wang, S.-W. Tsang, W. Zhang, Y. Tao, M. S. Wong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9471.
- 58 P. Innocenti, K.-M. J. Cheung, S. Solanki, C. Mas-Droux, F. Rowan, S. Yeoh, K. Boxall, M. Westlake, L. Pickard, T. Hardy, J. E. Baxter, G. W. Aherne, R. Bayliss, A. M. Fry, S. Hoelder, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 3228.
- 59 C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, L. Vignau, P. Audebert, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 9700.
- 60 S. Upadhyay, A. Chandra, R. M. Singh, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2008**, 152.
- 61 G. Zhang, K. Liu, Y. Li, M. Yang, *Polym. Int.* **2009**, *58*, 665.
- 62 J. A. Letizia, S. Cronin, R. P. Ortiz, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chemistry* **2010**, *16*, 1911.
- 63 G. Colonna, T. Pilati, F. Rusconi, G. Zecchi, *Dyes Pigm.* **2007**, *75*, 125.

- 64 A. R. Katritzky, K. Burgess, R. C. Patel, *Heterocycles* **1981**, *15*, 741.
- 65 D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- 66 J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*.
- 67 W. Li, K. H. Hendriks, A. Furlan, W. S. C. Roelofs, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18942.
- 68 S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465.
- 69 E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *68*, 1009.
- 70 E. E. Jelley, *Nature* **1937**, *69*, 632.
- 71 F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möllner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376.
- 72 J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- 73 P.-L. T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456.
- 74 U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- 75 U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1127.
- 76 L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 649.
- 77 D. Chandran, K.-S. Lee, *Macromol. Res.* **2013**, *21*, 272.
- 78 A. Riaño, P. Mayorga Burrezo, M. J. Mancheño, A. Timalsina, J. Smith, A. Facchetti, T. J. Marks, J. T. López Navarrete, J. L. Segura, J. Casado, R. Ponce Ortiz, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6376.
- 79 N. F. Phelan, M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 633.
- 80 S. Dähne, *Science* **1978**, *199*, 1163.
- 81 C. A. van Walree, V. E. M. Kaats-Richters, S. J. Veen, B. Wiczorek, J. H. van der Wiel, B. C. van der Wiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *7*, 3046.
- 82 H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947.
- 83 J. H. Perlstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 519.
- 84 W. Hutter, H.-K. Bodenseh, *J. Mol. Struct.* **1993**, *26*, 151.
- 85 G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1939**, *16*, 273.
- 86 M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 315.
- 87 F. Ullmann, R. Maag, *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 1693.
- 88 S. S. Labana and L. L. Labana, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 1.
- 89 E. D. Głowacki, G. Voss, L. Leonat, M. Irimia-Vladu, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 540.
- 90 J. Pina, J. S. Seixas de Melo, A. Eckert, U. Scherf, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6373.
- 91 H. Li, C. Gu, L. Jiang, L. Wei, W. Hu, H. Fu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2021.

- 92 B. He, W. T. Neo, T. L. Chen, L. M. Klivansky, H. Wang, T. Tan, S. J. Teat, J. Xu, Y. Liu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2797.
- 93 P. Sonar, H.-S. Tan, S. Sun, Y. M. Lam, A. Dodabalapur, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1983.
- 94 H. Mori, S. Nishinaga, R. Takahashi, Y. Nishihara, *Macromolecules* **2018**, *51*, 5473.
- 95 M. Grzybowski, I. Deperasińska, M. Chotkowski, M. Banasiewicz, A. Makarewicz, B. Kozankiewicz, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5108.
- 96 C. Song, D. W. Knight, M. A. Whatton, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9573.
- 97 B. Sadowski, H. Kita, M. Grzybowski, K. Kamada, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7254.
- 98 B. Sadowski, M. Loebnitz, D. R. Dombrowski, D. H. Friese, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11645.
- 99 Y. Tan, L. Chen, F. Wu, B. Huang, Z. Liao, Z. Yu, L. Hu, Y. Zhou, Y. Chen, *Macromolecules* **2018**, *51*, 8197.
- 100 C. Walling, A. L. Rieger, D. D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3129.
- 101 J. W. Rumer, S.-Y. Dai, M. Levick, L. Biniak, D. J. Procter, I. McCulloch, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1285.
- 102 X. Wang, C. Gao, K. Wang, X. Fan, H. Wang, X. Li, Z.-G. Zhang, Y. Li, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4975.
- 103 Q. Wu, S. Ren, M. Wang, X. Qiao, H. Li, X. Gao, X. Yang, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2277.
- 104 J. C. Sworen, J. A. Smith, J. M. Berg, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11238.
- 105 Z. B. Henson, Y. Zhang, T.-Q. Nguyen, J. H. Seo, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4163.
- 106 S. Lin, S. Liu, H. Zou, W. Zeng, L. Wang, R. Beuerman, D. Cao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3882.
- 107 H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4300.
- 108 B. Sadowski, S.-H. Su, T.-C. Lin, T. D. Lohrey, I. Deperasińska, P.-T. Chou, D. T. Gryko, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12306.
- 109 R. Giernoth, D. Bankmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *11*, 2881.
- 110 Y.-M. Chang, C.-Y. Leu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6446.
- 111 J. W. Jo, J. W. Jung, S. Bae, M. J. Ko, H. Kim, W. H. Jo, A. K.-Y. Jen, H. J. Son, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1500703.

- 112 A. Punzi, F. Nicoletta, G. Marzano, C. G. Fortuna, J. Dagar, T. M. Brown, G. M. Farinola, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *19*, 3233.
- 113 B. Song, H. Wei, Z. Wang, X. Zhang, M. Smet, W. Dehaen, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 416.
- 114 W. V. Metanomski, R. E. Bareiss, J. Kahovec, K. L. Loening, L. Shi, V. P. Shibaev, *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1561.
- 115 J. K. Stille, M. E. Freeburger, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1968**, *6*, 161.
- 116 J. K. Stille, E. L. Mainen, *Macromolecules* **1967**, *1*, 36.
- 117 A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282.
- 118 J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503.
- 119 U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853 - 1864.
- 120 R. L. van Deusen, *Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1966**, *4*, 211.
- 121 F. E. Arnold, R. L. van Deusen, *Macromolecules* **1969**, *2*, 497.
- 122 F. E. Arnold, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1970**, *8*, 2079.
- 123 F. E. Arnold, R. L. van Deusen, *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, *15*, 2035.
- 124 A.-D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature* **1994**, *368*, 831.
- 125 B. Schlicke, H. Schirmer, A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 544.
- 126 Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14101.
- 127 Z. Yuan, Y. Xiao, Y. Yang, T. Xiong, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1788.
- 128 S. A. Patil, U. Scherf, A. Kadashchuk, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 609.
- 129 Grimsdale A.C., Müllen K., *Adv. Pol. Sci.* **2006**, *199*, 1.
- 130 J. Jacob, S. Sax, M. Gaal, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9933.
- 131 P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146601.
- 132 P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, T. J. Savenije, S. Patil, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 430.
- 133 Grimsdale A.C., Müllen K., *Adv. Pol. Sci.* **2008**, *212*, 1.
- 134 J. Stampfl, W. Graupner, G. Leising, U. Scherf, *J. Lumin.* **1995**, *63*, 117.
- 135 S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1090.
- 136 J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 244.
- 137 C. Zenz, W. Graupner, S. Tasch, G. Leising, K. Müllen, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2566.

- 138 C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, V. Wittwer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 920.
- 139 M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, Y. Segawa, C. K. Luscombe, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4721.
- 140 K. Chmil, U. Scherf, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 208.
- 141 K. Chmil, U. Scherf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 217.
- 142 R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *6*, 315.
- 143 J. J. S. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723.
- 144 M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7895.
- 145 J. M. Toussaint, J. L. Brédas, *Synth. Met.* **1992**, *46*, 325.
- 146 M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4578.
- 147 J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1546.
- 148 X. Shen, Y. Wu, L. Bai, H. Zhao, X. Ba, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1285.
- 149 S. R. Bheemireddy, M. P. Hautzinger, T. Li, B. Lee, K. N. Plunkett, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5801.
- 150 J. Lee, H. Li, A. J. Kalin, T. Yuan, C. Wang, T. Olson, H. Li, L. Fang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13727.
- 151 J. Lee, B. B. Rajeeva, T. Yuan, Z.-H. Guo, Y.-H. Lin, M. Al-Hashimi, Y. Zheng, L. Fang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 881.
- 152 C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3793.
- 153 Y. Wu, J. Zhang, Z. Fei, Z. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7192.
- 154 Gross, Kevin, C., Seybold, Paul, G., *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *85*, 569.
- 155 M. S. Manhas, W. H. Hoffman, B. Lal, A. K. Bose, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, *5*, 461.
- 156 J. C. Lee, J. Y. Yuk, S. H. Cho, *Syn. Commun.* **1995**, *25*, 1367.
- 157 K. Sonogashira, Y. Tohida, N. Hagihara, *Tetrahedron* **1975**, *29*, 4467.
- 158 A. Godt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7471.
- 159 H. Hart, K. Harada, C. J. F. Du, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*.
- 160 A. Rudnick, K.-J. Kass, E. Preis, U. Scherf, H. Bässler, A. Köhler, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 174903.
- 161 A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533.
- 162 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*.

- 163 J. E. Baldwin, *J. C. S. Chem. Commun.* **1976**, 4, 734.
- 164 F. B. Mallory, K. E. Butler, A. C. Evans, Brondyke, Emilie, J., Mallory, Clelia, W., C. Yang, A. Ellenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2119.
- 165 K. F. Lang, H. Buffleb, J. Kalowy, *Angew. Chem.* **1964**, 97, 494.
- 166 Harvey R.G., *The Handbook of Environmental Chemistry (Anthropogenic Compounds)* **1998**, 40.
- 167 K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M. E. Light, P. Gawrys, R. J. Whitby, G. Wiosna-Salyga, B. Luszczynska, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 6206.
- 168 S. Leach, *Symposium - International Astronomical Union* **1989**, 155.
- 169 E.J.W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 374.
- 170 L. Romaner, G. Heimel, H. Wiesenhofer, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, J.-L. Brédas, E. Zojer, E. J. W. List, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4667.
- 171 J. C. Evans, R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* **1960**, 16, 918.
- 172 J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292.
- 173 J. Grimme, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2297.
- 174 J. Gierschner, J. Cornil, H.-J. Egelhaaf, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 173.
- 175 S. Baderschneider, U. Scherf, J. Köhler, R. Hildner, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 233.
- 176 P. Persigehl, R. Jordan, O. Nuyken, *Macromolecules* **2000**, 33, 6977.
- 177 J. Rissler, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 28, 92.
- 178 H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, 48, 379.
- 179 B. Classon, Z. Liu, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6126.
- 180 H. G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, *Macromol. Symp.* **2000**, 154, 139.
- 181 Q. Liu, W. Liu, B. Yao, H. Tian, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2007**, 40, 1851.
- 182 T. Goudreault, Z. He, Y. Guo, C.-L. Ho, H. Zhan, Q. Wang, K. Y.-F. Ho, K.-L. Wong, D. Fortin, B. Yao, Z. Xie, L. Wang, W.-M. Kwok, P. D. Harvey, W.-Y. Wong, *Macromolecules* **2010**, 43, 7936.
- 183 A. Carpita, R. Rossi, C. A. Veracini, *Tetrahedron* **1985**, 41, 1919.
- 184 J. Choi, K.-H. Kim, H. Yu, C. Lee, H. Kang, I. Song, Y. Kim, J. H. Oh, B. J. Kim, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 5230.

- 185 L. Biniek, C. L. Chochos, N. Leclerc, G. Hadziioannou, J. K. Kallitsis, R. Bechara, P. Lévêque, T. Heiser, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4946.
- 186 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.
- 187 J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012.
- 188 Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792.
- 189 C.-Y. Mei, L. Liang, F.-G. Zhao, J.-T. Wang, L.-F. Yu, Y.-X. Li, W.-S. Li, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7920.
- 190 C.-M. Chen, S. Sharma, Y.-L. Li, J.-J. Lee, S.-A. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 33.
- 191 G. Conboy, R. G. D. Taylor, N. J. Findlay, A. L. Kanibolotsky, A. R. Inigo, S. S. Ghosh, B. Ebenhoch, L. Krishnan Jagadamma, G. K. V. V. Thalluri, M. T. Sajjad, I. D. W. Samuel, P. J. Skabara, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 11927.
- 192 L. Hu, W. Qiao, J. Qi, X. Zhang, J. Han, C. Wang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 22494.
- 193 T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.

5.3 Publikationen

F. Trilling, O. Sachnik, U. Scherf

“ π -Expanded diketopyrrolopyrroles as acceptor building blocks for the formation of novel donor–acceptor copolymers” *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 627 (DOI: 10.1039/c8py01435c)

F. Trilling, M.-K. Ausländer, U. Scherf

“Ladder-Type Polymers and Ladder-Type Polyelectrolytes with On-Chain Dibenz[*a,h*]anthracene Chromophores” *Macromolecules*, **2019**, *52*, 3115 (DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00396)

5.4 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und das stets offene Ohr für Probleme, vor allem aber für die permanente Unterstützung, die Ermutigungen bei komplexen Fragestellungen und den Freiraum zur wissenschaftlichen Selbstentfaltung.

Des Weiteren danke ich *Prof. Dr. Michael W. Tausch* von der Bergischen Universität Wuppertal für die freundliche Übernahme des Koreferats sowie *Prof. Dr. Peter Bäuerle* von der Universität Ulm für die Anfertigung des Drittgutachtens.

Dr. Sybille Allard und *Dr. Michael Forster* danke ich für die fachliche und administrative Unterstützung bei Projekten, Konferenzen und Abschlussarbeiten.

Dr. Kim-Julia Kass und *Markus Mühlinghaus* danke ich für die vielen anregenden Diskussionen, die zahlreichen Tipps und Ideen, die Unterstützung bei der Erstellung der Publikationen und dem Korrekturlesen dieser Arbeit.

Anke Helfer danke ich für die hervorragende Betreuung in allen analytischen Fragestellungen und die Messung unzähliger Proben.

Bei *Sylwia Adamczyk* bedanke ich mich für die Messung der AC-2 Proben sowie für die Unterstützung bei der Projektarbeit.

Bei *Kerstin Müller* bedanke ich mich herzlich für all die organisatorische und persönliche Unterstützung.

Den von mir betreuten Bachelorstudenten *Michelle-Kathrin Ausländer*, *Till Jessewitsch* und *Oskar Sachnik* danke ich für die tolle Zeit und eine gute Zusammenarbeit.

Ein weiterer großer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Scherfs, im Besonderen *Tina Keller*, *Matthias Zink*, *Patrick Klein*, *Dario Wetterling* und *Christin Barron*, für die schöne gemeinsame Zeit und die vielen tollen Momente der vergangenen drei Jahre.

Abschließend danke ich von ganzem Herzen *meiner Frau Martina* und *meiner Familie* für ihre Unterstützung während der Promotion und des gesamten Studiums. Ohne Euch wäre das alles nicht möglich gewesen!