

Synthese und Charakterisierung neuartiger konjugierter Polyelektrolyte



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

Markus Mühlingshaus

geb. in Wuppertal, Deutschland

Wuppertal 2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20191202-110540-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20191202-110540-3>]

DOI: 10.25926/6zwv-7b83

[<https://doi.org/10.25926/6zwv-7b83>]

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2015 bis September 2019 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter der 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)*

Arbeit eingereicht am 14.10.2019

Abstract

Conjugated Polyelectrolytes (CPEs) play an important role in modern optoelectronics as they combine polar nature of their ionic side groups with the electrical properties from the conjugated polymer backbone. Therefore several applications in optoelectronic devices (e. g. in photovoltaics as charge extraction layers) have been reported and can vary due to their composition of backbone and ionic functionality.

In this thesis, the syntheses of novel conjugated polyelectrolytes (CPEs) are presented. Via post-polymerization modifications of neutral precursor polymers cationic, anionic and zwitterionic (with both, positive and negative charge, in one repeating unit) polyelectrolytes are easily accessible. Beside syntheses of polymers with different side groups the focus of this thesis is on the variation of the π -conjugated backbone.

At first, the synthesis of thiophene-based polyelectrolytes is described. So-called polymerized ionic liquids (PILs) with variable length of the alkyl-spacer between thiophene backbone and imidazolium side groups are presented. Additionally zwitterionic polythiophenes with a variety of different spacer lengths between positive and negative charge are introduced. This variation allows tuning of the dipole moment of the zwitterionic functionalities. Another variation of the effective dipole moment of the polyelectrolytes is achieved by reducing the content of charged side groups in either statistical or alternating thiophene-based CPEs.

Secondly, a new approach for the synthesis of electron-deficient benzotriazole-based polyelectrolytes is presented. In contrast to literature known polycondensation of ionic monomers, in this thesis post-polymerization modification of neutral polybenzotriazoles with solubilizing, branched alkyl-chains is described.

Finally, a series of novel donor-acceptor-polyelectrolytes is introduced. In this chapter, the focus is on the systematic modification of the π -conjugated backbone. By smart combination of the donor and acceptor building blocks a great tunability of the optical properties of the resulting copolymers can be achieved. Also the role of additional electron-rich thiophene units is discussed including the aspect of different donor-strength of the corresponding donor building blocks (CPDT, carbazole, fluorene).

Zusammenfassung

Konjugierte Polyelektrolyte (CPEs) spielen heutzutage eine große Rolle im Bereich der organischen Optoelektronik, was in der Kombination der polaren Natur der geladenen Seitengruppen mit den optischen und elektronischen Eigenschaften des π -konjugierten Polymerrückgrates begründet liegt. Diese Merkmale machen CPEs zu besonders interessanten Materialien für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen, wie beispielsweise als Ladungsextraktionsschichten in der organischen Photovoltaik. Entsprechend der gewählten Kombination aus konjugiertem Polymerrückgrat und ionischer Funktionalität sind maßgeschneiderte Anwendungsmöglichkeiten gegeben.

In dieser Arbeit wird die Synthese neuartiger konjugierter Polyelektrolyte diskutiert, wobei durch polymeranaloge Umsetzung von neutralen Vorläufer-Polymeren anionische, kationische und zwitterionische (mit sowohl positiver, als auch negativer Ladung innerhalb einer Wiederholungseinheit) Polyelektrolyte generiert werden können. Neben der Synthese von Polyelektrolyten mit verschiedenen ionischen Funktionalitäten steht vor allem die Variation des π -konjugierten Polymerrückgrates im Vordergrund.

Zuerst werden Thiophen-basierte CPEs vorgestellt, wobei zunächst die Synthese und Charakterisierung von sogenannten polymeren, ionischen Flüssigkeiten diskutiert wird. Dabei wird der Zusammenhang zwischen strukturellen Merkmalen, wie beispielsweise der Länge der Alkyl-Seitenkette, und der ionischen Leitfähigkeit untersucht. Weitergehend werden zwitterionische Polythiophene präsentiert, die eine unterschiedliche Anzahl an Methylengruppen zwischen positiver und negativer Ladung aufweisen. Dadurch kann das fixierte Dipolmoment der zwitterionischen CPEs gezielt variiert werden. Ein weiterer Ansatz, Einfluss auf das effektiv resultierende Dipolmoment zu nehmen, besteht in der Reduktion des Anteils ionischer Seitengruppen, weshalb statistische und alternierende Thiophen-basierte CPEs mit verringertem Anteil geladener Seitengruppen vorgestellt werden.

Im anschließenden Kapitel wird ein neuer Syntheseweg zu Darstellung elektronenarmer, Benzotriazol-basierter CPEs diskutiert. Im Gegensatz zu bekannten Methoden, durch Polykondensation ionischer Monomere schwer charakterisierbare Polymere herzustellen, wird in dieser Arbeit ein polymeranaloger Ansatz gewählt, was eine gute Charakterisierbarkeit der neutralen Vorläufer-Polymere erlaubt. Dazu wird die Synthese eines neutralen, funktionalisierbaren Vorläufer-Polymers auf Benzotriazol-Basis mit langen, verzweigten Alkylresten präsentiert.

Zum Abschluss dieser Thesis wird die Synthese sogenannter Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte diskutiert. Dabei liegt der Fokus hauptsächlich auf der systematischen Modifikation des π -konjugierten Polymerrückgrates. Die optischen Eigenschaften dieser Donor/Akzeptor-Copolymere sind durch geschickte Kombination entsprechender Donor- und Akzeptor-Bausteine hervorragend einstellbar. Zudem wird der Einfluss zusätzlicher Thiophen-Einheiten in das Polymerrückgrat untersucht, was ebenso einen Vergleich der Donor-Stärken verschiedener, oft verwendeter Bausteine (CPDT, Carbazol, Fluoren) erlaubt.

INHALTSVERZEICHNIS

1. ALLGEMEINE EINLEITUNG	1
1.1 Polyelektrolyte	1
1.2 Konjugierte Polymere	3
1.3 Konjugierte Polyelektrolyte	6
1.4 CPEs in der Optoelektronik	8
1.4.1 Organische Photovoltaik	9
1.4.2 Modifikation organisch/anorganischer Grenzflächen	11
2. THIOPHEN-BASIERTE DONOR-POLYELEKTROLYTE.....	14
2.1 Kationische Polythiophene als polymere, ionische Flüssigkeiten	15
2.1.1 Motivation	15
2.1.2 Synthesen der Thiophen-basierten Polyelektrolyte	17
2.1.2.1 Synthese der 2,5-Dibrom-3-(ω -bromalkyl)thiophene	17
2.1.2.2 Synthese der neutralen Vorläufer-Polymere.....	18
2.1.2.3 Synthese der Polyelektrolyte	20
2.1.2.4 Austausch der Bromid-Gegenionen von P3ImiHT-Br	23
2.1.3 Charakterisierung der ionischen, polymeren Flüssigkeiten	24
2.2 Polythiophen-basierte zwitterionische Polyelektrolyte.....	26
2.2.1 Motivation	26
2.2.2 Synthese zwitterionischer Polyelektrolyte mit variierter „Spacer“-Länge	27
2.2.3.1 Rasterkraftmikroskopische Analyse der Polyzwitterionen.....	30
2.2.3 Synthese von Thiophen-basierten Butyl-Zwitterionen	31
2.3 Polythiophen-basierte Polyelektrolyte mit verringertem Anteil ionischer Funktionalitäten	35
2.3.1 Motivation	35
2.3.2 Synthese von Thiophen-basierten Polyelektrolyten mit verringertem Anteil kationischer Seitenketten.....	36
2.3.2.1 AFM-Untersuchung der Polykationen mit verringertem Anteil geladener Seitenketten	41

2.3.3 Synthese statistischer, zwitterionischer Polyelektrolyte mit verringertem Anteil geladener Seitenketten.....	43
2.3.4 Synthese alternierender Polyelektrolyte mit verringertem Anteil geladener Seitenketten	46
2.4 Zusammenfassung und Ausblick	49
3. BENZOTRIAZOL-BASIERTE AKZEPTOR-POLYELEKTROLYTE.....	55
3.1 Motivation.....	55
3.2 Synthese des neutralen Vorläufer-Polymers	56
3.3 Synthese der Akzeptor-Polyelektrolyte	58
3.4 Synthese von Dimethylbenzotriazol-haltigen Polymeren.....	60
3.5 Zusammenfassung und Ausblick	65
4. DONOR/AKZEPTOR-POLYELEKTROLYTE	68
4.1 Motivation.....	68
4.2 Synthese der CPDT-BT-Copolymere	69
4.3 Synthese von Benzotriazol-haltigen Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten.....	71
4.4 Erweiterung des Polymerrückgrates durch Thiophen-Einheiten	77
4.5 Synthese eines durchgehend ionisch substituierten Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten ...	84
4.6 Einbau von Alkylresten an den Thiophen-Einheiten	88
4.7 Carbazol-basierter Donor/Akzeptor-Polyelektrolyt.....	93
4.8 Fluoren-basierte Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte	96
4.8.1 Fluoren-basierte Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte mit Thiophen-haltigen Akzeptor-Bausteinen	96
4.8.2 Fluoren-basierte Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte mit BT- und BTz-Einheiten	102

4.10 Zusammenfassung und Ausblick	108
5. MODIFIKATION VON SUBSTRATOBERFLÄCHEN	113
6. EXPERIMENTELLER TEIL	117
6.1 Materialien und Geräte	117
6.1.1 Verwendete Chemikalien	117
6.1.2 Dünnschichtchromatographie.....	117
6.1.3 Präparative Säulenchromatographie.....	117
6.1.4 Trocknen von Lösungsmitteln.....	117
6.1.5 Gelpermeationschromatographie	117
6.1.6 Massenspektrometrie.....	118
6.1.7 NMR-Spektroskopie.....	118
6.1.8 Photolumineszenzspektroskopie	119
6.1.9 UV/VIS-Spektroskopie	119
6.1.10 Abschätzung der optischen Bandlücke	119
6.2 Monomer-Synthesen	120
6.2.1 Thiophen-Monomere.....	120
6.2.1.1 3-(6-Bromhexyl)thiophen (49)	120
6.2.1.2 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (23).....	121
6.2.1.3 3-(4-Brombutyl)thiophen (48)	121
6.2.1.4 2,5-Dibrom-3-(4-brombutyl)thiophen (52)	122
6.2.1.5 3-(8-Bromooctyl)thiophen (50)	122
6.2.1.6 2,5-Dibrom-3-(8-bromooctyl)thiophen (53).....	123
6.2.1.7 3-(10-Bromdecyl)thiophen (51)	123
6.2.1.8 2,5-Dibrom-3-(10-bromdecyl)thiophen (54).....	124
6.2.1.9 2,5-Dibrom-3-((4- <i>N,N</i> -diethylamino)butyl)thiophen (66)	124
6.2.1.10 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (72)	125
6.2.1.11 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon (172 , Theonin).....	125
6.2.1.12 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (173 , Thenil).....	126
6.2.1.13 2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure (174)	126
6.2.1.14 4 <i>H</i> -Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-carboxylsäure (175)	127
6.2.1.15 4 <i>H</i> -Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (CPDT , 176)	127

6.2.1.16 4,4'-Bis-(6-bromhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (177)	128
6.2.1.17 2,6-Dibrom-4,4'-bis-(6-bromhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (78).....	129
6.2.1.18 4,4'-Bis-(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (178).....	129
6.2.1.19 2,6-Bis(tributylstannyl)-4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]- dithiophen (79).....	130
6.2.2 Benzotriazol-Monomere.....	131
6.2.2.1 2-(6-Bromhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (179).....	131
6.2.2.2 4,7-Dibrom-2-(6-bromhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (97)	131
6.2.2.3 2-(2-Octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (180)	132
6.2.2.4 4,7-Dibrom-2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (128).....	133
6.2.2.5 Dikalium[2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]-4,7-bis(trifluoroborat) (98).....	133
6.2.2.6 2-(6-Bromhexyl)-5,6-dimethyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (105).....	134
6.2.2.7 4,7-Dibrom-2-(6-bromhexyl)-5,6-dimethyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (106) ..	135
6.2.3 Donor- und Akzeptor-Monomere.....	135
6.2.3.1 4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol (127)	135
6.2.3.2 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol (146).....	136
6.2.3.3 2-(2-Octyldodecyl)-4,7-di(thiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (131).....	136
6.2.3.4 2-(2-Ethylhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (181)	137
6.2.3.5 4,7-Dibrom-2-(2-ethylhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (129).....	138
6.2.3.6 2-(2-Ethylhexyl)-4,7-di(thiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (132).....	138
6.2.3.7 4,7-Bis(thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol (130)	139
6.2.3.8 2-(2-Octyldodecyl)-4,7-bis(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]- [1,2,3]triazol (134).....	139
6.2.3.9 2-(2-Ethylhexyl)-4,7-bis(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]- triazol (135)	140
6.2.3.10 4,7-Bis(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol (133).....	141
6.2.3.11 2-(6-Bromhexyl)-4,7-di(thiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol (139)	141
6.2.3.12 2-(6-Bromhexyl)-4,7-bis(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]- triazol (140)	142
6.2.3.13 2-Brom-3-(6-bromhexyl)thiophen (145)	142
6.2.3.14 4,7-Bis(3-(6-bromhexyl)thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol (147)	143

6.2.3.15 4,7-Bis(5-brom-3-(6-bromhexyl)thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol (148).....	144
6.2.3.16 4,4'-Dibrom-2-nitro-1,1'-biphenyl (182)	144
6.2.3.17 2,7-Dibrom-9 <i>H</i> -carbazol (183).....	145
6.2.3.18 2,7-Dibrom-9-(2-octyldodecyl)-9 <i>H</i> -carbazol (184)	145
6.2.3.19 9-(2-Octyldodecyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9 <i>H</i> - carbazol (152)	146
6.2.3.20 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren (155)	147
6.2.3.21 2,7-Dibrom-9,9-bis(12-bromdodecyl)-9 <i>H</i> -fluoren (158)	147
6.2.3.22 2,2'-(9,9-Bis(6-bromhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2- dioxaborolan) (167)	148
6.3 Polymer-Synthesen	149
6.3.1 Polythiophene	149
6.3.1.1 Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (P3BrHT)	149
6.3.1.2 Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen]bromid (P3MAHT)	150
6.3.1.3 Poly[3-(6-pyridiniumhexyl)thiophen]bromid (P3PyHT)	150
6.3.1.4 Poly[3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen]bromid (P3ImiHT).....	151
6.3.1.5 Poly[3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen] als Tetraphenylborat (P3ImiHT-BPh₄)	151
6.3.1.6 Poly[3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen] als Tetrafluoroborat (P3ImiHT-BF₄).....	152
6.3.1.7 Poly[3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen] als Pikrat (P3ImiHT-Pic)	152
6.3.1.8 Poly[3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen] als Hexafluorophosphat (P3ImiHT-PF₆).....	153
6.3.1.9 Poly[3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen] als Perchlorat (P3ImiHT- ClO₄)	153
6.3.1.10 Poly[3-(4-brombutyl)thiophen] (P3BrBT)	154
6.3.1.11 Poly[3-(<i>N</i> -methylimidazolium)butyl]thiophen]bromid (P3ImiBT)	154
6.3.1.12 Poly[3-(8-bromoctyl)thiophen] (P3BrOT)	154
6.3.1.13 Poly[3-(8-(<i>N</i> -methylimidazolium)octyl)thiophen]bromid (P3ImiOT)	155
6.3.1.14 Poly[3-(10-bromdecyl)thiophen] (P3BrDT).....	155
6.3.1.15 Poly[3-(10-(<i>N</i> -methylimidazolium)decyl)thiophen]bromid (P3ImiDT)	156
6.3.1.16 Poly[3-(6-(<i>N,N</i> -diethylamino)hexyl)thiophen] (P3DEAHT)	156

6.3.1.17 Poly[3-(<i>N</i> -(2-sulfonatoethyl)- <i>N,N</i> -diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3SEDEAHT)	157
6.3.1.18 Poly[3-(<i>N</i> -(3-sulfonatopropyl)- <i>N,N</i> -diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3SPDEAHT)	158
6.3.1.19 Poly[3-(<i>N</i> -(4-sulfonatobutyl)- <i>N,N</i> -diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3SBDEAHT)	159
6.3.1.20 Poly[3-(<i>N</i> -(6-hexanoat)- <i>N,N</i> -diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3CPDEAHT).....	159
6.3.1.21 Poly[3-(4-(<i>N,N</i> -diethylamino)butyl)thiophen] (P3DEABT)	160
6.3.1.22 Poly[3-(4-(<i>N</i> -(2-sulfonatoethyl)- <i>N,N</i> -diethylammonium)butyl-2,5-thiophen] (P3SEDEABT).....	160
6.3.1.23 Poly[3-(4-(<i>N</i> -(3-sulfonatopropyl)- <i>N,N</i> -diethylammonium)butyl-2,5-thiophen] (P3SPDEABT).....	161
6.3.1.24 Poly[(3-hexylthiophen)- <i>co</i> -(3-(6-bromhexyl)thiophen)] (P3Br₅₀HT).....	161
6.3.1.25 Poly[(3-hexylthiophen)- <i>co</i> -(3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen)]- bromid Verhältnis 1:1 (P3Imi₅₀HT)	162
6.3.1.26 Poly[(3-hexylthiophen)- <i>co</i> -(3-(6-(<i>N,N</i> -diethylamino)hexyl)thiophen)] Verhältnis 1:1 (P3DEA₅₀HT).....	163
6.3.1.27 Poly[(3-hexylthiophen)- <i>co</i> -(3-(<i>N</i> -(2-sulfonato-1-ethyl)- <i>N,N</i> - diethylammonium)-hexyl-2,5-thiophen)] Verhältnis 1:1 (P3SEDEA₅₀HT)	163
6.3.1.28 Poly[(3-hexylthiophen)- <i>co</i> -(3-(<i>N</i> -(3-sulfonato-1-propyl)- <i>N,N</i> -diethyl- ammonium)hexyl-2,5-thiophen)] Verhältnis 1:1 (P3SPDEA₅₀HT)	164
6.3.1.29 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> - 2,6-(4,4'-bis-2-ethylhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)] (PCPDTBr).....	165
6.3.1.30 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -2,6-(4,4'-bis-2-ethylhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)]- bromid (PCPDTImi).....	165
6.3.2 Polybenzotriazole	166
6.3.2.1 Poly[2-(6-bromhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol- <i>alt</i> -2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> - benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol] (PBTzBr)	166
6.3.2.2 Poly[2-(6- <i>N</i> -methylimidazoliumhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol- <i>alt</i> -2-(2-octyl- dodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]bromid (PBTzImi).....	167
6.3.2.3 Poly[2-(6-trimethylammoniumhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol- <i>alt</i> -2-(2-octyl- dodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]bromid (PBTzMA)	167

6.3.2.4 Poly[2-(6-sulfonatohexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol- <i>alt</i> -2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol] als Tetrabutylammonium-Salz (PBTzSO₃)	168
6.3.2.5 Poly[2-(6-bromhexyl)-5,6-dimethyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol- <i>alt</i> -2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol] (PDMBTzBr)	168
6.3.2.6 Poly[2-(6- <i>N</i> -methylimidazoliumhexyl)-5,6-dimethyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol- <i>alt</i> -2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]bromid (PDMBTzImi)	169
6.3.3 Donor/Akzeptor-Copolymere.....	170
6.3.3.1 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (PCPDTBrBT).....	170
6.3.3.2 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)bromid- <i>alt</i> -4,7-(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)]bromid (PCPDTImiBT).....	170
6.3.3.3 Poly[2,6-(4,4'-bis-hexylsulfonato-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (Tetrabutylammonium-Salz)(PCPDTSO₃BT).....	171
6.3.3.4 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-trimethylammoniumhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)bromid- <i>alt</i> -4,7-(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)]bromid (PCPDTMABT)	171
6.3.3.5 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-pyridiniumhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)-bromid- <i>alt</i> -4,7-(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (PCPDTPyBT)	172
6.3.3.6 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol)] (PCPDTBrBTz).....	173
6.3.3.7 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol)]bromid (PCPDTImiBTz)	173
6.3.3.8 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethyl)hexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(2-(6-bromhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol)] (PCPDTBTzBr)	174
6.3.3.9 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethyl)hexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(2-(6- <i>N</i> -methylimidazolium)hexyl-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol)]bromid (PCPDTBTzImi)	175
6.3.3.10 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol] (PCPDTBrDTBTzO)	175
6.3.3.11 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]bromid (PCPDTImiDTBTzO)	176

6.3.3.12 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>])dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-ethylhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol] (PCPDTBrDTBTzE).....	176
6.3.3.13 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>])dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-ethylhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]-bromid (PCPDTImiDTBTzE)	177
6.3.3.14 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>])dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (PCPDTBrDTBT).....	178
6.3.3.15 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>])dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(6-bromhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol] (PCPDTBrDTBTzBr).....	178
6.3.3.16 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>])dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(6-(<i>N</i> -methylimidazoliumhexyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]bromid (PCPDTImiDTBTzImi).....	179
6.3.3.17 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>])dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(bis(3-(6-bromhexylthiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (PCPDTDTBrBT).....	179
6.3.3.18 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>])dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(bis(3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)]-bromid (PCPDTDTImiBT).....	180
6.3.3.19 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-(4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>])dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(bis(3-(6-sulfonatohexyl)thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (Tetrabutylammonium-Salz) (PCPDTDTSO₃BT).....	181
6.3.3.20 Poly[2,7-(9-(2-octyldodecyl)-9 <i>H</i> -carbazol)- <i>alt</i> -4,7-(bis(3-(6-bromhexyl)-thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (PCarbDTBrBT).....	181
6.3.3.21 Poly[2,7-(9-(2-octyldodecyl)-9 <i>H</i> -carbazol)- <i>alt</i> -4,7-(bis(3-(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)]bromid (PCarbDTImiBT)	182
6.3.3.22 Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (PF₆BrDTBT).....	183
6.3.3.23 Poly[9,9-bis(12-bromdodecyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)] (PF₁₂BrDTBT).....	183
6.3.3.24 Poly[9,9-bis(12-(<i>N</i> -methylimidazolium)dodecyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)(benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol)]bromid (PF₁₂ImiDTBT)	184

6.3.3.25 Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-octyl- dodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol] (PF₆BrDTBTz)	184
6.3.3.26 Poly[9,9-bis(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen- 2-yl)-2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]bromid (PFImiDTBTz)	185
6.3.3.27 Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol] (F₆BrBT)	185
6.3.3.28 Poly[9,9-bis(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][2,1,3]- thiadiazol]bromid (F₆ImiBT)	186
6.3.3.29 Poly[9,9-bis(6-trimethylammoniumhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][2,1,3]- thiadiazol]bromid (F₆MABT)	186
6.3.3.30 Poly[9,9-bis(6-pyridiniumhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol]- bromid (F₆PyBT)	187
6.3.3.31 Poly[9,9-bis(12-bromdodecyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol] (PF₁₂BrBT)	187
6.3.3.32 Poly[9,9-bis(12-(<i>N</i> -methylimidazolium)dodecyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> - benzo[<i>c</i>][2,1,3]thiadiazol]bromid (PF₁₂ImiBT)	188
6.3.3.33 Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -2-(2-octyldodecyl)-2 <i>H</i> - benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol] (PFBrBTz)	189
6.3.3.34 Poly[9,9-bis(6-(<i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren- <i>alt</i> -2-(2- octyldodecyl)-2 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>][1,2,3]triazol]bromid (PFImiBTz)	189
7. ANHANG	191
7.1 Abkürzungsverzeichnis	191
7.1.1 Allgemein	191
7.1.2 Verbindungen	192
7.1.3 Einheiten	193
7.1.4 Formelzeichen	194
7.2 Literaturverzeichnis	195
7.3 Publikationen	205
7.4 Danksagung	205

1. Allgemeine Einleitung

1.1 Polyelektrolyte

Als Polyelektrolyte werden per Definition Polymere, die zu einem wesentlichen Anteil aus ionischen bzw. ionisierbaren Wiederholungseinheiten bestehen, bezeichnet.¹⁻³ Dabei werden diese unabhängig davon, ob die ionische Funktionalität im Polymerrückgrat oder den Seitenketten lokalisiert sind, entsprechend der ionischen Gruppen in anionische, kationische oder ampholytische Polyelektrolyte, also Polymere, die sowohl über anionische als auch kationische Gruppen verfügen, unterteilt.¹ Abbildung 1 zeigt beispielhaft die kationischen Polyethyl(trimethylammonium)methacrylatiodid (1) und Polydimethylhexylenammoniumbromid (2), das anionische Natriumpolyethylenphosphat (3) und das ampholytische Polynatriumdimethylethylsulfonatacrylamid-*co*-dimethylethyltrimethylammoniumchlorid-acrylamid (4).⁴⁻⁷

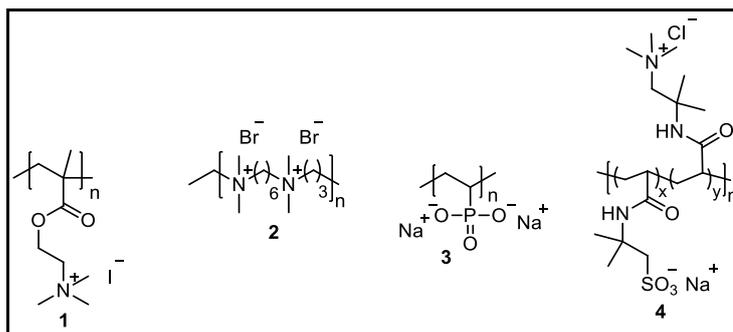


Abbildung 1 Beispiele „klassischer“ kationischer, anionischer und ampholytischer Polyelektrolyte

Einen Sonderfall ampholytischer Polyelektrolyte stellen die sogenannten Polyzwitterionen dar, welche die entgegengesetzten Ladungen innerhalb einer Wiederholungseinheit tragen. Diese, auch Polybetaine genannten, Elektrolyte werden aufgrund ihrer, insbesondere bezüglich der Löslichkeit, abweichenden Eigenschaften oft von den zuvor genannten Polyelektrolyt-Klassen abgegrenzt.¹ In Abbildung 2 sind mit Poly[*N*-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)pyridinium-3-carboxylat] (5) und Poly(phosphatidylcholin) (6) zwei Beispiele zwitterionischer Polyelektrolyte gezeigt.^{8,9}

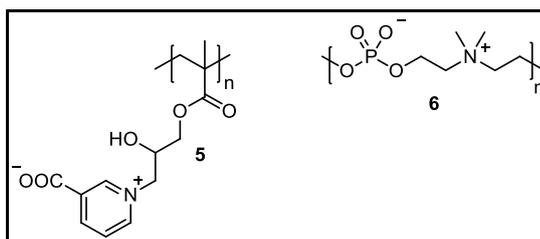


Abbildung 2 Chemische Strukturen zwitterionischer Polyelektrolyte

Die Abweichungen im Löslichkeitsverhalten können unter anderem durch die Abwesenheit beweglicher Gegenionen erklärt werden, weshalb, wie in Abbildung 3 gezeigt, jeweils kovalent an die Polymerketten gebundene positive und negative Ladungen assoziieren, was intra- und intermolekular erfolgen kann.^{10,11} Im Gegensatz dazu liegen kationische Polyelektrolyte getrennt vor, da die Ladungen der Seitenketten durch frei bewegliche Anionen kompensiert werden.^{12–15}

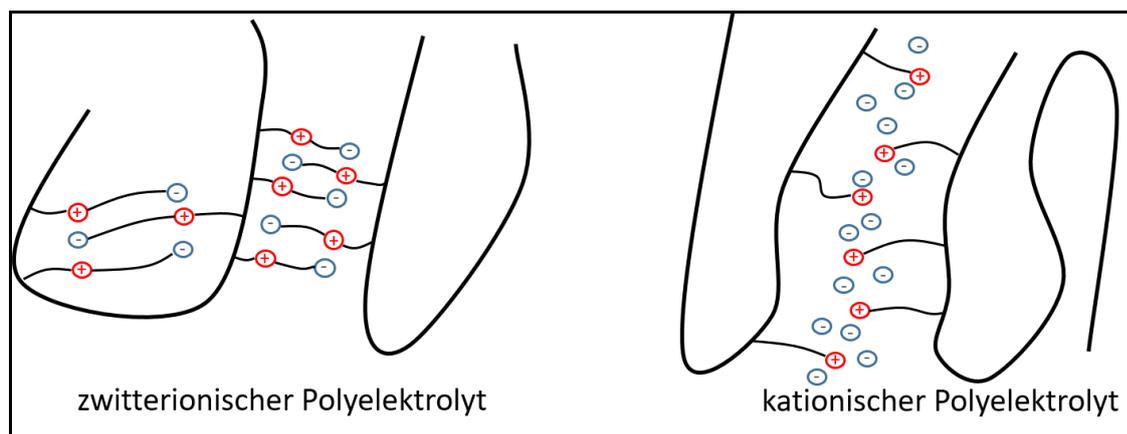


Abbildung 3 Schematische Darstellung der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen zwitterionischer und kationischer Polyelektrolyte

Vor allem in Polyelektrolyt-Lösungen ohne Salzzusatz ist dadurch ein drastisch unterschiedliches Lösungsverhalten zu beobachten. Ist die Salzkonzentration der Lösung gering, können die frei beweglichen Gegenionen besser in das Lösungsmittel diffundieren, wodurch die Ladungskompensation der verschiedenen Polyelektrolytketten abnimmt und diese durch Coulomb-Abstoßungen gestreckt vorliegen, was als Polyelektrolyteffekt bezeichnet wird.^{12,15,16} Für Polyzwitterionen liegt hingegen der sogenannte, gegenteilige Antipolyelektrolyteffekt vor, da bei geringer Salzkonzentration keine freien Gegenionen vorhanden sind, die aus den Polymerknäueln herausdiffundieren können. Sind keine zusätzlichen Ionen anderer Salze zwischen den Polymerketten verfügbar, wird die Interaktion der Ladungen der zwitterionischen Einheiten stark erhöht, was zu einer intensiven Verknäuelung führt.^{10–14,17,18} Demzufolge sind physikalische Eigenschaften von Polyelektrolyten, wie Knäuelungs- und Aufquellverhalten, vor allem von der chemischen Natur der ionischen Funktionalitäten abhängig.^{11,15,19,20} Genauso spielen die verwendeten Gegenionen eine entscheidende Rolle, da diese, abhängig von ihrer effektiven Ladung, unterschiedlich starke Koordinationsverhalten zum Polyelektrolyten zeigen. Somit können durch die Wahl eines entsprechenden Gegenions physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Schmelztemperatur der Materialien, variiert werden. Gleichmaßen kann die Morphologie der Polyelektrolyte gesteuert werden, indem die Größe und Koordinationsstärke

des Gegenions variiert werden.¹⁷ Beispielsweise kann durch Austausch von Chlorid- zu Hexafluorophosphat-Gegenionen das Selbstorganisationsverhalten des Imidazolium-Polyelektrolyten **7** verändert werden (Abb. 4).^{21,22}

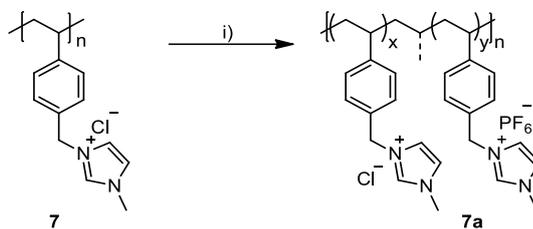


Abbildung 4 Nicht quantitativer Gegenionenaustausch von Chlorid durch Hexafluorophosphat i) NH_4PF_6 , Wasser, RT, 6 h

Durch gleichzeitige Verwendung hydrophiler und hydrophober Gegenionen, können amphiphile Polymere erzeugt werden, also Polymere, die sowohl polare als auch durch die Abschirmung der Ladung unpolare Segmente enthalten.²¹ „Klassische“ Polyelektrolyte finden aufgrund ihrer polaren Natur unter anderem Anwendung im Bereich der Wasseraufbereitung (z.B. als Flockungsmittel) oder Kosmetik (z.B. als Verdickungs- oder Dispergiermittel).^{4,23–27} Diese „klassischen“ Polyelektrolyte weisen zumeist ein sp^3 -hybridisiertes Polymerrückgrat auf, was in Bezug auf das polymere Grundsystem eine Zuordnung zu den elektrischen Isolatoren erlaubt. Aufgrund des sp^3 -hybridisierten Rückgrates handelt es sich um farblose bis schwach gefärbte Materialien, da diese im Gegensatz zu organischen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, wie beispielsweise Farbstoffen, nicht in der Lage sind Licht im sichtbaren Bereich zu absorbieren.

1.2 Konjugierte Polymere

Die spezielle Klasse der konjugierten Polymere (CPs) wird bereits seit einigen Jahren in vielerlei Hinsicht, wie zum Beispiel bezüglich deren Halbleitereigenschaften untersucht. Bei CPs handelt es sich um halbleitende Polymere, welche ein durchgehend π -konjugiertes Polymerrückgrat besitzen, wodurch diese eine kleine Bandlücke von 1 bis 4 eV, welche der energetischen Differenz zwischen HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) entspricht, aufweisen. Die energetische Lage von HOMO und LUMO wird bei CPs hauptsächlich durch die verwendeten Monomer-Bausteine bestimmt, wobei für die resultierenden Polymere, wie gesagt, Bandlücken im Bereich von 1-4 eV zu beobachten sind. Dies lässt eine Einstufung in die Stoffklasse der halbleitenden Materialien zu, wovon verschiedene Beispiele in Abbildung 5 dargestellt sind. Weitergehend

besitzen CPs die Fähigkeit, Licht im sichtbaren Bereich zu absorbieren, wodurch ein jeweils charakteristischer Farbeindruck entsteht.^{28–34}

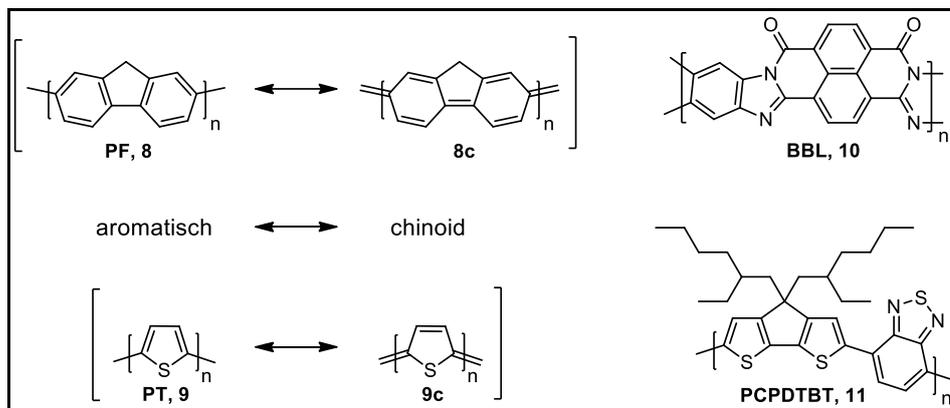


Abbildung 5 Chemische Strukturen von Polyfluoren **PF**, Polythiophen **PT**, **BBL** und **PCPDTBT**, sowie der Vergleich zwischen aromatischer und chinoider Grenzstruktur von **PF** (**8c**) und **PT** (**9c**)

Der Einfluss der Monomere auf die elektronischen Eigenschaften lässt sich anhand der dargestellten Beispiele gut beobachten. Bezogen auf das konjugierte π -System ähnelt Polyfluoren (**PF**) strukturell Poly-*p*-phenylen (**PPP**), also einem aus *para*-verknüpften Benzolringen bestehendem Polymer, und besitzt mit 2,9 eV die größte Bandlücke der genannten Beispiele.^{28,35} Der elektronische Zustand des Polymers kann durch zwei verschiedene mesomere Grenzstrukturen, die aromatische und chinoider Struktur, beschrieben werden, wobei im Vergleich zu **PF** bei Polythiophen (**PT**) der Anteil der chinoiden Form größer ist. Dieser Sachverhalt trägt wesentlich zu einer geringeren Bandlücke (1,9 eV) durch erhöhte elektronische Kopplung der einzelnen Monomer-Einheiten bei. Zusätzlich wird durch die chinoiden Grenzstrukturen die Planarität des Systems erhöht, was zu einer stärkeren Konjugation im Polymer führt.^{33,36,37} Der Vergleich von aromatischer und chinoider Geometrie für **PF** und **PT** ist ebenfalls in Abbildung 5 dargestellt. Neben elektronenreichen CPs besteht auch die Möglichkeit elektronenarme Polymere, wie das leiterartige Poly(benzimidazobenzo-phenanthrolin) (**BBL**), herzustellen, welches sich durch ein sehr planares, rigides Polymerrückgrat auszeichnet, was eine gute Konjugation der oligomeren Untereinheiten ermöglicht. Die Bandlücke dieses Leiterpolymers liegt mit 1,8 eV auf einem vergleichbaren Niveau mit der des elektronenreichen Polythiophens, jedoch sind durch die geringere Elektronendichte der Polymerkette von **BBL** die HOMO- (6,0 eV) und LUMO-Niveaus (4,2 eV) im Vergleich zum **PT** (Poly-3-hexylthiophen, **P3HT**) um mehr als ein Elektronenvolt abgesenkt.^{33,34,38,39} Werden hingegen elektronenarme Akzeptor- und elektronenreiche Donor-Bausteine zu einem Copolymer kombiniert, können CPs mit sehr kleinen Bandlücken synthetisiert werden. Ein Beispiel solcher Donor/Akzeptor-Copolymere

ist das in Abbildung 5 gezeigte **PCPDTBT**, welches aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den Donor- und Akzeptor-Monomeren eine Bandlücke von nur 1,59 eV aufweist. Zudem handelt es sich bei dem gezeigten Copolymer um ein in organischen Lösungsmitteln (z.B. Chloroform, THF, Toluol) gut lösliches Copolymer, was auf die löslichkeitsvermittelnden, verzweigten Alkylreste zurückzuführen ist. Aus der Möglichkeit, die Polymere aus Lösung zu prozessieren, wird eine vereinfachte Verarbeitung, die bis hin zu Rolle-zu-Rolle-Druckprozessen für optoelektronische Anwendungen reicht, ermöglicht.^{31,40–44} Durch die Wahl geeigneter Donor- und Akzeptor-Bausteine kann die resultierende Bandlücke gut eingestellt werden, was mitunter als eigener Forschungszweig dargestellt ist, das sogenannte *bandgap engineering*. Werden beispielsweise höhere homologe Chalkogene anstelle von Schwefel im Akzeptor-Baustein Benzothiadiazol (siehe Abbildung 6) eingesetzt, kann die Bandlücke von Copolymeren mit Cyclopentadithiophen (**CPDT**) wesentlich verringert werden.^{36,41,45–52}

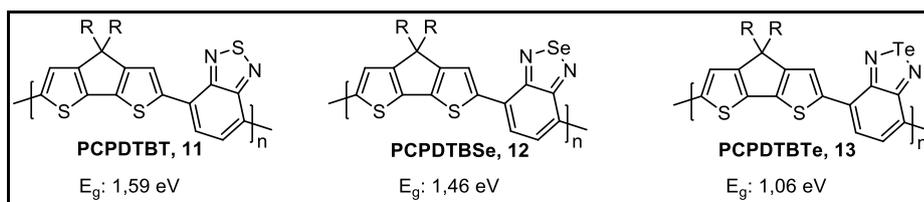


Abbildung 6 Chemische Strukturen von Donor/Akzeptor-Copolymeren mit **CPDT** und **BT** bzw. dessen höhere Chalkogen-Homologe Benzoselenadiazol (**BSe**) und Benzotelluradiazol (**BTe**)

Die Verringerung der Bandlücke hat verschiedene Ursachen, so wird unter anderem durch das verringerte Ionisationspotenzial der höheren Chalkogene das besetzte bindende Molekül-orbital destabilisiert, was wiederum zu einer Stabilisierung, also energetischen Absenkung, des LUMO führt. Zudem wird die Chalkogen-Stickstoff-Bindung verlängert, wodurch die Aromatizität des Systems abnimmt. Durch den Aromatizitätsverlust wird die Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptor-Einheit verstärkt, was zu einer Destabilisierung des HOMO und gleichzeitiger weiterer energetischen Verringerung des LUMO führt.^{45,46,53,54}

Durch die Synthese einer Reihe von Donor/Akzeptor-Polymeren mit alkyliertem Naphthalin-diimid als Akzeptor-Baustein und verschiedenen Thiophen-basierten Donor-Monomeren, konnte deren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften gezeigt werden. Bemerkenswerterweise bleibt das LUMO-Niveau energetisch stabil bei -3,9 bis -3,8 eV, was hauptsächlich durch den Akzeptor-Baustein determiniert wird. Die energetische Lage des HOMO unterliegt hingegen durch Variation des Donors einer deutlichen Änderung, was mit der jeweiligen Elektronendonatorstärke korreliert. Die resultierenden Bandlücken, der in

Abbildung 7 gezeigten Donor/Akzeptor-Copolymere (**14**), zeigen klar, dass mit steigendem Thiophen-Anteil im Polymerrückgrat das HOMO-Niveau effektiv angehoben wird.^{55–58}

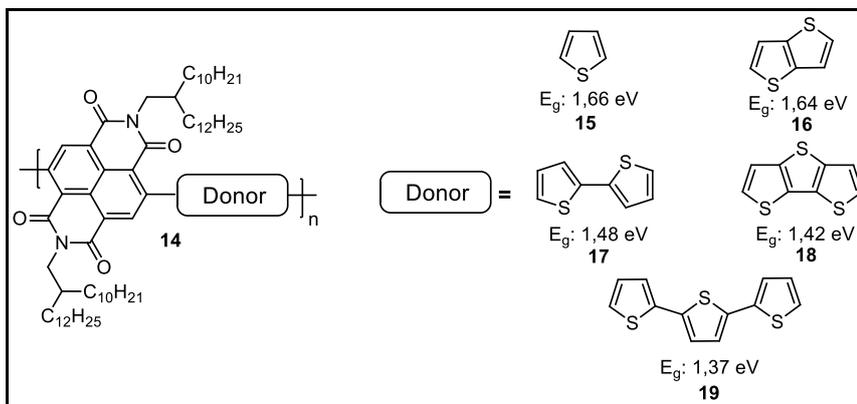


Abbildung 7 Naphthalindiimid-basierte Polymere und deren Bandlücke in Abhängigkeit vom Thiophen-Anteil

Zudem konnte ein starker Einfluss der Anzahl an Thiophen-Einheiten auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten festgestellt werden. So kann die Leitfähigkeit für Elektronen μ_e von $3,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Thiophen (**15**) über $3,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Bithiophen (**17**) auf $7,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Terthiophen (**19**) als Donor-Baustein in Copolymeren mit Naphthalindiimid sukzessive erhöht werden, was unter anderem auf ein verbessertes Kristallisationsverhalten zurückgeführt wird.^{55,58}

1.3 Konjugierte Polyelektrolyte

Eine Kombination der zuvor gezeigten Klasse konjugierter Polymere mit ionischen Funktionalitäten in den Wiederholungseinheiten ermöglicht die Herstellung von Materialien, die die Halbleitereigenschaften der CPs mit der polaren Natur der Polyelektrolyte vereinen.^{2,59–}

⁶⁴ Die so entstehenden Polymere werden konjugierte Polyelektrolyte (CPE) genannt, wobei die ionischen Gruppen meistens in den Seitenketten des Polymers lokalisiert sind und die Löslichkeitseigenschaften des Materials wesentlich beeinflussen. Demnach sind CPEs, nahezu unabhängig von ihrem Polymerrückgrat, vor allem in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen löslich, wodurch sich CPEs stark von ihren neutralen Analoga unterscheiden. Abbildung 8 zeigt drei Beispiele Methanol-löslicher, konjugierter Polyelektrolyte.^{65–67}

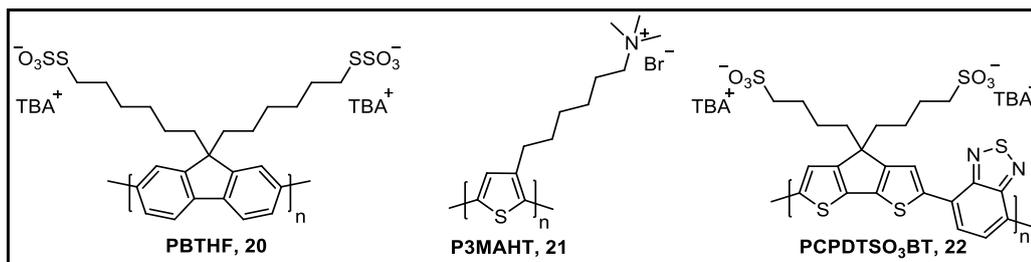


Abbildung 8 Beispiele Methanol-löslicher, konjugierter Polyelektrolyte **PFSSO₃**, **P3MAHT** und **PCPDTSO₃BT**

Während **PFSSO₃** und **P3MAHT** durch polymeranaloge Umsetzung eines neutralen Vorläufer-Polymers synthetisiert werden, kann das anionische **PCPDTSO₃BT** direkt über eine Polymerbildungsreaktion eines ionischen Monomers generiert werden.^{65,67,68} Dabei bietet der polymeranaloge Ansatz den Vorteil, dass zunächst ein wesentlich besser charakterisierbares, neutrales Polymer hergestellt wird. Diese Vorläufer-Polymere können unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen aus den entsprechend funktionalisierten Monomeren synthetisiert werden und verfügen über, durch nucleophile Substitutionsreaktionen umsetzbare, Bromid-Endgruppen in den Seitenketten. So können Polymere synthetisiert werden, welche einen gut definierbaren Polymerisationsgrad besitzen, der durch die anschließende polymeranaloge Reaktion unverändert bleibt. Ebenso können niedermolekulare Verunreinigungen, wie zum Beispiel entstandene Oligomere, durch Soxhlet-Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln vorab abgetrennt werden. Zudem bietet sich bei dieser Vorgehensweise ein enormer Vorteil, da aus einem einzigen Vorläufer-Polymer verschiedenen funktionalisierte Polyelektrolyte synthetisiert werden können.^{60,67–69} In Abbildung 9 ist die Synthese von **P3SO₃HT** über den polymeranalogen Ansatz, sowie die Umsetzung eines ionischen Fluoren-Monomers zu **PFPPhSO₃**, gezeigt.^{70–72}

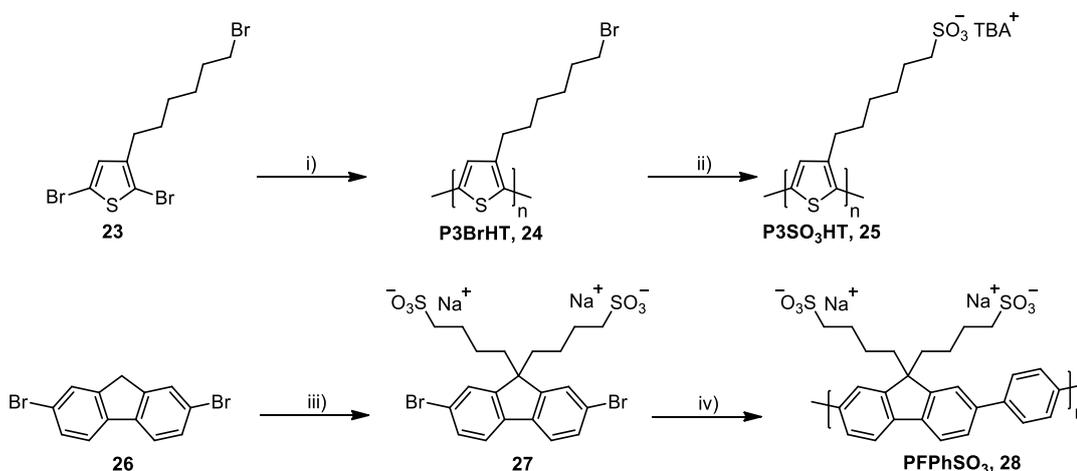


Abbildung 9 Vergleich von polymeranalogem Ansatz (oben) und Polykondensation eines ionischen Monomers (unten)
 i) 1. *t*-BuMgCl, THF, RT, 24 h; 2. Ni(dppp)Cl₂, THF, RT, 30 min; ii) Dimethylsulfit, TBAOH, DMSO/THF, 40 °C, 24 h;
 iii) NaOH, 1,4-Butansulton, TBABr, DMSO/Wasser, RT, 3 h; iv) Benzol-1,4-bisboronsäurepinakolester, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Toluol/Wasser, 72 h, 80 °C

Finden hingegen ionische Monomere Verwendung, müssen oftmals die Reaktionsbedingungen an die polare Natur der Substanzen angepasst werden, um möglichst hohe Molekulargewichte erzielen zu können. Zudem ist eine Molekulargewichtsbestimmung über herkömmliche Gelpermeationschromatographie nicht möglich oder liefert nur sehr ungenaue Ergebnisse. Insgesamt ist zumeist, abhängig von der konjugierten Polymerkette und der Art der ionischen Seitengruppen, eine der synthetischen Herangehensweisen die zu bevorzugende Variante.^{2,67,73,74}

Durch gewählte Kombination der ionischen Funktionalität und konjugiertem Polymerrückgrat sind für CPEs maßgeschneiderte Anwendungen möglich.⁷⁵ So konnten beispielsweise mit dem anionischen Polyfluoren **PBTHF** (Abb. 8) und seinem Polythiophen-basierten Analogon **P3HTST** Gold- und Silberoberflächen modifiziert werden. Dabei wurden nach Hydrolyse der Thiosulfat-Gruppen Thiol-Brücken zur Metalloberfläche ausgebildet und so Polymer-Monolagen auf dem Substrat abgeschieden, was schematisch für **P3HTST** in Abbildung 10 dargestellt ist.^{66,67}

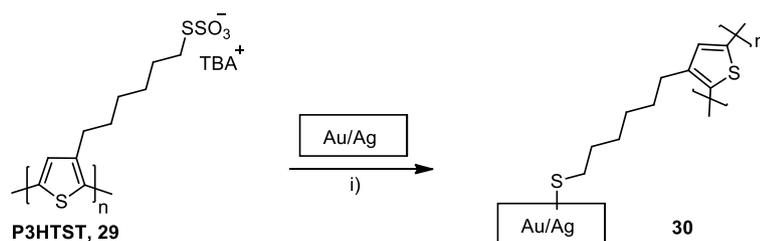


Abbildung 10 „Self-Assembly“ von **P3HTST** auf Metalloberflächen i) Methanol/Wasser, 15 h, 90 °C

Durch die Oberflächenmodifikation mit **PBTHF** konnte das Ionisierungspotential einer Silberoberfläche von 4,65 auf 5,55 eV, sowie das einer Goldoberfläche von 4,80 auf 5,80 eV erheblich angehoben werden.⁶⁷

1.4 CPEs in der Optoelektronik

Aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften sind konjugierte Polyelektrolyte für spezielle Anwendungen in optoelektronischen Bauelementen besonders geeignet.^{49,76–78} Dabei spielt neben ihren Halbleitereigenschaften auch die polare Natur der ionischen Seitengruppen eine entscheidende Rolle. Zudem können durch den Gebrauch orthogonaler Lösungsmittel Mehrschichtsysteme einfach lösungsprozessiert aufgebaut werden, wobei zunächst eine Schicht eines organischen Materials, wie zum Beispiel eines konjugierten Polymers, durch Abscheiden z.B. aus einer Chlorbenzol-Lösung erzeugt wird. Auf diese

Schicht wird anschließend eine Schicht eines in Methanol gelösten CPEs aufgetragen, ohne die untere Schicht anzulösen, wodurch eine Durchmischung der Schichten vermieden werden kann. Darüber hinaus kann der Dipolcharakter der ionischen Seitengruppen als überaus nützlich bei der elektronischen Modifikation organischer Bauelemente betrachtet werden und ermöglicht, je nach funktioneller Gruppe vielfältige Anwendungen, beispielsweise als Ladungsextraktionsschicht in organischen Solarzellen.^{60,68,79–81}

1.4.1 Organische Photovoltaik

Der grundsätzliche Aufbau einer organischen Solarzelle besteht aus einer transparenten Elektrode, welche zumeist ein Metalloxid wie ITO (Indiumzinnoxid) ist, einer aktiven Schicht und einer weiteren Elektrode, die oft ein Metall (bspw. Aluminium) ist. Bei der aktiven Schicht handelt es sich um organische lichtabsorbierende, halbleitende Materialien, einem Elektronen-Donor und Elektronen-Akzeptor. Als Donor findet beispielsweise ein elektronenreiches konjugiertes Polymer wie **P3HT** Verwendung, der Akzeptor hingegen in der Regel eine elektronenarme Verbindung, wobei vor allem Fullerene wie **PC₆₁BM** (C₆₁Butansäuremethylester), aber auch Polymere, wie **BBL** (Abb. 5), Verwendung finden.^{82–84} Aufgrund der hohen Herstellungskosten der Fullerene und der geringen Löslichkeit von BBL in organischen Lösungsmitteln, wird die Entwicklung neuer Non-Fulleren-Akzeptoren, wie beispielsweise das kommerziell verfügbare IDTBR, vorangetrieben. Die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Akzeptor-Materialien lassen sich die verwendeten Substituenten gut einstellen.⁸⁵ Der schematische Aufbau einer sogenannten *bulk heterojunction* (BHJ) Solarzelle ist in Abbildung 11 dargestellt.^{86–89}

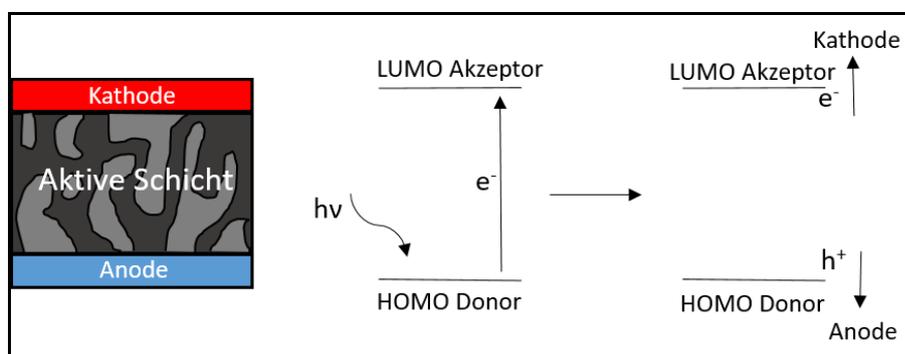


Abbildung 11 Schematischer Aufbau einer bulk heterojunction Solarzelle (links) und prinzipielle Funktionsweise nach Anregung mit Licht (rechts)

Die Besonderheit dieser Aufbauweise ist, dass eine durchmischte Schicht von Donor- und Akzeptor-Material hergestellt wird, wodurch eine wesentlich vergrößerte Grenzfläche beider

Halbleiter entsteht, was dem Funktionsprinzip der Solarzelle (Abb. 11) vorteilhaft entgegenkommt. Bei Bestrahlung mit Licht einer Energie, die mindestens so groß wie die optische Bandlücke ist, wird ein Photon vom Donor-Material absorbiert, wodurch ein Elektron aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben wird. Die so gebildeten Excitonen, welche aus voneinander getrenntem Elektron und verbliebenem, positiv geladenem Loch bestehen, diffundieren durch das Donor-Material zur Grenzfläche mit dem Akzeptor-Material. Nach dortiger Dissoziation der Excitonen bewegen sich die Elektronen durch den Akzeptor zur Kathode und gleichzeitig die Löcher durch den Donor zur Anode, wodurch eine Spannung zwischen den Elektroden besteht. Um eine möglichst effektive Bildung und Dissoziation von Excitonen zu erhalten, müssen die energetischen Niveaus von Donor und Akzeptor gut übereinstimmen, weshalb das LUMO des Donor höher als das des Akzeptors liegen sollte, um eine Triebkraft für das Übertragen des Elektrons auf das Akzeptor-Material zu erzeugen.^{88,89} Darüber hinaus müssen die Potentiale der Elektroden zu den Energieniveaus der Halbleiter passen, beispielsweise sollte das Kathodenmaterial eine niedrige Austrittsarbeit besitzen, für die Anode sollten hingegen Materialien mit hoher Auslösearbeit eingesetzt werden. Dies soll dazu beitragen, dass die Ladungen möglichst gut aus den Halbleitermaterialien extrahiert werden können. Dabei kommt es jedoch gerade an den Grenzflächen zwischen organischem Halbleiter und anorganischer Elektrode zu großen Effizienzverlusten. Durch Modifikation der Elektrodenoberflächen können die Energielevel angepasst werden, um die Ladungsextraktion zu verbessern. Zur qualitativen Einschätzung einer Solarzelle gibt es, die in Abbildung 12 gezeigten, Kenngrößen, aus denen sich der Wirkungsgrad η (PCE, *power conversion efficiency*) ermitteln lässt.^{90,91}

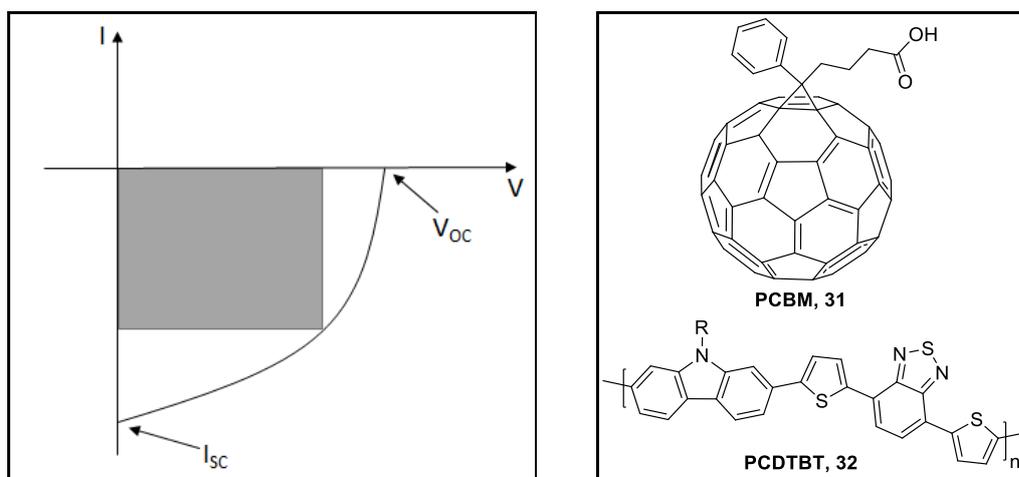


Abbildung 12 Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle (links) und Beispiele für Akzeptor- (PCBM) und Donor-Materialien (PCDTBT) für Solarzellen (rechts)

Der Wirkungsgrad ist als Quotient des Produktes von Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstrom I_{SC} und Füllfaktor FF mit der eingestrahlten Leistung beschrieben, welche als genormter Wert angenommen wird. Die Leerlaufspannung ist theoretisch die Differenz von HOMO-Niveau des Donors und LUMO-Niveau des Akzeptors, ist aber in der Realität aufgrund von Verlusten immer kleiner und wird durch Messung an der offenen Spannungsquelle ohne weitere Verbraucher ermittelt. Der Kurzschlussstrom ist der spannungsfreie Strom zwischen zwei unterschiedlichen Potentialen und bezeichnet in einer Solarzelle das Produkt der induzierten Ladungsträgerdichte und der Ladungsträgermobilität. Als Füllfaktor wird der Quotient aus der maximalen Leistung der Solarzelle und dem Produkt aus V_{OC} und I_{SC} definiert und gibt im Prinzip an, wie gut die tatsächliche Leistung die theoretisch maximal mögliche ausfüllt.^{86,89} Durch entsprechende Materialwahl für die aktive Schicht und durch Modifikation der, in Solarzellen vorhandenen, Grenzflächen kann auf alle drei Variablen Einfluss genommen werden, um die Gesamteffizienz zu erhöhen.^{67,68,92} Eine vieluntersuchte Klasse konjugierter Polymere, die als Donor-Material dienen können sind die bereits vorgestellten meist elektronenreichen Donor/Akzeptor-Copolymere. Die Kombination eines Fullerenes wie **PCBM** als passender Akzeptor und **PCDTBT** als Donor-Copolymer stellt ein gut untersuchtes System für aktive Schichten in organischen Solarzellen dar (siehe Abbildung 12).^{82,93,94}

1.4.2 Modifikation organisch/anorganischer Grenzflächen

Bei der Modifikation von Grenzflächen zwischen organischem Halbleitermaterial und anorganischer Elektrode finden heutzutage verschiedene Substanzklassen Verwendung.^{67,68,86,92} Beispielsweise können „kleine“ organische Moleküle benutzt werden, die eine gute selbstorganisierte Ausbildung von Monolagen (SAM, *self-assembled monolayers*) an entsprechenden Substraten aufweisen.⁹⁵⁻⁹⁷ Durch eine Schicht solcher Moleküle kann die Austrittsarbeit von ITO, je nach verwendeter Verbindung, in einem Bereich von 4,5 bis 5,4 eV variiert werden, was vor allem auf den Dipolcharakter der Materialien zurückgeführt wird.⁹⁸ In Abbildung 13 sind mit Pentafluorbenzylphosphonsäure (**33**) und 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylphosphonsäure (**34**) zwei Beispiele solcher, polarer Materialien gezeigt.⁹⁹

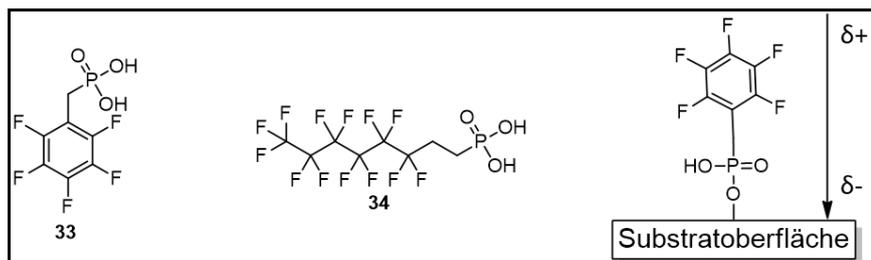


Abbildung 13 Chemische Strukturen fluorierter Moleküle für SAMs zur Oberflächenmodifikation und Dipolwirkung auf eine Substratoberfläche

Ein weiterer positiver Effekt solcher Zwischenschichten ist neben der elektronischen Modifikation, dass ebenso die Hydrophilie der ITO-Oberfläche stark reduziert wird. Dadurch kann ein verbesserter Kontakt zur hydrophoben aktiven Schicht erreicht werden, was zu einer effizienteren Ladungssammlung an der Anode in Solarzellen beiträgt.^{99–101} Obwohl konjugierte Polyelektrolyte strukturell große Unterschiede zu den vorgestellten SAM-Molekülen aufweisen, wird deren Wirkweise als Zwischenschichten in organo-elektronischen Bauteilen als relativ ähnlich angenommen. Entsprechend besitzen CPEs durch ihr konjugiertes, neutrales Polymerrückgrat ebenfalls die Eigenschaft, die Hydrophilie von anorganischen Substratoberflächen, beziehungsweise die Hydrophobie von organischen Halbleiterschichten herabzusetzen.^{102,103} Demzufolge kann der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf einer aus **PCDTBT** und **PC₇₁BM** bestehenden aktiven Schicht mit Hilfe einer Behandlung mit CPE-Schichten wesentlich von 90° auf 45° verringert werden, was für eine erhöhte Hydrophilie spricht. Durch den Einsatz einer solchen Schicht von **P3MAHT** (Abb. 8) kann die Effizienz einer organischen Solarzelle von 5 auf über 6 % erhöht werden, was neben der Verbesserung des Kontaktes der organischen und anorganischen Schicht auch auf den Dipolcharakter des Elektrolyten zurückgeführt werden kann.^{68,92} Der schematische Aufbau dieser modifizierten Solarzelle ist in Abbildung 14 gezeigt, als Anoden-zwischenschicht ist zusätzlich eine Mischung aus Poly(3,4-ethyldioxy)thiophen (**PEDOT**) und Polystyrolsulfonat (**PSS**) mit eingebaut.⁶⁸

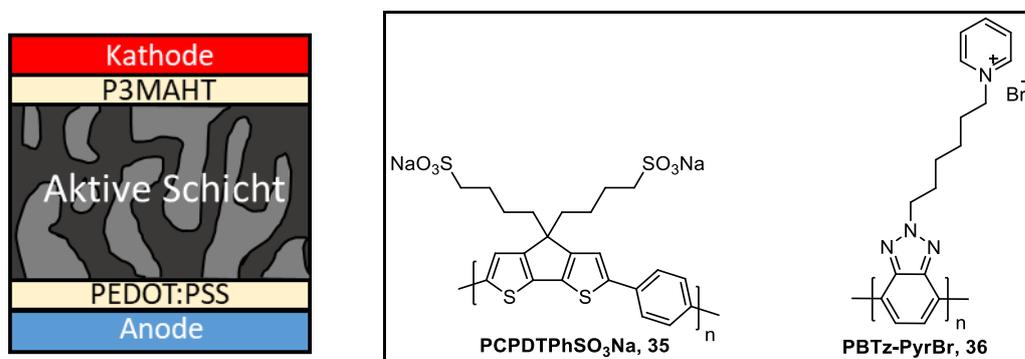


Abbildung 14 Schematische Darstellung einer BHJ Solarzelle mit Kathodenzwischenschicht aus **P3MAHT** (links) und chemische Strukturen denkbarer Polyelektrolyte für die Grenzflächenmodifikation (rechts)

Werden Substratoberflächen mit einer Polyelektrolytschicht behandelt, können dabei in Abhängigkeit der chemischen Natur unterschiedliche Einflüsse auf die Auslösearbeit des jeweiligen Elektrodenmaterials festgestellt werden. Je nach ursprünglicher Austrittsarbeit des Substrates können drei Bereiche bestimmt werden, wobei der Bereich mittlerer Energie linear der Austrittsarbeit des Substrates folgt.^{80,86,91,104} Bei höheren und niedrigeren Energien erreicht die Austrittsarbeit jeweils bei einem bestimmten Wert eine Sättigung, welche auf einen als *integer charge transfer* (ICT) bezeichneten Mechanismus zurückgeführt wird, wonach nicht mehr HOMO und LUMO, sondern elektronisch angepasste Zustände die Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität bestimmen. Diese Niveaus werden durch Polarisierung auf der Substratoberfläche erreicht, indem die durch Anregung entstandenen Ladungen stabilisiert werden.^{105,106} Für die Änderung Austrittsarbeit ist die ionische Funktionalität der Elektrolyte von entscheidender Bedeutung, somit verursachen anionische Polyelektrolyte eine Verschiebung zu höheren und kationische zu niedrigeren Energien.^{107–109} Basierend auf diesen Erkenntnissen konnte der Arbeitskreis von *Mats Fahlmann* entsprechende Design-Regeln postulieren, die die optimalen Systeme für die Modifikation von Grenzflächen hervorbringen.⁸⁰ Nach diesen Design-Regeln sind kationische Polyelektrolyte aufgrund des von ihnen verursachten Herabsetzens der Austrittsarbeit als Elektronen-Injektionsschichten geeignet, wobei die Schichtdicke des Polyelektrolyten ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, da es sich beim ICT um einen oberflächennahen Effekt handelt. Dabei können entweder dünne „*tunneling*“-Schichten aus einem elektronenreichen Material oder dicke Transport-Schichten aus einem Akzeptor-Polymer eingesetzt werden. Analog dazu ist es sinnvoll, dicke Schichten elektronenreicher, anionischer Polyelektrolyte bzw. dünne Schichten (unter 5 nm) von Akzeptor-Polyanionen als Loch-Injektionsschichten einzusetzen.⁸⁰ Abbildung 14 zeigt Beispiele für geeignete Polyelektrolyte für dicke Ladungstransport-Zwischenschichten, dabei kann das anionische Donor-Copolymer **PCPDTPhSO₃Na** als Anoden- und das kationische Akzeptor-Polymer **PBTz-PyrBr** als Kathoden-Zwischenschicht dienen.^{73,74,80,110}

2. Thiophen-basierte Donor-Polyelektrolyte

Thiophen-basierte Polyelektrolyte zählen zu den intensivst untersuchten CPEs, was eine Eignung als Referenzsystem für verschiedene Polyelektrolyte ermöglicht. Aus einem einzigen Bromalkyl-Polymer (**P3BrHT**) werden über literaturbekannte, polymeranaloge Reaktionen mit Aminen verschiedene kationische Polyelektrolyte hergestellt, welche in Abbildung 15 dargestellt sind.^{66,111–113}

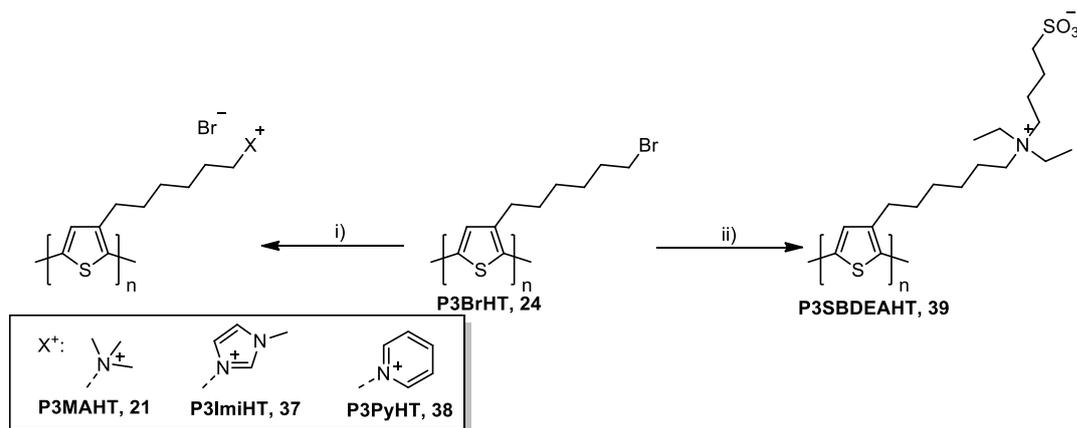


Abbildung 15 Schematische Darstellung der Synthesen verschiedener literaturbekannter Thiophen-basierter Polyelektrolyte
i) Amin, THF, 80 °C, 24 h; ii) 1. Diethylamin, DMF/THF, 80 °C, 24 h; 2. NaOH, RT, 2 Tage; 3. 1,4-Butansulton, 90 °C, 72 h

Zudem ist durch zweifache polymeranaloge Umsetzung die Synthese eines zwitterionischen Polyelektrolyten möglich, wobei im ersten Schritt ein neutrales, tertiäres Amin gebildet wird. Dieses öffnet anschließend nucleophil das cyclische Butansulton, wodurch ein Gegenionen-freies, zwitterionisches Polymer generiert wird.^{35,107,114,115} Die polymeranalogen Reaktionen haben keinen wesentlichen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften des Polymerrückgrates, weshalb diese gut mit denen von **P3HT** vergleichbar sind (siehe Abbildung 16).^{32,116} Die Absorptionsspektren der kationischen Polythiophene **P3MAHT**, **P3ImiHT** und **P3PyHT** zeigen große Ähnlichkeit zu dem des neutralen Vorläufer-Polymers **P3BrHT** und weisen Maxima im Bereich von 433 bis 442 nm auf. Die bathochrome Verschiebung von etwa 10 nm des Absorptionsmaximums des zwitterionischen Polyelektrolyten **P3SBDEAHT** im Vergleich zu den übrigen Thiophen-basierten Polymeren ist auf das abweichende Lösungsmittel Wasser zurückzuführen.^{117,118}

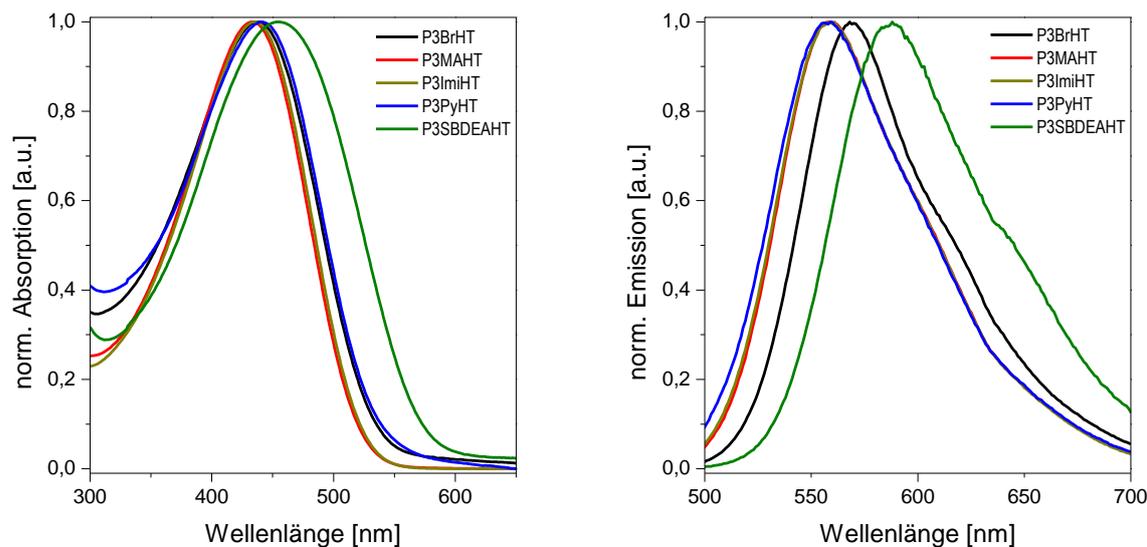


Abbildung 16 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der literaturbekannten Polythiophene in Lösung (CHCl_3 : **P3BrHT**; MeOH : **P3MAHT**, **P3ImiHT**, **P3PyHT**; H_2O : **P3SBDEAHT**)

Die Fluoreszenzspektren zeigen nur marginale Unterschiede der verschiedenen kationischen Polyelektrolyte, jedoch ist deren Maximum im Vergleich mit dem des Bromalkyl-Polymers **P3BrHT** um 8 nm auf 559 nm hypsochrom verschoben. Eine, ebenso auf das Lösungsmittel zurückzuführende, Rotverschiebung auf 588 nm ist für **P3SBDEAHT** festzustellen.

2.1 Kationische Polythiophene als polymere, ionische Flüssigkeiten

2.1.1 Motivation

Neben der Gewinnung von Strom aus neuen bzw. erneuerbaren Quellen steht vor allem auch die Energiespeicherung im Fokus der heutigen Wissenschaft. Der Mangel an adäquaten Möglichkeiten, Energie ohne relativ hohe Verluste zu speichern oder zu transportieren erfordert neue, effizientere Methoden z. B. in der Batterietechnologie.^{119–122} Eine Variable in Batteriesystemen ist der Elektrolyt, welcher das Umgebungsmedium der Elektroden darstellt. Dieser Elektrolyt muss eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit besitzen, sollte aber ebenso über einige Attribute, wie chemische und thermische Stabilität verfügen, um sicherheitsrelevante Bedingungen zu erfüllen.^{122–126} Für den Einsatz solcher Elektrolyt-Materialien sind unter anderem auch polymere, ionische Flüssigkeiten vorstellbar, wie die in Abbildung 17 dargestellten Poly[(*N*-vinylimidazolium)bis(trifluormethansulfon)imid (**40**) und Poly[1-(2-methacryloyloxy)ethyl]-3-butyylimidazoliumbromid (**41**).^{119,122,125}

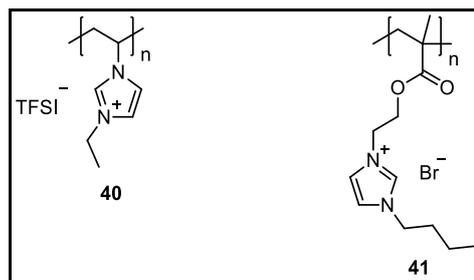


Abbildung 17 Beispiele für polymere, ionische Flüssigkeiten

Materialeigenschaften wie Glasübergangstemperatur und damit einhergehend die Ionenleitfähigkeit können bei diesen ionischen Materialien durch Änderung der Länge von Alkylresten oder durch Variation des Gegenions optimiert werden, was einen interessanten Forschungsansatz ergibt.^{125,127–131} Der Austausch des sp^3 -hybridisierten Polymerrückgrates durch ein konjugiertes π -System führt zudem zur Kombination der elektronischen Leitfähigkeit der Polymerkette mit der angesprochenen Ionenleitfähigkeit.^{120,121,132} Eine Klasse konjugierter, ionischer Flüssigkeiten stellen Thiophen-basierte Polyelektrolyte dar, welche halbleitende Eigenschaften besitzen und leicht aus entsprechenden Bromid-Vorläufer-Polymeren zugänglich sind. Als Grundsystem soll in diesem Kapitel **P3ImiHT** dienen, welches bereits erfolgreich in verschiedenen optoelektronischen Anwendungen eingesetzt werden konnte.⁶⁶ Dabei wird die Abhängigkeit des Glasübergangs und der Ionenleitfähigkeit von verschiedenen Molekül-Strukturmerkmalen, wie der Anzahl der Methylengruppen der Seitenkette und des Gegenions der kationischen Polyelektrolyte, untersucht (Abb. 18).^{129,133,134}

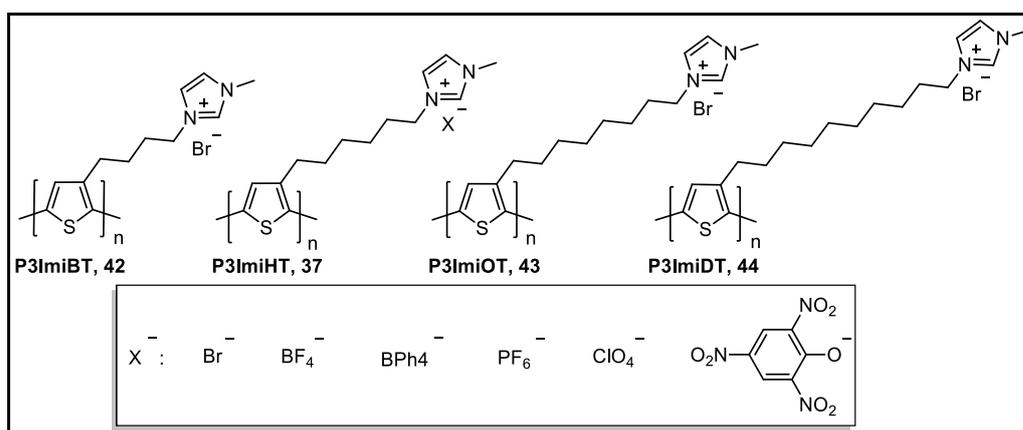


Abbildung 18 Übersicht der synthetisierten polymeren, ionischen Flüssigkeiten

Das Referenzpolymer **P3ImiHT** wird nach literaturbekannten Methoden synthetisiert, wobei wie von der Gruppe um Mukundan Thelakkat beschrieben, durch die Menge an Nickel-Katalysator in der Polymerbildungsreaktion das Molekulargewicht des Vorläufer-Polymers gut eingestellt werden kann. Die weiteren homologen Vorläufer-Polymere werden analog über die sogenannte Grignard-Metathese (GRIM)-Polykondensation hergestellt. Insgesamt werden

Imidazolium-Polyelektrolyte synthetisiert, die 4, 6, 8 oder 10 Methylengruppen zwischen Polythiophen-Rückgrat und kationischen Imidazolium-Einheiten enthalten. Außerdem werden Hexyl-basierte Polyelektrolyte verschiedener Polymerisationsgrade synthetisiert und untersucht.¹¹¹ Weiterhin werden im Falle des Hexyl-basierten Polymers **P3ImiHT** die reaktionsbedingt vorhandenen Bromid-Gegenionen gegen größere Tetrafluoroborat-, Tetraphenylborat-, Hexafluorophosphat-, Perchlorat- und Pikrat-Gegenionen ausgetauscht.

2.1.2 Synthesen der Thiophen-basierten Polyelektrolyte

2.1.2.1 Synthese der 2,5-Dibrom-3-(ω -bromalkyl)thiophene

Ausgehend von 3-Bromthiophen (**47**) können in jeweils zwei Stufen 2,5-Dibrom-3-(ω -bromalkyl)thiophene (**45**) in moderaten Ausbeuten synthetisiert werden. Die Synthesesequenz ist schematisch für Thiophen-Derivate mit unterschiedlich langen Alkylketten in Abbildung 19 darstellt.

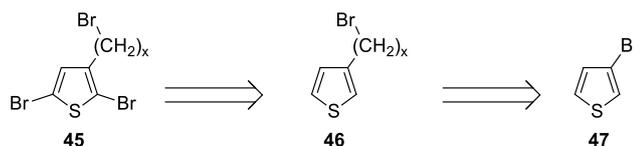


Abbildung 19 Vorgehensweise für die Darstellung von 2,5-Dibrom- ω -bromalkylthiophenen

Im ersten Schritt erfolgt zunächst die Lithiierung von 3-Bromthiophen (**47**), woraufhin ein nucleophiler Angriff der 3-Position des Thiophens am entsprechenden α,ω -Dibromalkan stattfindet, wodurch die korrespondierenden alkylierten Thiophen-Derivate **46** gebildet werden. Die anschließende Reinigung durch Säulenchromatographie liefert die entsprechenden ω -Bromalkylthiophene in moderaten Ausbeuten. Durch nachfolgende zweifache elektrophile Bromierung der Thiophen-Derivate mit *N*-Bromsuccinimid können die für die Polymerbildungsreaktionen benötigten 2,5-Dibromthiophene **45** nach chromatographischer Reinigung in guter bis sehr guter Ausbeute isoliert werden.

Wie in Abbildung 20 dargestellt, wird 3-Bromthiophen (**45**) zunächst mit dem entsprechenden α,ω -Dibromalkan alkyliert.

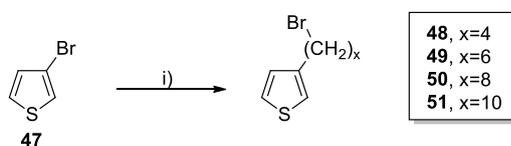


Abbildung 20 Schematische Synthese von ω -Bromalkylthiophenen i) *n*-BuLi, 1,4-Dibrombutan, Hexan/THF, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h

Die erfolgreiche Alkylierung kann durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden, dementsprechend sind zwei Multipletts im aromatischen Bereich von Butyl-Thiophen **48** bei 7,29-7,27 bzw. 6,99-6,96 ppm mit einem Gesamtintegral von 3 H erkennbar. Weitergehend können die Triplets bei 3,45 ppm der Methylengruppe in Nachbarschaft zur Bromid-Endgruppe, sowie bei 2,71 ppm den Wasserstoffatomen in Nachbarschaft zum Thiophen zugeordnet werden. Zudem verursachen die zentralen Methylengruppen der Alkylkette zwei Multipletts bei 1,98-1,90 und 1,86-1,78 ppm. Das durch GC-MS-Messung erhaltene Masse-zu-Ladungsverhältnis von 220,0 (M^+) spricht ebenso für den Syntheseerfolg.

Die anschließende Bromierung mit NBS in 2- und 5-Position der Thiophen-Cyclen liefert die korrespondierenden Thiophen-Monomere (Abb. 21)

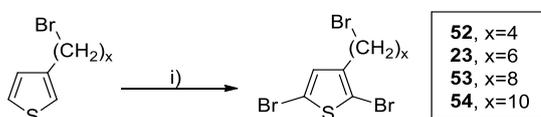


Abbildung 21 Schematische Darstellung der Bromierung von ω -Bromalkylthiophenen i) NBS, DMF, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h

Nach der erfolgreichen Bromierung dient vor allem der aromatische Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Dibrom-Brombutylthiophen **52** als Bestätigung, wo nun das Singulett bei 6,81 ppm mit einem Integral von 1 H dem verbliebenen Proton am Thiophen-Cyclus zugeordnet werden kann. Zusätzlich wird durch Einführung der Bromsubstituenten das Triplett der dem Thiophen benachbarten Wasserstoffatome leicht zu 2,58 ppm hochfeldverschoben, wohingegen die Signale der restlichen aliphatischen Protonen keine wesentlichen Veränderungen zeigen. Das gemessene Massenspektrum (GC-MS, EI) zeigt ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 377,8 (M^+) mit dem typischen Isotopenmuster für drei Bromatome, was die Bromierung ebenfalls beweist.

2.1.2.2 Synthese der neutralen Vorläufer-Polymere

Durch Umsetzung der Dibromthiophene (**45**) mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid können die entsprechenden Thiophen-basierten Grignardverbindungen erhalten werden, welche unter Verwendung von $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ als Katalysator mit verhältnismäßig niedrigen Polydispersitäten und sehr hoher Regioregularität zu den korrespondierenden ω -Bromalkyl-Polythiophenen umgesetzt werden.¹¹¹ Die Synthese ist schematisch in Abbildung 22 gezeigt.

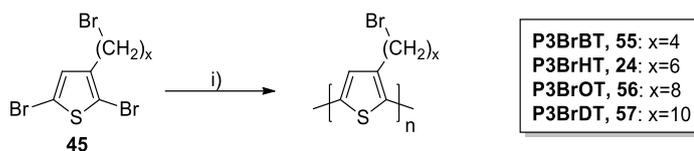


Abbildung 22 Schematische Darstellung zur GRIM-Polykondensation von 3-Alkylthiophenen **45** i) 1. *t*-BuMgCl, THF, RT, 24 h; 2. Ni(dppp)Cl₂, THF, RT, 30 min

Dabei fallen alle Thiophen-basierten Vorläufer-Polymere nach sukzessiver Soxhlet-Extraktion mit den in Tabelle 1 gezeigten zahlenmittleren Molekulargewichten (M_n) und Ausbeuten in den jeweiligen Chloroform-Fractionen an. Zudem sind die Polydispersitäten (PDI) und der entsprechende Polymerisationsgrad (P_n) angegeben.

Tabelle 1 Übersicht der synthetisierten Polythiophene

Polymer	x	M_n^a	PDI ^b	P_n^c	Ausbeute
P3BrBT	4	3.500 ^d	1,30	16,1	10 %
P3BrHT (A)	6	6.700	1,11	27,3	26 %
P3BrHT (B)	6	10.300	1,08	41,7	33 %
P3BrOT	8	14.100	1,15	51,2	53 %
P3BrDT	10	14.900	1,40	49,1	50 %

^ain g/mol; ^b M_w/M_n ; ^cberechnet mit M_n ; ^dermittelt über GPC bei 135 °C mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluent

Das relativ niedrige Molekulargewicht und die „ausbaufähige“ Ausbeute von **P3BrBT** ist durch die begrenzte Löslichkeit in Chloroform und THF erklärbar. Dennoch befindet sich der PDI in einem für GRIM-Polykondensationen üblichen Rahmen von unter 1,50, was die Anwendbarkeit der Methode auf Butylthiophen **52** bestätigt. Durch Verwendung unterschiedlicher Katalysatormengen kann **P3BrHT** mit zwei verschiedenen Molekulargewichten hergestellt werden,¹¹¹ was eine Untersuchung des Einflusses des Polymerisationsgrades auf die Morphologie und Ionenleitfähigkeit erlauben soll. Die Hexyl-Vorläufer-Polymere (**P3BrHT A** und **B**) können mit geringen Polydispersitäten und in moderater Ausbeute synthetisiert werden. Die Octyl- und Decyl-Variante **P3BrOT** und **P3BrDT** können in relativ guten Ausbeuten von etwa 50 % mit ebenfalls geringen Polydispersitäten isoliert werden.

In allen ¹H-NMR-Spektren ist die für Polymere typische Signalverbreiterung zu erkennen. Die charakteristischen Signale sind für alle fünf Polymere sehr ähnlich, dementsprechend ist für **P3BrBT** bei 7,07-6,94 ppm ein Multiplett zu erkennen, welches dem aromatischen Wasserstoffatom am Thiophen zugeordnet wird. Die diesem Wasserstoffatom äquivalenten Protonen der anderen Polymere verursachen jeweils ein Singulett bei 7,00 ppm. Auch das Signal der Brommethylengruppen kann in den Spektren aller Polymere beobachtet werden und

spaltet im Fall von **P3BrBT** in ein Multiplett, bei den drei anderen Polymeren jeweils in Triplets auf. Die Signale liegen im Bereich von 3,53 (Butyl) bis 3,39 ppm (Decyl), wobei eine sukzessive Hochfeldverschiebung mit zunehmender Zahl an Methylengruppen zu erkennen ist. Die Methylengruppen in Nachbarschaft zum Thiophen-Cyclus verursachen Signale zwischen 2,94-2,71 ppm. Weiterhin lassen sich die restlichen Multipletts im aliphatischen Bereich jeweils den verbliebenen CH₂-Gruppen der Alkylketten zuordnen, die im Vergleich zu den Monomeren nur geringfügige Änderungen zeigen.

2.1.2.3 Synthese der Polyelektrolyte

Die endständigen Bromid-Substituenten der Vorläufer-Polymere stellen eine gute Abgangsgruppe für nucleophile Substitutionen dar, wodurch der Austausch durch *N*-Methylimidazol mit anschließender Reinigung mittels Dialyse gegen Methanol in guten bis sehr guten Ausbeuten erfolgt. Die Reaktion ist in Abbildung 23 gezeigt.^{66,92}

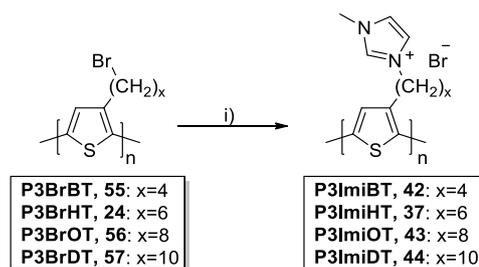


Abbildung 23 Allgemeine polymeranaloge Reaktion zur Darstellung der kationischen Polyelektrolyte i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Bereits während der Reaktion ist eine Änderung des Löslichkeitsverhaltens der Polymere durch deren Ausfallen aus der Reaktionslösung bemerkbar. Die hergestellten Polyelektrolyte sind nach erfolgter Reaktion vor allem in sehr polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Wasser oder DMSO löslich, was als erstes Indiz für eine erfolgreiche Synthese betrachtet werden kann. Zudem kann der Syntheserfolg durch ¹H-NMR-Spektroskopie bewiesen werden, da in allen Spektren das charakteristische Signal der Brommethylengruppe bei etwa 3,45 ppm (Abb. 24, blau) nicht mehr vorhanden ist. In Abbildung 24 sind zur Veranschaulichung der wesentlichen Unterschiede die ¹H-NMR-Spektren von Vorläufer-Polymer **P3BrHT** in C₂D₂Cl₄ und Polyelektrolyt **P3ImiHT** in Methanol-d₄ dargestellt.

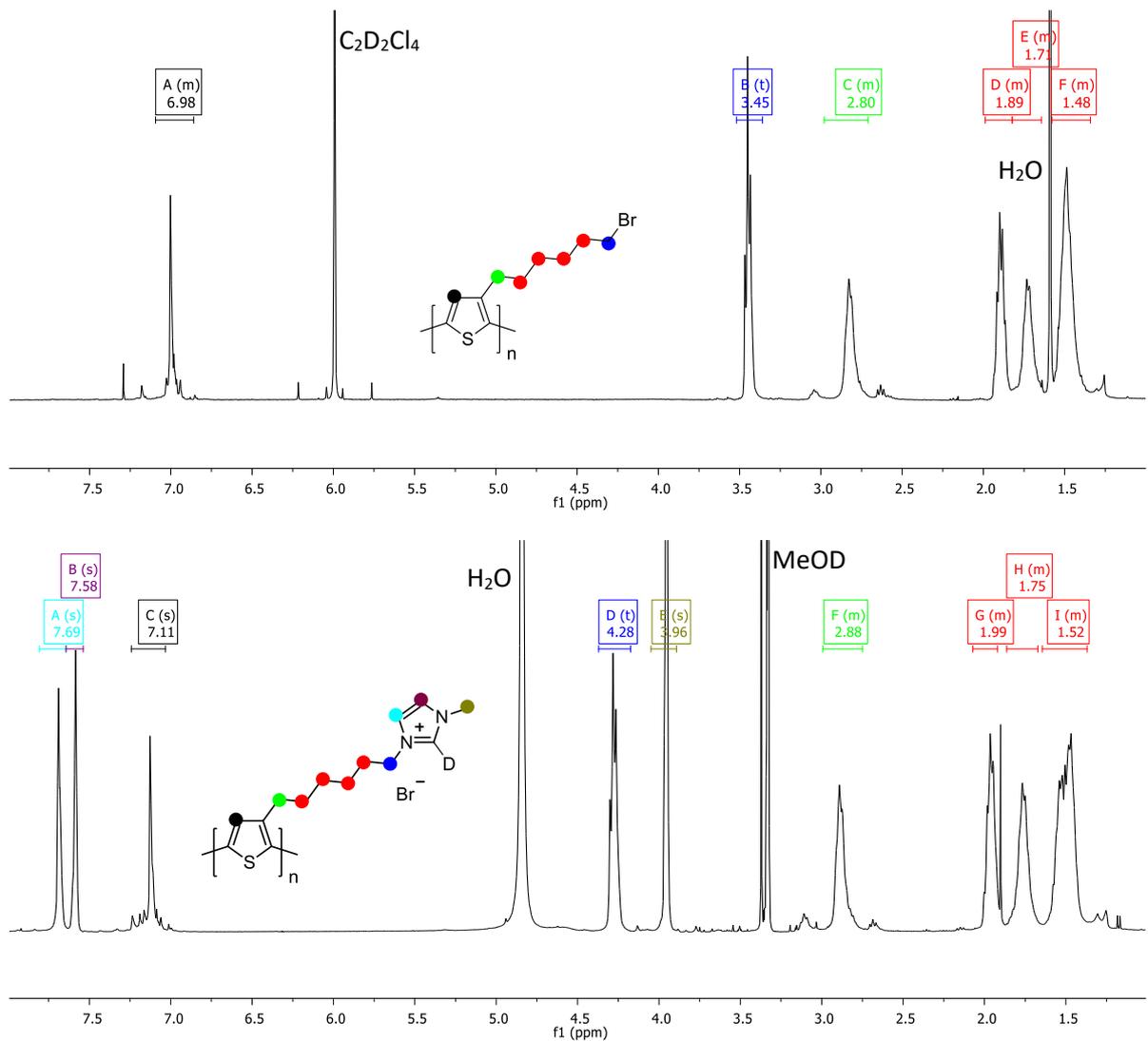


Abbildung 24 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Vorläufer-Polymer P3BrHT (oben) und Polyelektrolyt P3ImiHT (unten)

In allen Spektren ist jeweils ein Signal bei ungefähr 4,20 ppm (blau) erkennbar, welches der endständigen Methylengruppe in Nachbarschaft zum Stickstoff zugeordnet wird. Zudem kann das Singulett der Methylgruppe der Imidazolium-Einheit bei ca. 3,95 ppm (ocker) identifiziert werden. Im aromatischen Bereich verursachen neben dem Thiophen-Proton auch die Wasserstoffatome des Imidazols Signale zwischen 7,80 und 7,50 ppm (cyan; violett). Dabei ist ebenso zu beobachten, dass in deuteriertem Methanol das Signal des Protons zwischen beiden Stickstoffatomen des Imidazol-Rings nicht zu sehen ist. Dies kann mit einem Wasserstoff-Deuterium-Austausch erklärt werden, der über die Bildung des sogenannten Arduengo-Carbens abläuft und in deuteriertem Dimethylsulfoxid nicht zu beobachten ist, weshalb in diesem Lösungsmittel ein Singulett bei 9,51 ppm im Spektrum zu erkennen ist.¹³⁵

Aus den in Abbildung 25 gezeigten optischen Spektren der verschiedenen kationischen Polyelektrolyte ist ersichtlich, dass die unterschiedlichen Alkylreste keinen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben.

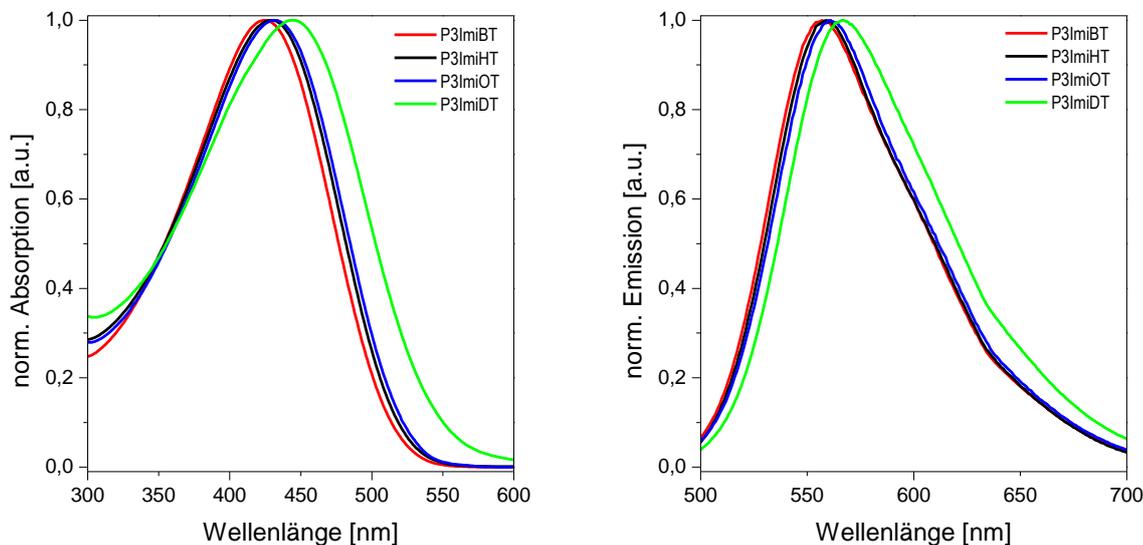


Abbildung 25 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Thiophen-basierten Polyelektrolyte mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge, aufgenommen in Methanol

Erwartungsgemäß zeigen die Polyelektrolyte allesamt die für Polythiophene typischen optischen Eigenschaften, wobei die Absorptionsmaxima im Bereich von 425 nm für **P3ImiBT** bis 446 nm für **P3ImiDT** liegen. Das leicht bathochrom verschobene Maxima der Decyl-Variante wird auf den höheren Anteil unpolarer Seitenketten zurückgeführt, was zu einer verschlechterten Löslichkeit in Methanol führt.¹¹⁷ Der gleiche Sachverhalt trifft auch auf die Emissionsspektren der kationischen Polyelektrolyte zu, wobei die Differenz zwischen den jeweiligen Maxima mit 9 nm zwischen Butyl- und Decyl-Variante etwa um die Hälfte geringer ausfällt. Zur Veranschaulichung sind die Maxima der optischen Spektren der Polyelektrolyte und der jeweiligen Vorläufer-Polymere in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Polythiophene mit unterschiedlich langen Alkylketten und der korrespondierenden Polyelektrolyte

CH ₂ -Gruppen	Vorläufer-Polymer		Polyelektrolyt	
	$\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] ^b	$\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] ^c	$\lambda_{\text{max. Em.}}$ [nm] ^d
4	436	568 (460)	425	557 (440)
6	439	568 (460)	435	559 (440)
8	437	568 (430)	432	560 (440)
10	440	568 (460)	446	566 (440)

^aAbsorptionsmaxima in CHCl₃; ^bEmissionsmaxima in CHCl₃ mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern;
^cAbsorptionsmaxima in MeOH; ^dEmissionsmaxima in MeOH mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

2.1.2.4 Austausch der Bromid-Gegenionen von P3ImiHT-Br

Durch Variation des Gegenions zu größeren Anionen soll u.a. die Fähigkeit der Polyelektrolyte, geordnete Strukturen auszubilden, eingeschränkt werden, um so die Morphologie der Feststoffe zu beeinflussen. Dazu wird exemplarisch das Bromid-Gegenion des Hexyl-Polyelektrolyten **P3ImiHT-Br** gegen verschiedene größere und weniger stark koordinierende Ionen, welche in Abbildung 26 gezeigt sind, ausgetauscht.^{127,134,136-138}

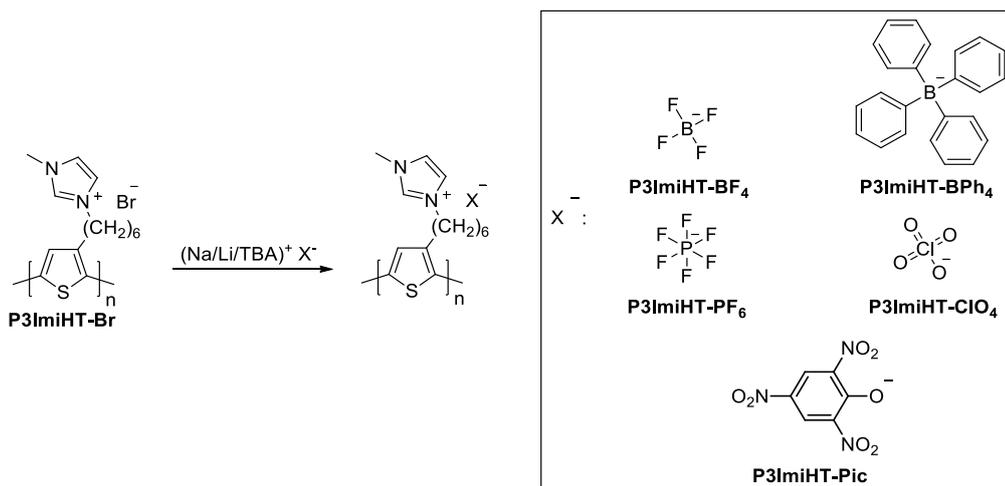


Abbildung 26 Schematische Darstellung der Ionenaustauschreaktionen und Übersicht der verwendeten Gegenionen

Zum Austauschen der Ionen wird eine Lösung der entsprechenden Natrium-, Lithium- oder Tetrabutylammonium-Salze in Methanol mit der Lösung des Bromid-Polyelektrolyten **P3ImiHT-Br** vermischt. Durch das Verwenden von Methanol als Lösungsmittel fallen die Polyelektrolyte bei der Austauschreaktion aus und können durch Abfiltrieren und mehrfaches Waschen mit Methanol in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Der Einbau der neuen Gegenionen kann durch NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Neben dem unveränderten ¹H-NMR-Spektrum können im ¹¹B-NMR- und ¹⁹F-NMR-Spektrum von **P3ImiHT-BF₄** die Signale bei -1,21 ppm bzw. -149,14 und -149,19 ppm dem Tetrafluorborat-Ion zugeordnet werden. Auch im ¹¹B-NMR-Spektrum von **P3ImiHT-BPh₄** kann über das Signal bei -6,55 ppm das Vorhandensein des Tetraphenylborat-Ions verifiziert werden. Zudem verursachen die Protonen der Phenylringe des Gegenions im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums ein Multiplett bei 7,21-7,17 ppm und zwei Triplets bei 6,91 respektive 6,78 ppm. Die Integrale dieser Signale stehen in guter Übereinstimmung mit den Integralen der übrigen Wasserstoff-Signale des Polyelektrolyten, wodurch ein (nahezu) quantitativer Ionenaustausch belegt wird. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **P3ImiHT-PF₆** kann das Dublett bei -70,57 ppm ($J=711,0$ Hz) dem Gegenion zugeordnet werden. Da die sechs Fluoratome einen Kernspin von jeweils $\frac{1}{2}$ besitzen, ist im ³¹P-NMR-Spektrum ein Heptett bei

-143,99 ppm mit einer Kopplungskonstante von 711,0 Hz erkennbar, was mit dem ^{19}F -NMR-Spektrum gut korreliert. Nach dem Ionenaustausch mit Pikrat zu **P3ImiHT-Pic** kann im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 8,57 ppm dem elektronenarmen Pikrat-Ring zugeordnet werden, wobei auch in diesem Fall das Integral des Gegenions den nahezu vollständigen Ionenaustausch belegt. Die Umsetzung von **P3ImiHT-Br** zu **P3ImiHT-ClO₄** wird aufgrund der gleichen Synthesedurchführung und des exakt selben Verhaltens der Probe ohne nähere Analyse als erfolgreich angenommen.

2.1.3 Charakterisierung der ionischen, polymeren Flüssigkeiten

Die synthetisierten ionischen, polymeren Flüssigkeiten wurden an der Universität Ioannina in Griechenland von Prof. Dr. George Floudas und Achilleas Pipertzis in Hinblick auf ihre Ionenleitfähigkeit untersucht. Dieses Kapitel gibt nur eine Zusammenfassung der Ergebnisse wieder, für eine detaillierte Beschreibung sei an dieser Stelle auf die gemeinsame Veröffentlichung hingewiesen (Pipertzis *et al.*, *Macromolecules*, **2018**, 51, 6440-6450). Zunächst wurden die verschiedenen Polyelektrolyte auf ihre thermodynamischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Glasübergangstemperatur mittels DSC (*differential scanning calorimetry*) hin untersucht. Dabei kann ein klarer Zusammenhang mit der chemischen Struktur festgestellt werden, wobei die Glasübergangstemperatur mit verlängerter Alkylkettenlänge von 335 K (**P3ImiBT**) auf 283 K (**P3ImiDT**) sinkt. Ebenso hat die Größe des Gegenions einen Einfluss auf den Glasübergang, wobei für **P3ImiHT-BF₄** mit 290 K die niedrigste und für **P3ImiHT-BPh₄** mit 367 K die höchste Glasübergangstemperatur festzustellen ist, was auf einen unterschiedlichen Einfluss der Gegenionen auf die Segmentdynamik zurückgeführt wird. Durch Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS, *wide-angle x-ray scattering*) kann gezeigt werden, dass die Polyelektrolyte geordnete, lamellare Strukturen ausbilden.^{130,139} Dabei hat die Länge der Seitenketten einen wesentlichen Einfluss auf diese sogenannte Selbstorganisation, was durch die verschiedenen Bragg-Reflexe bewiesen wird. Die Polyelektrolyte kennzeichnet eine Nanophasenseparation, wodurch geordnete, lamellare Strukturen entstehen, wobei eine Zunahme der langen Periode der Röntgenstreuung von 2,32 nm für das Butyl-Polymer bis hin zu 3,23 nm im Falle des Decyl-Polymers zu erkennen ist.¹⁴⁰ Mit Erhöhung der Länge der Seitenketten wird die effektive Entfernung der π -konjugierten Polymerrückgrate in der Ebene der Thiophen-Ringe größer, was für jede weitere Methyleneinheit 0,176 nm ausmacht. Dieser Wert belegt eine nicht

integrierende Anordnung der Seitenketten (Abb. 27). Zusätzlich ist ein Bragg-Reflex für das π - π -Stacking der Polythiophen-Ketten zu beobachten (0,35 nm), besonders für **P3ImiBT** und **P3ImiHT**. In Abbildung 27 ist der lamellare Aufbau von **P3ImiBT** schematisch gezeigt.

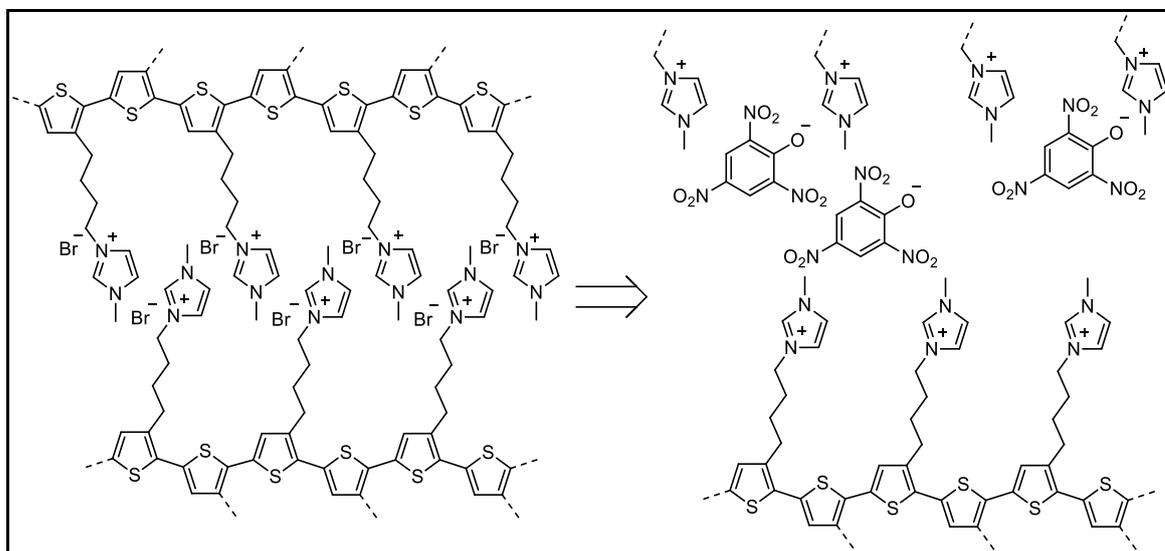


Abbildung 27 Schematische Darstellung der lamellaren Struktur von **P3ImiBT** und „Aufweichung“ der lamellaren Ordnung durch größere Pikrat-Gegenionen

Je nach Größe der Gegenionen werden diese lamellaren Strukturen hingegen „aufgeweicht“, was im Fall von Pikrat und Tetraphenylborat an einer Einlagerung zwischen den lamellaren Lagen der Polyelektrolyte liegt (Abb. 27 rechts).¹⁴¹ Für die Polyelektrolyte mit Gegenionen mittlerer Größe (wie Perchlorat und Hexafluorophosphat) kommt es zur unvollständigen Aufhebung der geordneten Strukturen. Weiterhin wurde die Ionen-Leitfähigkeit der verschiedenen Polyelektrolyte gemessen werden, wobei die Ionen-Leitfähigkeit mit steigender Anzahl an Methylengruppen sukzessive verbessert wird. Dementsprechend zeigt **P3ImiDT** bei festgesetzter Temperatur von allen Bromid-Polymeren die höchste Leitfähigkeit. Ebenso kann die Abhängigkeit von der Größe des Gegenions bestimmt werden, wobei **P3ImiHT-BF₄** die besten Ergebnisse zeigt. Somit kann für das Tetrafluoroborat-Polymer bei erhöhter Temperatur eine Ionen-Leitfähigkeit von bis zu 3×10^{-3} S/cm erreicht werden, trotzdem ist die entsprechende Ionen-Leitfähigkeit bei 303 K mit einem Wert von $1,2 \times 10^{-8}$ S/cm relativ gering. Die hohen Ionen-Leitfähigkeiten der Polyelektrolyte können mit Hilfe der sogenannten Bjerrum-Länge diskutiert werden, welche als Abstand zweier Ladungen definiert ist, bei dem die elektrostatische gleich der thermischen Energie ist. Abhängig von der Länge der Seitenketten variiert dieser Abstand von 3,7 bis 6,8 nm und für **P3ImiHT** in Abhängigkeit vom Gegenion im Bereich von 2,2 bis 6,9 nm. Die geringste Bjerrum-Länge besitzt **P3ImiHT** mit Tetrafluoroborat-Anion (2,2 nm), welches ebenso eine hohe dielektrische Permittivität

aufweist. Dementsprechend liegen Bjerrum-Länge und die lange Periode der lamellaren Struktur (2,45 nm) in einem ähnlichen Bereich, wobei für eine gute Anionen-Leitfähigkeit ein geordnetes Schicht-System notwendig ist, dessen Periodizität im Bereich der Bjerrum-Länge liegt. Hingegen zeigen Materialien bei denen die Bjerrum-Länge mehreren Perioden entspricht, und ebenso amorphe Systeme, nur geringe Ionenleitfähigkeiten, da die Anionen mehreren Lagen zugeordnet werden können.¹⁴²

2.2 Polythiophen-basierte zwitterionische Polyelektrolyte

2.2.1 Motivation

Wie bereits erwähnt kann die Effizienz organischer Solarzellen durch den Einsatz einer zusätzlichen Schicht eines konjugierten Polyelektrolyten wesentlich verbessert werden, wobei unter anderem Dipoleffekte von entscheidender Bedeutung sind.^{68,112} Jedoch ist durch die freie Beweglichkeit der Gegenionen kationischer und anionischer Polyelektrolyte bei diesen der effektive Dipol nicht genau definierbar. Dahingegen weisen Polyzwitterionen durch die Abwesenheit von Gegenionen ein gewissermaßen festgesetztes Dipolmoment auf, welches, wie in Abbildung 28 schematisch dargestellt, über die Distanz zwischen positiver und negativer Ladung bestimmt wird.^{112,114}

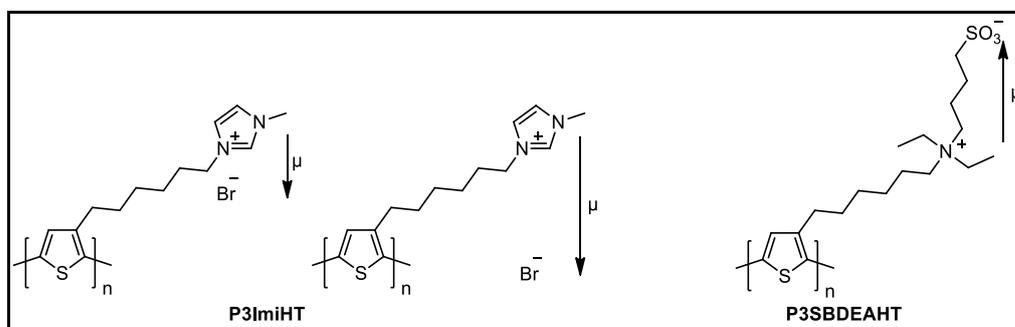


Abbildung 28 Dipolmomente von kationischen Polyelektrolyten mit unterschiedlichen, willkürlichen Distanzen zwischen positiver Ladung und Gegenion und zwitterionischer Polyelektrolyt mit festgesetzter Distanz

Wird die Distanz zwischen beiden kompensierenden Ladungen eines Polyzwitterions variiert, sollte dies durch die miteinhergehende Dipolmomentänderung zu einem entscheidenden Effekt auf die Grenzflächenmodifikation von organisch/anorganischen Grenzflächen führen. Dementsprechend wird im folgenden Kapitel die Synthese von zwitterionischen Polyelektrolyten beschrieben, die zwischen zwei und fünf Methylengruppen zwischen positiv und negativ geladener Funktionalität besitzen. Dafür soll ein einziges literaturbekanntes Vorläufer-Polyamin als Ausgangsmaterial dienen, das mit entsprechenden elektrophilen

Alkylierungsmitteln umgesetzt werden kann.^{107,112,114} Weiterhin wird die Länge der Alkylkette am Thiophen-Rückgrat von sechs auf vier Methylengruppen verringert, um einen Einfluss auf die räumliche Distanz zwischen zwitterionischer Seitengruppe und konjugiertem Polymerrückgrat untersuchen zu können.

2.2.2 Synthese zwitterionischer Polyelektrolyte mit variierter „Spacer“-Länge

Ausgehend von **P3BrHT** wird unter literaturbekannten Bedingungen **P3DEAHT**, welches als Ausgangsmaterial für die nachfolgend vorgestellten, zwitterionischen Polyelektrolyte dient, in guter Ausbeute synthetisiert. Durch Verwendung entsprechender Sulfonsäure- bzw. Carbonsäurederivate als Alkylierungsmittel, sollten Polyzwitterionen mit variierter „Spacer“-Länge zwischen positiver und negativer Ladung zugänglich sein. Unter ähnlichen Bedingungen, wie bei der Synthese von **P3SBDEAHT** mit vier Methylengruppen zwischen positiver und negativer Ladung angewendet, kann die Variante mit Propyl-„Spacer“ **P3SPDEAHT** ebenfalls durch Ringöffnung des fünfgliedrigen Sultons **60** in einer Ausbeute von 62 % dargestellt werden (Abb. 29).^{107,143}

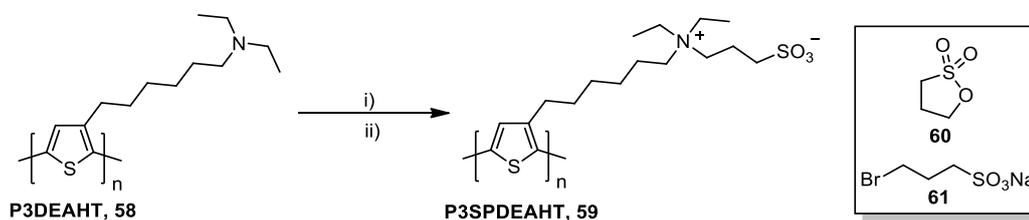


Abbildung 29 Synthese von **P3SPDEAHT** i) 1,3-Propansulton (**60**), „neat“, 90 °C, 72 h;
ii) Natrium 3-Brompropansulfonat (**61**), Toluol/Wasser, 90 °C, 72 h

Alternativ kann Natrium 3-Brompropansulfonat (**61**) als offenkettiges Alkylierungsmittel verwendet werden, wobei das Bromid einer nucleophilen Substitution durch den Amin-Stickstoff des Polymers unterliegt. Dadurch kann die Ausbeute nach erfolgter Dialyse gegen Methanol und Wasser von 62 % deutlich auf 86 % erhöht werden. Die Reaktion wird in einem Zweiphasensystem aus Toluol und Wasser durchgeführt, wobei die durch das Polymer verursachte Rotfärbung bei abgeschlossener Reaktion von der organischen in die wässrige Phase wechselt. Zudem ist die Handhabung des nicht hydrolyseempfindlichen Natriumsalzes **61**, verglichen mit Sulton **60**, stark vereinfacht. Der Syntheserfolg beider Reaktions-Varianten kann vor allem mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie belegt werden. Demnach kann das Singulett bei 6,92 ppm den aromatischen Protonen der Hauptkette zugeordnet werden und zeigt keine bedeutende Änderung im Vergleich zu den neutralen Vorläufer-Polymeren

P3BrHT und **P3DEAHT**. Weiter verursachen die vier Methylengruppen in Nachbarschaft zum Stickstoff ein Multiplett zwischen 3,31-2,80 ppm. Das Multiplett bei 2,77-2,54 ppm mit einem Integral von 4 H kann der Sulfonat-Methylengruppe und der dem Thiophen-Cyclus benachbarten CH₂-Gruppe zugewiesen werden. Die restlichen Signale bei 2,05-1,71 (m), 1,53 (s) und 1,28 (s) werden durch die übrigen Methylen-Protonen verursacht. Abschließend können die endständigen Methylgruppen durch das Singulett bei 1,10 ppm nachgewiesen werden.

Die kettenverkürzte Ethyl-Variante kann durch Reaktion von **P3DEAHT** mit Natrium 2-Chlorethansulfonat (**63**) und anschließender Dialyse gegen Methanol und Wasser unter den gleichen Bedingungen in sehr guter Ausbeute hergestellt werden (Abb. 30).

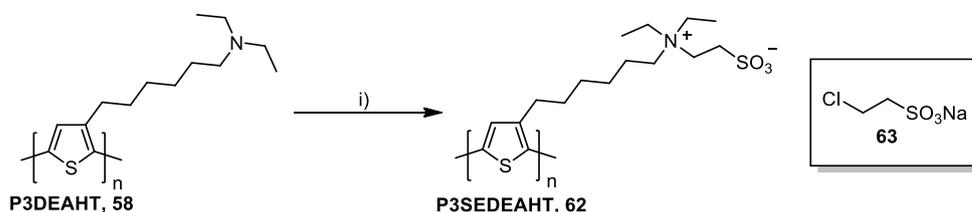


Abbildung 30 Darstellung von **P3SEDEAHT** i) Natrium 2-Chlorethansulfonat (**63**), Toluol/Wasser, 90 °C, 72 h

Der Syntheserfolg kann unter Zuhilfenahme von ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden, wobei das Multiplett bei 7,15-7,09 ppm den aromatischen Protonen des Polymerrückgrates, welche erwartungsgemäß nur eine marginale Änderung zeigen, zugeordnet wird. Die Protonen der Ammonium-Gruppe verursachen ein Singulett bei 3,25 ppm mit einem Integral von 8 H. Weiter wird das Multiplett bei 3,04-2,73 ppm sowohl den der Sulfonatgruppe benachbarten, als auch den sich am Thiophen-Rückgrat befindlichen Methylengruppen zugeordnet. Die verbliebenen Multipletts bei 1,78-1,52, 1,51-1,27 und 1,26-1,00 ppm werden von den restlichen CH₂-Gruppen der Alkylkette, sowie den terminalen Methylgruppen hervorgerufen.

Die Synthese eines analogen Pentyl-Derivats mit offenkettigem Sulfonat oder korrespondierendem Sulton scheidet an der Verfügbarkeit entsprechender Reagenzien, weshalb für eine Verlängerung der „Spacer“-Länge auf fünf Methylengruppen als Ausweichmöglichkeit 6-Bromhexansäure (**65**) verwendet wird. Dazu wird zunächst unter Zuhilfenahme von Natronlauge 6-Bromhexanoat gebildet und mit Vorläufer-Polymer **P3DEAHT** zur Reaktion gebracht. Die in Abbildung 31 gezeigte Synthese liefert den gewünschten Methanol-löslichen Polyelektrolyten nach Dialyse gegen Methanol in sehr guter Ausbeute.

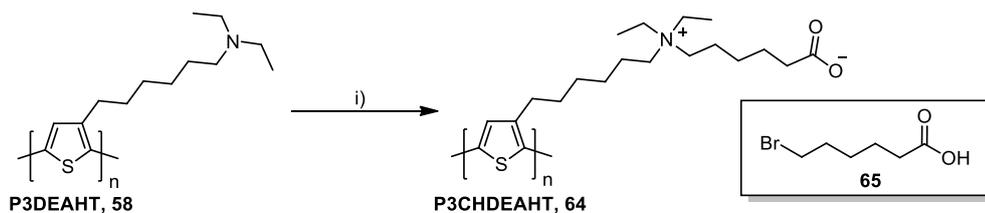


Abbildung 31 Synthese von **P3CHDEAHT** i) 6-Bromhexansäure (**65**)/NaOH, Toluol/Wasser, 90 °C, 72 h

Die erfolgreiche Synthese von **P3CHDEAHT** kann mit Blick auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt werden, wobei im aromatischen Bereich keine bedeutsamen Änderungen im Vergleich zum Polyamin **P3DEAHT** auftreten. Das Multiplett im Bereich von 3,19-2,74 ppm wird den Methylengruppen am Stickstoff und am Thiophen zugeordnet. Die zum Carboxylat α -ständige, sowie die zum Stickstoff β -ständigen Methylengruppen verursachen ein Multiplett bei 1,87-1,62 ppm. Die verbliebenen Multipletts bei 1,60-1,39 und 1,35-1,16 ppm können den übrigen Methylengruppen der Alkylketten und den endständigen Methylgruppen zugeordnet werden.

Aus den in Abbildung 32 gezeigten optischen Spektren der zwitterionischen Polyelektrolyte mit variiertes „Spacer“-Länge ist ersichtlich, dass diese sich in Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften nur geringfügig unterscheiden.

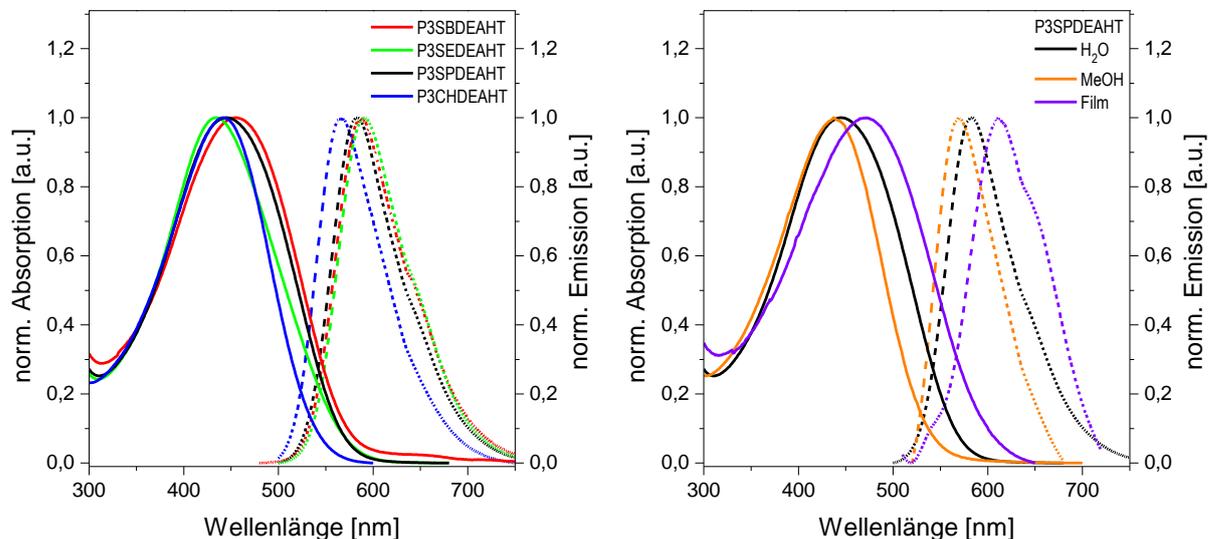


Abbildung 32 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (----) der zwitterionischen Polyelektrolyte in Lösung (H_2O : **P3SBDEAHT**, **P3SPDEAHT** und **P3SEDEAHT**; MeOH: **P3CHDEAHT**) (links) und Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom Lösungsmittel (H_2O , MeOH, Film) für **P3SPDEAHT** (rechts)

Die Absorptionsmaxima der Sulfonat-zwitterionen zeigen mit zunehmender Anzahl an Methylengruppen zwischen positiver und negativer Ladung eine bathochrome Verschiebung um jeweils etwa 10 nm von 434 nm für **P3SEDEAHT** über 446 nm für **P3SPDEAHT** auf 455 nm für **P3SBDEAHT**. Die in Wasser gemessenen Emissionsmaxima liegen im Bereich von 582 bis 591 nm. In Abbildung 32 (rechts) ist ebenfalls die Lösungsmittelabhängigkeit der

optischen Eigenschaften von **P3SPDEAHT** dargestellt, woraus ein Unterschied zwischen dem in Wasser und dem in Methanol gemessenen Spektrum ersichtlich ist. Die Absorptionsbande in Methanol fällt dabei erheblich schmaler aus als in Wasser, wobei das Maximum hypsochrom von 446 nm auf 438 nm verschoben ist. In Hinblick auf diesen Sachverhalt kann auch das leicht abweichende Verhalten von **P3CHDEAHT**, dessen Spektren aufgrund der abweichenden Löslichkeit ebenfalls in Methanol gemessen sind, erklärt werden.^{117,144} Dementsprechend sind die Emissionsmaxima in Methanol im Vergleich zu den in Wasser gemessenen Spektren um ca. 15 nm auf 569 nm (drei CH₂-Gruppen) bzw. 567 nm (fünf CH₂-Gruppen) hypsochrom verschoben. Die Maxima der Spektren erfahren im Feststoff sowohl in Absorption als auch in der Fluoreszenz eine bathochrome Verschiebung um 23 bzw. 29 nm im Vergleich zu den Spektren in Wasser. In Tabelle 3 sind die Absorptions- und Emissionsmaxima der Polyzwitterionen mit variierter „Spacer“-Länge zwischen positiver und negativer Ladung zusammengefasst.

Tabelle 3 Optische Eigenschaften der zwitterionischen Polyelektrolyte

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^b	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^c	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^d
P3SEDEAHT	434	478	591 (450)	611 (550)
P3SPDEAHT	446	469	582 (450)	582 (450)
P3SBDEAHT	455	461	588 (460)	600 (460)
P3CHDEAHT	442	467	567 (470)	606 (480)

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bAbsorptionsmaxima im Feststoff; ^cEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern; ^dEmissionsmaxima im Film mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

Abschließend ist festzuhalten, dass ausgehend von nur einem neutralen Polyamin **P3DEAHT** die Synthese zwitterionischer Polyelektrolyte mit unterschiedlichen „Spacer“-Längen von zwei bis fünf Methylengruppen zwischen positiver und negativer Ladung möglich ist. Die Verwendung offenkettiger Alkylierungsmittel zur Generierung der zwitterionischen Funktionalitäten ist vergleichsweise einfach und erfordert im Gegensatz zu klassischen Methoden mit cyclischen Sul-tonen keine wasserfreien Bedingungen. Zu beachten ist nicht uneingeschränkte Vergleichbarkeit der Sulfonat-Polyzwitterionen mit dem Carbonsäure-Derivat, da **P3CHDEAHT** bei niedrigen pH-Werten in Wasser protoniert vorliegen sollte.

2.2.3.1 Rasterkraftmikroskopische Analyse der Polyzwitterionen

Für einen durch *drop casting* aus einer Methanol-Lösung gebildeten Polymerfilm von **P3SPDEAHT** kann gezeigt werden, dass vesikuläre Strukturen auftreten. In AFM-

Aufnahmen (Rasterkraftmikroskopie, Abb. 33) dieser Filme ist ersichtlich, dass diese etwa 0,4 bis 1,2 μm großen Vesikel allerdings instabil sind, was in einem Aufplatzen resultiert.

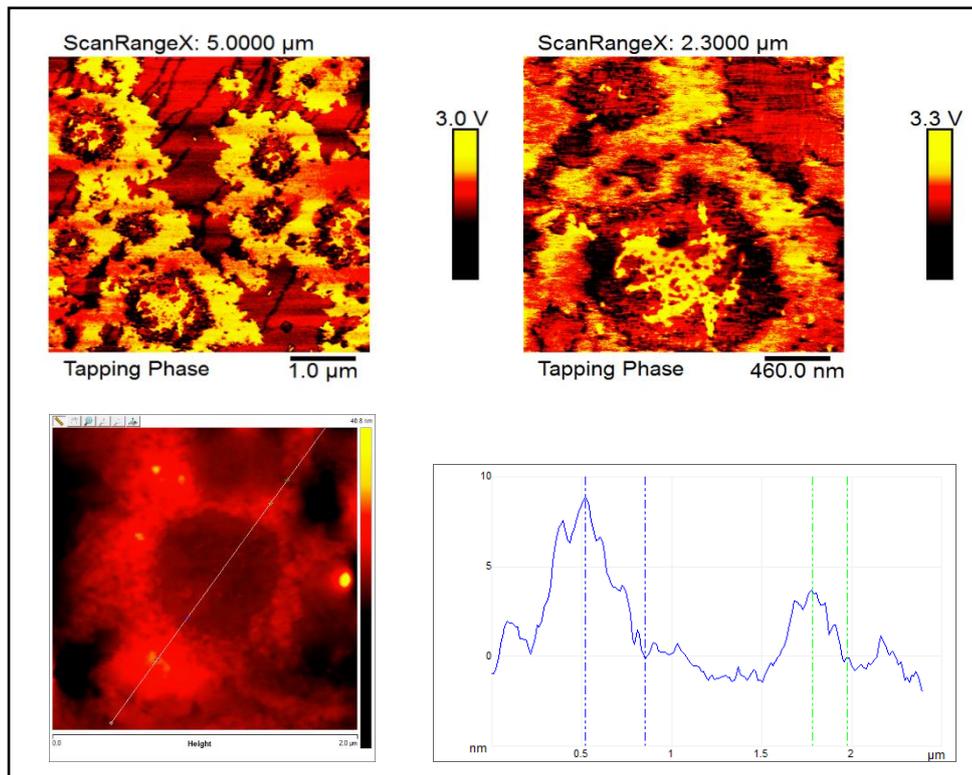


Abbildung 33 AFM-Aufnahmen („tapping phase“, oben) und Höhenprofil (Topographie, unten) eines mittels drop casting hergestellten Polymerfilms von **P3SPDEAHT** auf Glimmer (30 μL , Konzentration: 0,08 mg/mL)

Durch das Aufplatzen der Vesikel wird das Polymer in einem relativ weiten Radius verteilt, wodurch die Vesikelränder verhältnismäßig flach und breit sind. Dies kann durch eine Höhenanalyse des Vesikelquerschnitts festgestellt werden (siehe Abb. 33, unten rechts). Im Gegensatz zu **P3SPDEAHT** sind für die anderen Polyzwitterionen keine ausgeprägten mikroskopischen Strukturen feststellbar, was die Instabilität der ausgebildeten Vesikel unterstreicht.

2.2.3 Synthese von Thiophen-basierten Butyl-Polyzwitterionen

Um den Einfluss des elektronenreichen Polymerrückgrates auf die ionischen Seitengruppen untersuchen zu können, wird die räumliche Distanz zwischen Thiophen-Cyclen und der Ammonium-Funktionalität verringert. Die Synthese der Butylthiophen-Polyzwitterionen erfolgt ebenfalls über ein Polyamin, das durch polymeranaloge Reaktionen in verschiedene zwitterionische Polyelektrolyte umgesetzt werden kann. Aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit von **P3BrBT** und den damit verbundenen geringen Molekulargewichten und

Ausbeuten, wird für die Synthese der Butyl-Polyzwitterionen jedoch eine leicht geänderte Strategie gewählt. Dabei soll ebenfalls die problematische polymeranaloge Reaktion zur Darstellung der neutralen Polyamine umgangen werden, indem ein bereits zum entsprechenden Amin umgesetztes Thiophen-Monomer in der Polykondensation eingesetzt wird. Im ersten Schritt wird dazu das korrespondierende Bromalkyl-Thiophen **52**, unter ähnlichen Bedingungen wie beim Polymer, mit Diethylamin zum Amin-Monomer **66** und anschließend unter den üblichen GRIM-Polykondensationsbedingungen zum Polyamin **P3DEABT** umgesetzt (Abb. 34).¹¹¹

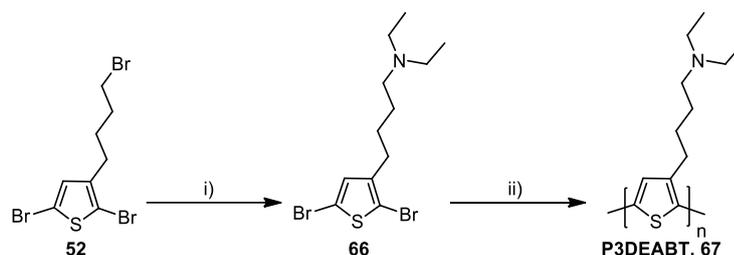


Abbildung 34 Synthesestrategie zur Herstellung des neutralen, Aminobutyl-Polythiophens **P3DEABT** i) Diethylamin, DMF/THF, 60 °C, 48 h; ii) 1. *t*-BuMgCl, THF, RT, 24 h; 2. Ni(dppp)Cl₂, THF, RT, 30 min

Die nucleophile Substitution von Bromid **52** mit Diethylamin liefert zunächst das protonierte Ammonium-Salz, welches durch einen Säure-Base-Trennungsgang aufgereinigt und deprotoniert wird. Dementsprechend kann Amin-Monomer **66** ohne chromatographische Reinigung in vernünftiger Ausbeute synthetisiert werden und steht für die anschließende GRIM-Polykondensation zur Verfügung, welche analog zu den Bromid-Polymeren (siehe Kapitel 2.1) durchgeführt wird. Nach Dialyse gegen eine Mischung aus Chloroform und Methanol in einer Dialysemembran mit einem Größenausschlussgrenzwert von 5.000-8.000 g/mol kann das Vorläufer-Polymer **P3DEABT** in guter Ausbeute isoliert werden. Der Erfolg bei der Synthese des Amin-Monomeren **66** kann dabei unter anderem durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden, wobei im Spektrum das für Thiophene typische Singulett bei 6,81 ppm zu erkennen ist. Im aliphatischen Bereich deuten vor allem das Triplett bei 2,56 und das Quartett bei 2,54 ppm der, jeweils in Nachbarschaft zum Stickstoff befindlichen, Methylengruppen auf eine erfolgreiche Substitution hin. Zudem werden die drei Multipletts bei 2,48-2,43, 1,62-1,54 und 1,54-1,47 ppm den restlichen Protonen der Alkylketten am Thiophen und schließlich das Triplett bei 1,04 ppm den endständigen Methylgruppen zugeordnet. Nach der Polymerbildungsreaktion ist auffällig, dass alle Signale deutlich tieffeldverschoben sind und erwartungsgemäß eine Verbreiterung der Signale festzustellen ist. Demnach sind im aromatischen Bereich bei 7,14-7,11 ppm das Multiplett des Thiophen-Protons, bei 3,25-3,07 und 2,99-2,90 ppm die Multipletts der *N*-Methylengruppen und bei

2,07-1,97, 1,94-1,83, 1,56-1,48 und 1,46-1,37 ppm die restlichen aliphatischen Multipletts zu erkennen.

Polyamin **P3DEABT** kann anschließend in Analogie zu dem Hexylamino-Polymer **P3DEAHT** mit den offenkettigen Sulfonaten **63** und **61** in die korrespondierenden Polyzwitterionen **P3SEDEAHBT** und **P3SPDEABT** überführt werden (Abb. 35).

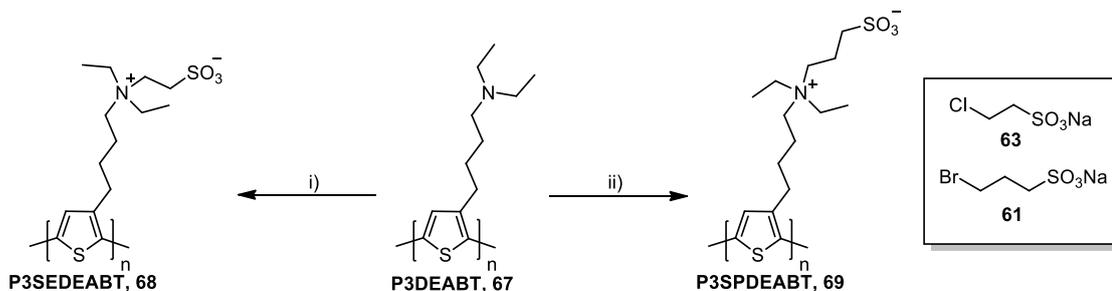


Abbildung 35 Synthese der Butyl-Polyzwitterionen **P3SEDEABT** und **P3SPDEABT** i) Natrium 2-Chlorethansulfonat (**63**), Toluol/Wasser, 90 °C, 72 h; ii) Natrium 3-Brompropanesulfonat (**61**), Toluol/Wasser, 90 °C, 72 h

Nach der Reaktion in einem Zweiphasensystem sind beide Polyelektrolyte in der wässrigen Phase lokalisiert und können nach Dialyse gegen Methanol und Wasser in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Der Syntheserfolg kann unter Berücksichtigung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt werden, in denen vor allem das Gesamtintegral der aliphatischen Wasserstoffe im Vergleich zum Vorläufer-Polymer **P3DEABT** zunimmt. Abgesehen davon sind in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der chemischen Verschiebung zu erkennen. Mit konventionellen GPC-Methoden konnte nach der Polymerbildungsreaktion aufgrund starker Wechselwirkung des Polyamins mit dem Säulenmaterial keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden. Deshalb wird zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der Ethyl-Polyelektrolyt **P3SEDEABT** einer GPC-Untersuchung mit DMF als Eluent und einem Polyesternetzwerk als stationärer Phase unterzogen, wobei ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3.300 g/mol bei einem PDI von 1,47 ermittelt werden kann. Der daraus zu errechnende Polymerisationsgrad von etwa 10 sollte sowohl für Vorläufer-Polymer **P3DEABT**, als auch für Propyl-Variante **P3SPDEABT** gleich sein, da dieser durch die polymeranalogen Reaktionen unverändert bleibt. Die optischen Eigenschaften der Thiophen-basierten Polymere entsprechen weitestgehend den Erwartungen und sind zu Vergleichszwecken den Absorptions- und Emissionsspektren von **P3BrBT** in Abbildung 36 gegenübergestellt.

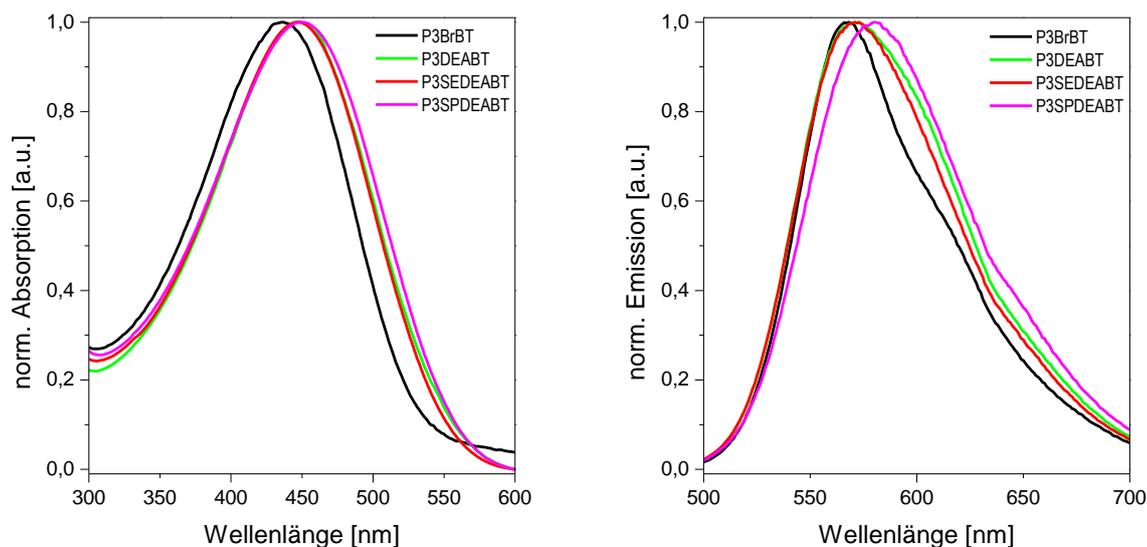


Abbildung 36 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Butyl-Polyzwitterionen im Vergleich zum korrespondierenden Polyamin und Brombutyl-Polythiophen in Lösung (CHCl_3 : **P3BrBT**; MeOH : **P3DEABT**, **P3SEDEABT** und **P3SPDEABT**)

Die Absorptionsmaxima liegen zwischen 447 und 450 nm und sind demnach im Vergleich zu **P3BrBT** um 11 bzw. 14 nm rotverschoben, was auf die Verwendung von Methanol statt Chloroform als Lösungsmittel zurückgeführt wird.¹¹⁷ Auch die Emissionsspektren der Polyzwitterionen weisen große Ähnlichkeiten auf, besitzen Maxima im Bereich von 571 bis 580 nm und weichen, verglichen mit **P3BrBT** (568 nm), nur geringfügig ab, wobei das Emissionsspektrum von **P3BrBT** etwas schmaler ausfällt. Die Absorptions- und Emissionsmaxima sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Optische Eigenschaften der Butyl-Polythiophene

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^b
P3BrBT	436	568 (460)
P3DEABT	447	573 (440)
P3SEDEABT	447	571 (440)
P3SPDEABT	450	580 (440)

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern;

Abschließend lässt sich sagen, dass durch die Benutzung eines bereits zum Amin umgesetzten Thiophen-Monomers das neutrale Polyamin **P3DEABT** zugänglich ist, das verglichen mit **P3BrBT** einen ähnlichen Polymerisationsgrad aufweist. Dieses Amin kann erfolgreich zu den korrespondierenden Polyzwitterionen **P3SEDEABT** und **P3SPDEABT** umgesetzt werden, welche eine verringerte Distanz der ionischen Seitenkette zum konjugierten Polymerrückgrat aufweisen. Jedoch ist kein wesentlicher Effekt durch die Verringerung der räumlichen Nähe von π -System und ionischer Seitengruppe auf die optischen Eigenschaften erkennbar.

2.3 Polythiophen-basierte Polyelektrolyte mit verringertem Anteil ionischer Funktionalitäten

2.3.1 Motivation

Bestimmte Eigenschaften der Polyelektrolyte wie Dipolmoment und Löslichkeit werden hauptsächlich durch die ionische Funktionalität bestimmt, wobei aber kein wesentlicher Unterschied zwischen den verschiedenen kationischen Polythiophenen festgestellt werden kann (siehe Kapitel 5). Eine gute Möglichkeit, Einfluss auf das Lösungsverhalten der Polyelektrolyte zu nehmen, besteht in der Verringerung des Anteils ionischer Seitengruppen. Dies kann einerseits durch die Synthese von amphiphilen Block-Copolymeren geschehen, wobei in Hinblick auf das Dipolmoment keine Mittelung über das gesamte Polymer besteht, sondern eine Lokalisierung der Ladungen in den entsprechenden Blöcken.⁶⁰ Um über die gesamte Polymerkette gleichbleibende Eigenschaften zu generieren, sollten alternierende Polyelektrolyte das bestgeeignete System bieten. Eine mögliche Synthese des korrespondierenden neutralen Alkylbromid-Precursorpolymers **71** ist in Abbildung 37 gezeigt.

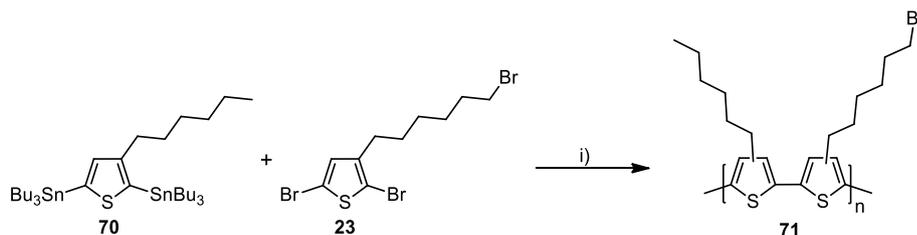


Abbildung 37 Synthese alternierender, regioirregulärer Polythiophene i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110 °C, 72 h

Allerdings liegt eine große Herausforderung darin, solche alternierenden Thiophen-basierten Polyelektrolyte mit hoher Regioregularität zu synthetisieren, da dies über die Reaktion eines Bisstannyls **70** und Dibromids **23** nicht steuerbar ist. Bei dieser Reaktionsführung ist davon auszugehen, dass, wie in Abbildung 37 dargestellt, regioirreguläre Polythiophene gebildet werden. Daher wird ein alternativer Ansatz gewählt, bei dem statistische, regioreguläre Polyelektrolyte hergestellt werden, die 50 bzw. 10 % ionische Seitengruppen aufweisen. Dazu soll eine Mischung aus 3-Bromhexylthiophen- **23** mit 3-Hexylthiophen-Monomeren im entsprechenden Verhältnis unter Standard-GRIM-Bedingungen umgesetzt werden, um die gewünschten neutralen Vorläufer-Copolymere zu erhalten. Zusätzlich können durch einen Wechsel des konjugierten Polymerrückgrates zum artverwandten Poly-CPDT, welches über verbrückte Thiophen-Cyclen verfügt, alternierende Thiophen-basierte Polyelektrolyte dargestellt werden, welche sich allerdings hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften von

„einfachen“ Poly(3-alkyl)thiophenen unterscheiden. Dazu wird eine Palladium-katalysierte Stille-Kreuzkupplung als Synthesemethode zur Polykondensation verwendet.

2.3.2 Synthese von Thiophen-basierten Polyelektrolyten mit verringertem Anteil kationischer Seitenketten

Unter der Voraussetzung, dass verschiedene Alkylthiophene ein ähnliches Reaktionsverhalten bei GRIM-Polykondensationen zeigen, sollte es möglich sein, statistische Copolymere aus verschiedenen Thiophen-Monomeren zu synthetisieren. Wird ein funktionalisierbares Monomer, wie beispielsweise 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (**23**), mit einem nicht nachträglich ionisierbaren Thiophen-Derivat, in diesem Fall 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**72**), wie in Abbildung 38 dargestellt, umgesetzt, kann ein Vorläufer-Polymer hergestellt werden, das einen steuerbaren Anteil an funktionalisierbaren Endgruppen aufweist. Gesetzt dem Fall, dass beide Monomere ähnlich gut miteinander reagieren können, sollte ein über das gesamte Polymer gleichmäßig verteilter Anteil an ionischen Seitengruppen eingebaut werden.^{145,146}

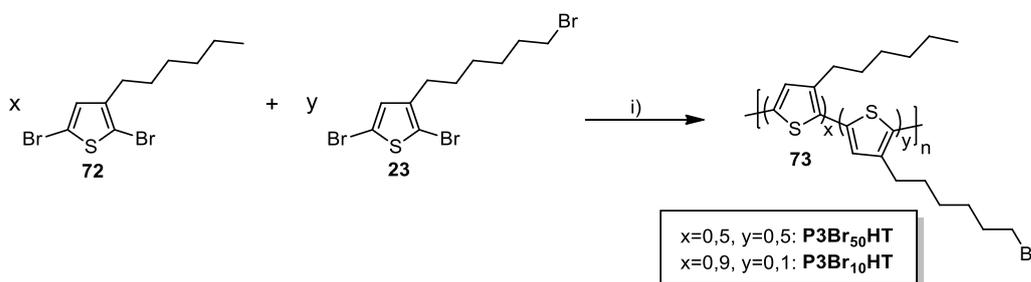


Abbildung 38 Statistische GRIM-Polykondensation von Hexylthiophen **72** und Bromhexylthiophen **23** i) 1. *t*-BuMgCl, THF, RT, 24 h; 2. Ni(dppp)Cl₂, THF, RT, 30 min

Dazu werden die Thiophenderivate **72** und **23** im entsprechenden Verhältnis *x*:*y* analog zur Synthese von Homopolymer **P3BrHT** mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid zu den korrespondierenden Thiophenmagnesium-Verbindungen umgesetzt und anschließend mit Hilfe eines Nickel(II)-Katalysators polykondensiert. Die Synthese liefert nach Soxhlet-Extraktion regioreguläre, statistische Copolymere in sehr guter Ausbeute von 36 bis 41 %, die nachweislich den gewünschten variierbaren Anteil an funktionalisierbaren Bromhexyl-Seitenketten aufweisen. Dementsprechend können erfolgreich 10 und 50 % Thiophen-Einheiten mit Bromid-Endgruppen in das Vorläufer-Polymer eingebaut werden, wobei das Verhältnis der verschiedenen Seitenketten im Polymer sehr gut mit dem Verhältnis an eingesetzten Monomeren *x*:*y* übereinstimmt. Die über GPC-Analyse bestimmten Molekular-

gewichtsanalysen zeigen in beiden Fällen nahezu identische M_n -Werte, welche sich auf 11.100 bzw. 11.200 g/mol belaufen bei PDIs von 1,14 bzw. 1,16. Durch Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Verhältnis an Hexyl- und Bromhexyl-Seitenketten ermittelt werden. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 39 die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Bromid-Vorläufer-Polymers **P3Br₅₀HT** und des später daraus synthetisierten Imidazolium-Polyelektrolyten **P3Imi₅₀HT**, wobei die Integrale zur Veranschaulichung mit angegeben sind und das Integral des aromatischen Signals auf 2 H festgelegt ist.

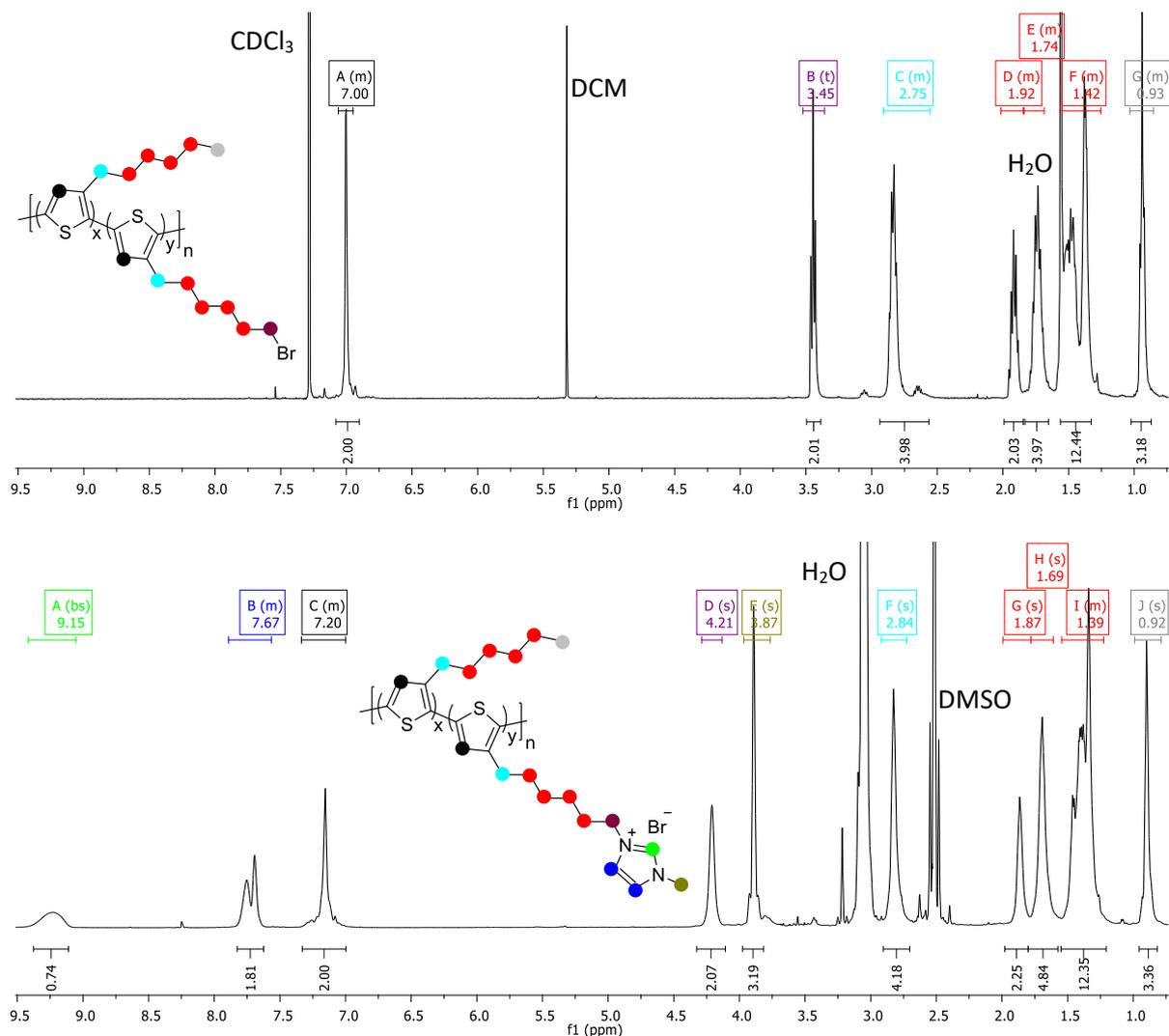


Abbildung 39 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Vorläufer-Polymers **P3Br₅₀HT** in CDCl_3 (oben) und Polyelektrolyt **P3Imi₅₀HT** in DMSO-d_6 (unten)

Es ist zu erkennen, dass die zum Bromid α - und β -ständigen Methylengruppen im Vorläufer-Polymer jeweils ein Integral von 2 H bei einer chemischen Verschiebung von 3,45 (t, violett) bzw. 1,97-1,87 ppm (m, rot) ergeben, was einen 50 %igen Einbau an 6-Bromhexyl-substituiertem Monomer bestätigt. Zudem weist das Multipllett der terminalen Methylgruppen bei 0,95-0,90 ppm (grau) ein Integral von 3 H auf, was auch hier auf einen Anteil von 50 % an 6-

Bromhexyl-Seitengruppen schließen lässt. Die übrigen Signale, die von beiden Alkylresten zusammen verursacht werden, wie beispielsweise das Multipllett bei 2,75 ppm (4 H, cyan) der Methylengruppe am Thiophen und die übrigen Multiplletts der Alkylketten bei 1,74 (4 H, rot) und 1,42 ppm (12 H, rot) zeigen wie erwartet die relativ doppelte Protonenzahl an.

Die statistischen Copolymere werden anschließend in einer nucleophilen Substitution mit *N*-Methylimidazol unter den bereits vorgestellten Bedingungen umgesetzt, was die, in Abbildung 40 gezeigten, Polyelektrolyte mit verringerter Dichte an kationischen Seitengruppen liefert.

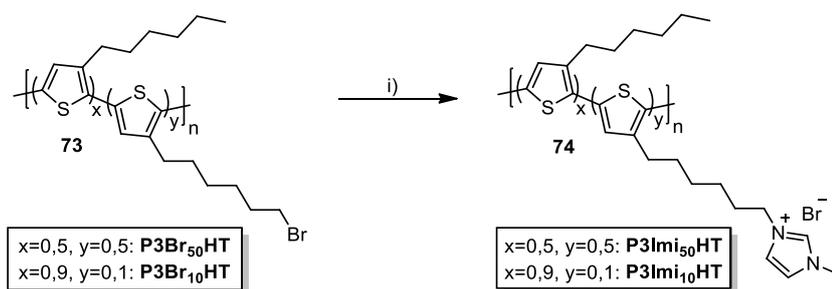


Abbildung 40 Synthese der statistischen, kationischen Polyelektrolyte **P3Imi₅₀HT** und **P3Imi₁₀HT** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Der Polyelektrolyt **P3Imi₅₀HT** mit 50 % ionischen Seitenketten kann in sehr guter Ausbeute von 93 % nach Dialyse gegen Methanol isoliert werden und zeigt, trotz des hohen Anteils an unpolaren Seitenketten, eine gute Löslichkeit in Methanol. Nach der polymeranalogen Reaktion sind die Integralverhältnisse im ¹H-NMR-Spektrum unverändert, was den Anteil von 50 % an ionischen Seitengruppen ebenfalls bestätigt. Ebenso weisen das breite Singulett und das Multipllett der Imidazolium-Einheiten bei 9,15 bzw. 7,67 ppm (Abb. 39 unten, grün bzw. blau) näherungsweise Integrale für einen Anteil von 50 % an ionischen Seitengruppen auf. Die Schlüsselsignale im aliphatischen Bereich, die Singulettts bei 4,21 und 3,87 ppm (violett und ocker) mit Integralen von 2 respektive 3 H dienen zusätzlich zur Bestätigung des Syntheserfolges, wohingegen die restlichen Signale nahezu keine Veränderung durch die polymeranaloge Reaktion erfahren.

Auch **P3Br₁₀HT** mit 10 % ionisierbaren Bromid-Endgruppen kann in sehr guter Ausbeute von 89 % zum korrespondierenden Imidazolium-Polymer umgesetzt werden, wobei dessen Löslichkeit in Methanol aufgrund des geringen polaren Anteils stark eingeschränkt ist. Aufgrund des relativ geringen Anteils ionischer Funktionalitäten wird bei diesem Polymer per Definition von einem „Ionomer“ gesprochen.¹ In Chloroform bzw. Mischungen von Chloroform und Methanol zeigt das überwiegend neutrale Polymer teine ausreichende Löslichkeit,

um beispielweise NMR-Spektroskopie durchführen zu können. Die Signale zeigen in Bezug auf ihre chemische Verschiebung keine wesentlichen Unterschiede zur Variante mit 50 % an funktionalisierten Seitengruppen. Die Integration des Brommethylen-gruppen-Signals ergibt ein Integral von 0,2 H im Vergleich zum Integral der aromatischen Protonen von 2 H, was für einen Anteil von 10 % an ionischen Seitengruppen im Polymer spricht. Zudem kann ein Integral von 5,7 H für endständige Methylgruppen festgestellt werden, was von einem Anteil an Methyl-Endgruppen der Hexyl-Substituenten von 90 % verursacht wird. Auch im ionischen Polymer können diese Integrale im aromatischen Bereich und im aliphatischen Bereich belegt werden, was den Anteil 10 % an ionischen Seitengruppen verifiziert.

Abbildung 41 zeigt die optischen Spektren der statistischen Copolymere in Lösung (oben) sowie im Feststoff (unten) und zudem, zum Vergleich, von **P3BrHT** und **P3ImiHT**.

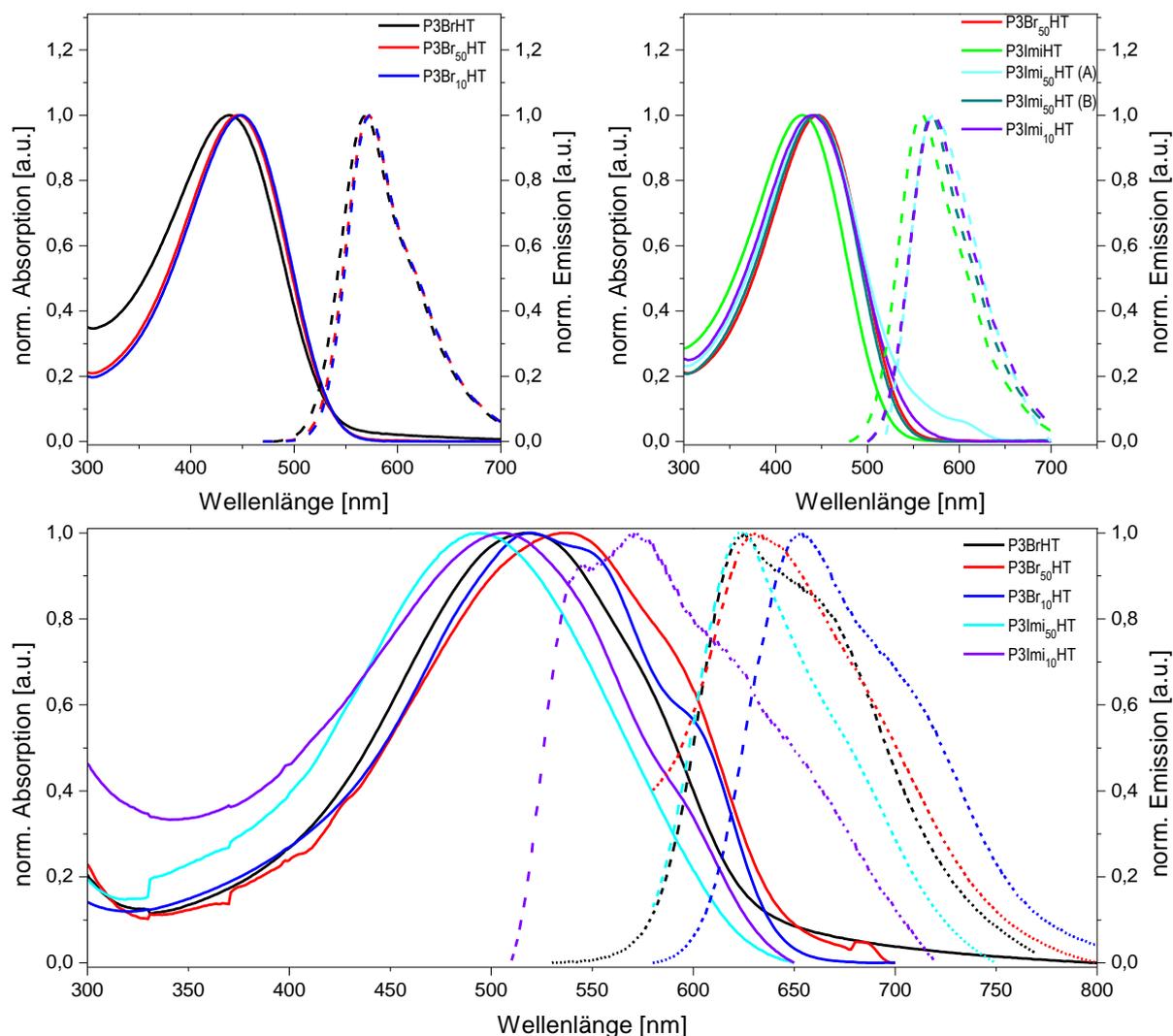


Abbildung 41 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (----) der statistischen Polythiophen-Vorläufer im Vergleich zu **P3BrHT** in Lösung (CHCl_3) (oben links), der statistischen Polyelektrolyte im Vergleich zu deren Vorläufer-Polymer und **P3ImiHT** in Lösung (CHCl_3 : **P3Br50HT**; MeOH: **P3ImiHT**, **P3Imi50HT**; MeOH/ CHCl_3 : **P3Imi50HT**, **P3Imi10HT**) (oben rechts) und die optischen Spektren im Film (unten)

Der Vergleich der neutralen statistischen Vorläufer-Polymere und dem Bromhexyl-substituierten Homopolymer (oben links) zeigt nur geringe Unterschiede der Absorptions- und Emissionsspektren in Chloroform. Die Absorptionsmaxima der statistischen Vorläufer-Polymere liegen bei 446 (50 %) bzw. 451 nm (10 % Bromhexyl) und zeigen somit eine Blauverschiebung von 7 bzw. 12 nm im Vergleich zum Spektrum von **P3BrHT**. Auch die Emissionsmaxima bei 573 nm stimmen gut mit dem des Referenzpolymers bei 568 nm überein. Die entsprechenden statistischen Polyelektrolyte zeigen grundsätzlich recht ähnliche optische Eigenschaften, wobei die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels essentiell ist.¹¹⁷ Während das Polymer mit 50 % ionischen Endgruppen **P3Imi₅₀HT** eine gute Löslichkeit in Methanol aufweist, ist das Ionomer **P3Imi₁₀HT** nur in einer Mischung aus Methanol und Chloroform (1:1) löslich. Ebenso sind zum Vergleich die optischen Spektren von **P3Imi₅₀HT** in dieser Mischung dargestellt (oben rechts) wobei die verschiedenen Spektren von **P3Imi₅₀HT** nur marginale Unterschiede zeigen, was darauf schließen lässt, dass der Lösungsmiteleinfluss in diesem Fall zu vernachlässigen ist. Lediglich die Maxima der Absorption und Emission von **P3ImiHT** weisen jeweils eine leichte Blauverschiebung auf. Interessanterweise weichen die optischen Eigenschaften im Feststoff wesentlich stärker voneinander ab, wobei das Absorptionsmaximum von **P3Imi₅₀HT** am stärksten hypsochrom auf 493 nm und dahingegen das von **P3Br₅₀HT** am weitesten bathochrom auf 538 nm verschoben ist. Ebenso ist bemerkenswert, dass das Absorptionsspektrum von **P3Br₁₀HT** zwei bathochrome Schultern aufweist, was auf eine starke Aggregation zurückzuführen ist. Weiterhin fällt das Emissionsspektrum von **P3Imi₁₀HT** auf, da dieses in Form und Lage stark von den übrigen Spektren abweicht. Dementsprechend weist dieses Spektrum mit einem Maximum bei 571 nm zusätzlich eine hypsochrome Schulter bei 543 nm und eine rotverschobene Schulter bei 612 nm auf. Im Vergleich zu den Polymerfilmen der übrigen statistischen Polymere **P3BrHT**, **P3Br₅₀HT** und **P3Imi₅₀HT** ist das Emissionsmaximum von **P3Imi₁₀HT** um ca. 50 nm, verglichen mit Vorläufer-Polymer **P3Br₁₀HT** sogar um 83 nm hypsochrom verschoben, da **P3Imi₁₀HT** wahrscheinlich keine Aggregation im Feststoff zeigt. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die übrigen Spektren sich hinsichtlich ihrer Form recht stark ähneln, wobei alle eine bathochrome Schulter aufweisen. Die offensichtlichen Unterschiede der optischen Eigenschaften der verschiedenen Polymere, sind auf die unterschiedlich starken Fähigkeiten gute, gleichmäßige Filme auszubilden zurückzuführen. Dies wird ebenfalls dadurch bekräftigt, dass für die verschiedenen Polymere in einem entsprechend guten Lösungsmittel sehr ähnliche optische Spektren ermittelt werden. Zum Überblick sind die optischen Eigenschaften der statistischen Polythiophene in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 Optische Eigenschaften der statistischen Polythiophene

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^b	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^c	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^d
P3Br₅₀HT	446	538	573 (450)	630 (550)
P3Br₁₀HT	451	519	573 (450)	654 (550)
P3Imi₅₀HT	444	493	570 (450)	626 (550)
P3Imi₁₀HT	439	507	572 (450)	571 (490)

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bAbsorptionsmaxima im Feststoff; ^cEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern; ^dEmissionsmaxima im Film mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

Alles in allem ist die Synthese von Thiophen-basierten Polyelektrolyten mit verringerte Anteil ionischer Seitenketten über die vorgestellte Methode gut möglich, wobei der genaue strukturelle Aufbau der erhaltenen Polymere ungeklärt bleibt, da die relative Reaktivität der beiden verwendeten Monomere nicht bekannt ist. Aufgrund des hohen Anteils unpolarer Seitenketten ist die für Imidazolium-Polyelektrolyte typische gute Löslichkeit in Methanol verhältnismäßig, was vor allem für **P3Imi₁₀HT** in der Notwendigkeit resultiert, Lösungsmittelgemische zu verwenden.

2.3.2.1 AFM-Untersuchung der Polykationen mit verringertem Anteil geladener Seitenketten

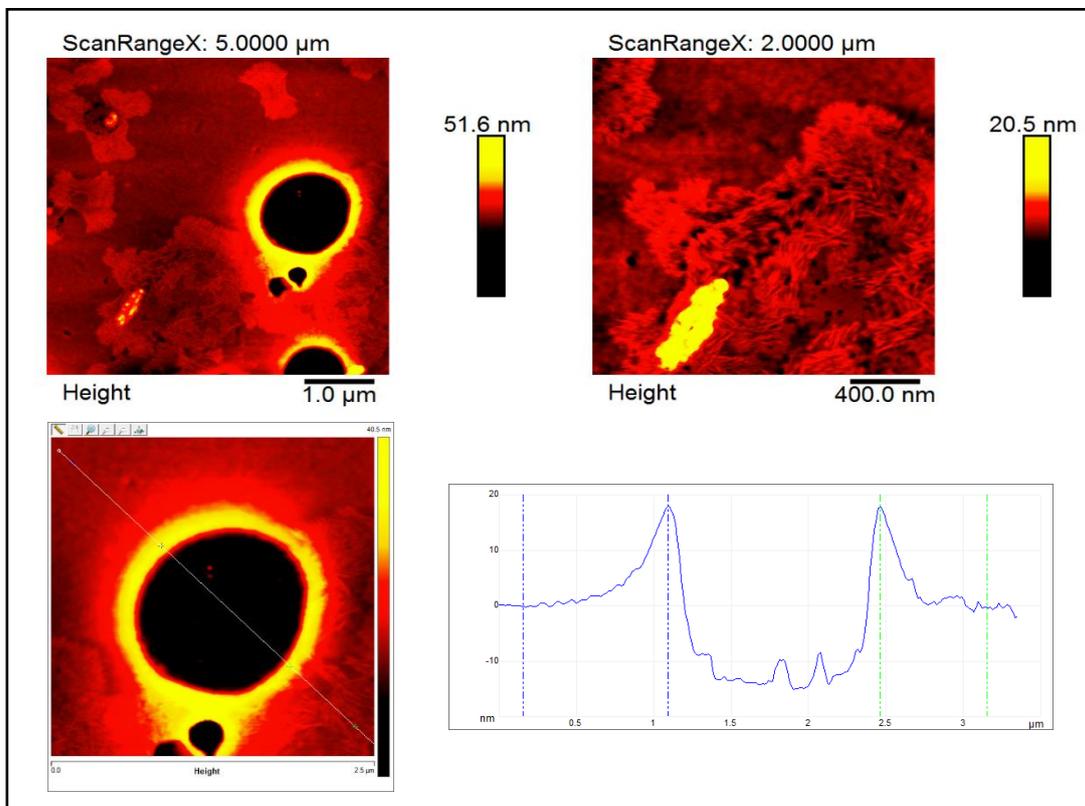


Abbildung 42 AFM-Aufnahmen eines mittels drop casting hergestellten Polymerfilms von **P3ImiHT** auf Glimmer (30 µL, Konzentration: 0,08 mg/mL) mit Vesikel (links, oben), strukturiertem Bereich (rechts, oben) und Höhenprofilanalyse (unten)

Mit Hilfe von AFM-Aufnahmen wird die Fähigkeit zur Ausprägung mikroskopischer Strukturen in Abhängigkeit des Anteils ionischer Seitengruppen untersucht. Durch die Kombination aus polaren Seitengruppe und unpolarem Polymerrückgrat bildet **P3ImiHT** gut ausgeprägte Vesikel, welche, wie in Abbildung 42 zu sehen ist, teilweise aufplatzen. Diese Vesikel sind etwa 1,1-1,7 μm groß und liegen nach dem Aufplatzen als Krater auf der Substratoberfläche, wobei auch strukturierte Bereiche zu erkennen sind. Diese hohe Ordnung der Polyelektrolyte steht in Einklang mit den in Kapitel 2.1 diskutierten lamellaren Strukturen. Auch durch das aufgenommene Höhenprofil (Abb. 42 unten) kann die Bildung von Vesikeln veranschaulicht werden. Demnach ist ein sehr steiler Anstieg der Höhe um etwa 20 nm zu erkennen, worauf ein Abfall in das Vesikelinnere um über 30 nm erfolgt. In der Mitte dieser mikroskopischen Struktur ist nahezu keine Polymersubstanz vorhanden. Wird der Anteil an Imidazolium-Gruppen reduziert, können weitreichende Änderungen der mikroskopischen Struktur beobachtet werden (siehe Abbildung 43).

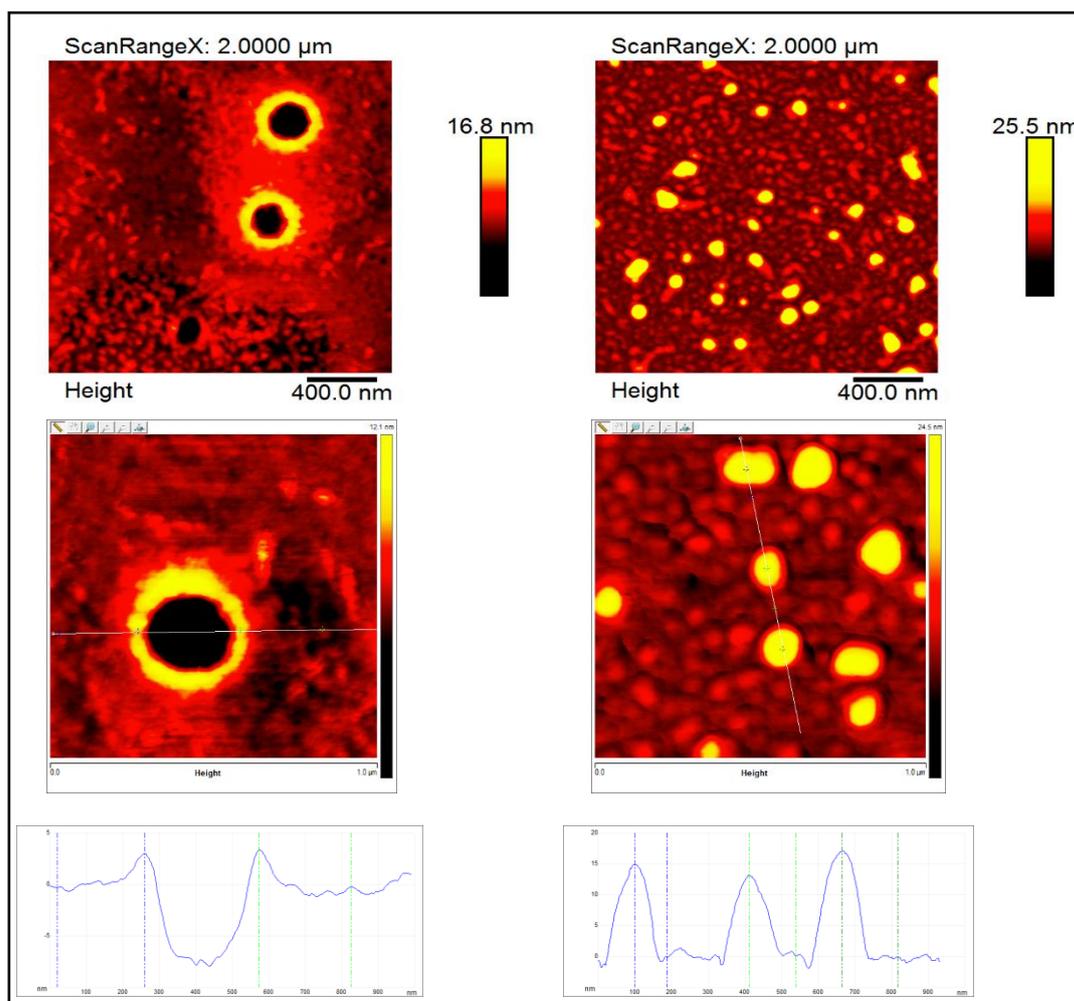


Abbildung 43 AFM-Aufnahmen mittels drop casting hergestellter Polymerfilme (oben) von **P3Imi₅₀HT** (links) und **P3Imi₁₀HT** (rechts) auf Glimmer (30 μL , Konzentration: 0,08 mg/mL) und Höhenprofilanalyse der Polyelektrolytfilme (unten)

Während **P3Imi₅₀HT** ebenfalls noch Vesikel bildet, sind für **P3Imi₁₀HT** keine aufgeplatzten Vesikel mehr zu beobachten. Wie in Abbildung 43 zu sehen ist, nimmt die Größe der sphärischen Partikel mit Verringerung des Anteils ionischer Seitengruppen von 1,1-1,7 μm für **P3ImiHT** (Abb. 42) über 370-400 nm für **P3Imi₅₀HT** auf etwa 70-100 nm für **P3Imi₁₀HT** stark ab, wobei offen bleibt, ob es sich bei den sphärischen Partikeln für **P3Imi₁₀HT** um intakte Vesikel handelt. Die Ausbildung der vesikulären Strukturen kann im Fall von **P3Imi₅₀HT** auch anhand des Höhenprofils bestätigt werden, in dem ein steiler Abfall der Höhe im Vesikelinneren um ca. 10 nm zu erkennen ist. Beim Ionomer werden relativ symmetrische Partikel mit einer Höhe von etwa 15 nm beobachtet, die keine Vertiefung in der Mitte aufweisen.

2.3.3 Synthese statistischer, zwitterionischer Polyelektrolyte mit verringertem Anteil geladener Seitenketten

Da zwitterionische Polyelektrolyte, bedingt durch die Abwesenheit beweglicher Gegenionen und das damit andere wirkende Dipolmoment, ein besonderes Verhalten bei der Modifikation von organisch/anorganischen Grenzflächen zeigen, sollen ebenfalls Polyzwitterionen mit 50 % geladenen Seitenketten synthetisiert werden.⁸⁰ Das in Abbildung 44 dargestellte Syntheschema zeigt die jeweils zweistufige Synthese der Ethyl- und Propyl-Variante ausgehend von dem selben Vorläufer-Polymer.

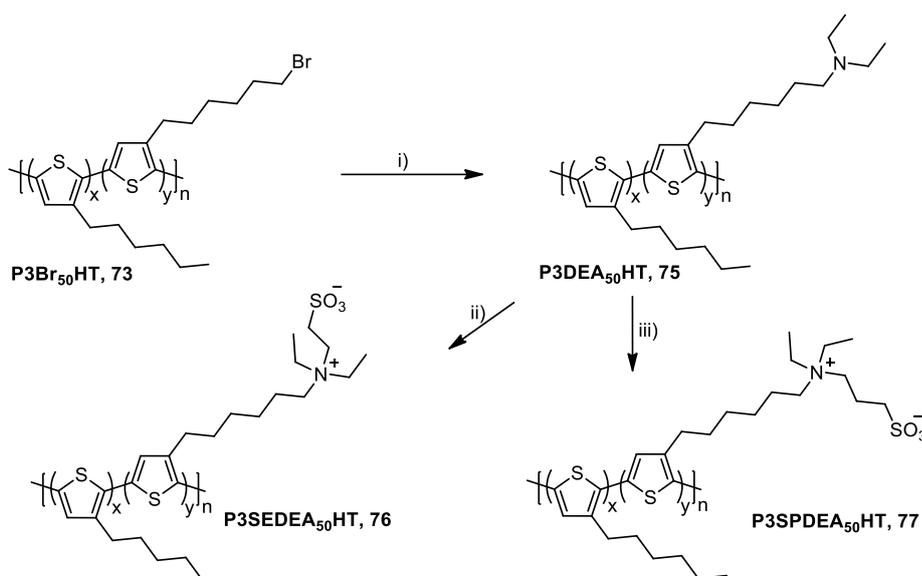


Abbildung 44 Syntheschema zur Darstellung der statistischen zwitterionischen Polyelektrolyte **P3SEDEA₅₀HT** und **P3SPDEA₅₀HT** i) Diethylamin, DMF/THF, 80 °C, 24 h; ii) Natrium 2-Chlorethansulfonat, Toluol/Wasser, 90 °C, 72 h; iii) Natrium 3-Brompropansulfonat, Toluol/Wasser, 90 °C, 72 h

Die Synthesestrategie entspricht dabei im Wesentlichen derselben, wie bei den Polythiophen-Homopolyelektrolyten und läuft über zwei polymeranaloge Schritte ab. Zunächst kann in akzeptabler Ausbeute aus dem statistischen Alkyl/Alkylbromid-Vorläufer-Polymer **P3Br₅₀HT** durch nucleophile Substitution mit Diethylamin und anschließender Deprotonierung mittels Dialyse gegen Natronlauge das tertiäre Polyamin **P3DEA₅₀HT** unter literaturbekannten Bedingungen synthetisiert werden. Dieses dient als Ausgangsmaterial für beide dargestellten zwitterionischen Polyelektrolyte und kann durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Nach der Substitution mit Diethylamin kann ein Triplett bei 2,46 ppm beobachtet werden, welches von den endständigen Methylengruppen der funktionalisierten Seitenketten verursacht wird. Weiterhin werden das Quartett bei 2,56 und das Multipllett bei 1,09-0,98 ppm den Ethylresten am Stickstoff zugeordnet. Die restlichen Signale bleiben im Vergleich zum Bromid-Polymer **P3Br₅₀HT** nahezu unverändert.

Die Synthese der statistischen, zwitterionischen Polyelektrolyte erfolgt analog zu den bereits vorgestellten Polyzwitterionen und liefert die Varianten **P3SEDEA₅₀HT** mit Ethyl- als auch **P3SPDEA₅₀HT** mit Propyl-, „Spacer“ in nahezu quantitativen Ausbeuten. Die hergestellten Wasser- und Methanol-löslichen Materialien können nach Reinigung mittels Dialyse gegen ein Wasser/Methanol-Gemisch (1:1) isoliert werden, wobei der Syntheserfolg durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt wird. Beide aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren zeigen eine relativ niedrige Auflösung, wodurch jeweils nur drei Signale zu erkennen sind. Nichtsdestotrotz kann durch die Verschiebung der Signallage der terminalen, funktionalisierten Methylengruppen zu tieferem Feld von einer erfolgreichen nucleophilen Substitution ausgegangen werden. Die Signale der Protonen in Nachbarschaft zum Stickstoff, zur Sulfonatgruppe und zum Thiophen liegen dementsprechend zwischen 3,18-2,39 ppm im Fall der Ethyl-Variante **P3SEDEA₅₀HT** und 3,30-2,45 ppm im Spektrum des Propyl-Polyzwitterions **P3SPDEA₅₀HT**. Die aromatischen und restlichen aliphatischen Signale zeigen, abgesehen von der niedrigeren Auflösung, keine wesentliche Veränderung zum Polyamin **P3DEA₅₀HT**.

In Abbildung 45 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der statistischen Polyzwitterionen **P3SEDEA₅₀HT** und **P3SPDEA₅₀HT** im Vergleich mit deren neutralen Vorläufer-Polymeren **P3Br₅₀HT** und **P3DEA₅₀HT** dargestellt. Die Spektren in Lösung weisen nur geringe Unterschiede für die verschiedenen neutralen und zwitterionischen Polymere auf, dementsprechend liegen die Absorptionsmaxima bei 445 bis 448 nm. Auch die Emissionsspektren unterscheiden sich nur marginal und weisen Maxima bei 572 bis 577 nm auf. Die

optischen Eigenschaften der statistischen, zwitterionischen Polyelektrolyte wurden dazu in einer Mischung aus Methanol und Chloroform (1:1) gemessen, um eine ausreichend gute Löslichkeit zu gewährleisten.

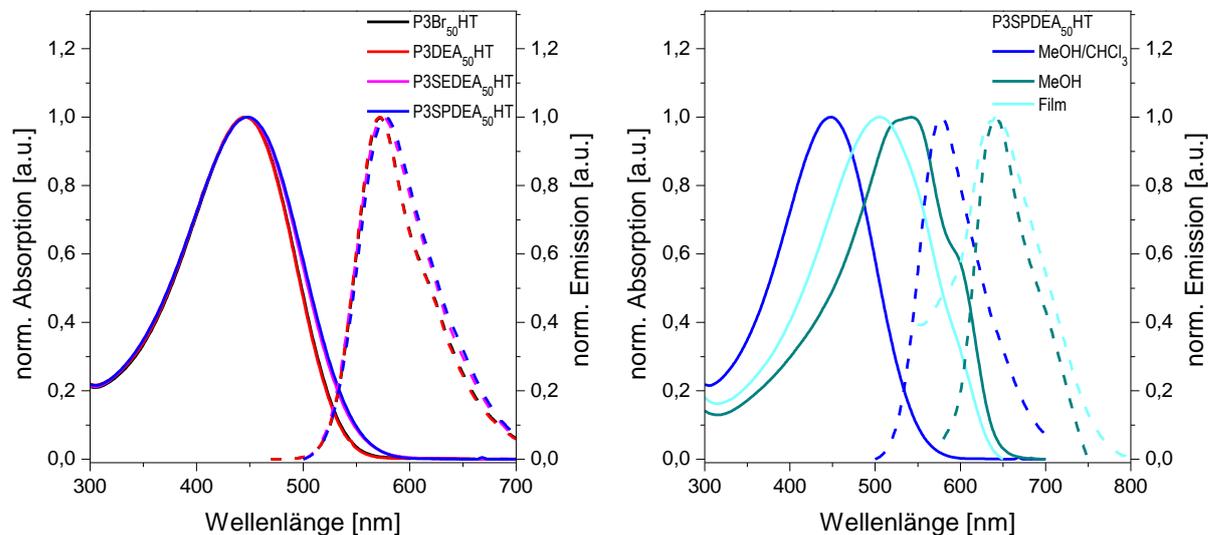


Abbildung 45 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) der statistischen Polyzwitterionen **P3SEDEA₅₀HT** und **P3SPDEA₅₀HT** und deren Vorläufer-Polymere **P3Br₅₀HT** und **P3DEA₅₀HT** in Lösung (CHCl_3 : **P3Br₅₀HT**, **P3DEA₅₀HT**; MeOH: **P3SEDEA₅₀HT**, **P3SPDEA₅₀HT**) (links) und Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Eigenschaften von **P3SPDEA₅₀HT** (rechts)

Der Unterschied der optischen Eigenschaften von **P3SPDEA₅₀HT** in Methanol und der Methanol/Chloroform-Mischung ist vor allem von der schlechten Löslichkeit des Polyelektrolyten in reinem Methanol geprägt.¹¹⁷ Während das Absorptionsmaximum in der Mischung bei 448 nm liegt, ist dieses in Methanol um fast 100 nm auf 542 nm bathochrom verschoben und weist zudem stark ausgeprägte Schultern bei 526 bzw. 597 nm auf. Damit ist das Absorptionsmaximum auch im Vergleich zu dem des Feststoffes rotverschoben, was für eine Bildung hochgeordneter Aggregate des Polyzwitterions **P3SEDEA₅₀HT** in Methanol spricht. Dies wird auch durch die Emissionsspektren bestätigt, wobei das Spektrum in Methanol dem des Feststoffes ähnlich ist. Die Emissionsmaxima liegen bei 642 (Methanol) respektive 655 nm (Festkörper), was eine Rotverschiebung von 65 bzw. 78 nm im Vergleich zum Maximum im Chloroform-Methanol-Lösungsmittelgemisch bei 577 nm bedeutet. In Tabelle 6 sind die optischen Eigenschaften der statistischen Polyzwitterionen im Vergleich zu deren Vorläufer-Polymeren zusammengefasst.

Tabelle 6 Optische Eigenschaften der statischen Polyzwitterionen

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^b	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^c	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^d
P3Br₅₀HT	446	538	573 (450)	630 (550)
P3DEA₅₀HT	445	517	572 (450)	652 (550)
P3SEDEA₅₀HT	447	517	577 (450)	649 (530)
P3SPDEA₅₀HT	448	505	577 (450)	655 (530)

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bAbsorptionsmaxima im Feststoff; ^cEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern; ^dEmissionsmaxima im Film mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

Die Synthese statistischer, zwitterionischer Polythiophene **P3SEDEA₅₀HT** und **P3SPDEA₅₀HT** mit Ethyl- und Propylspacer zwischen positiver und negativer Ladung ist über die gleiche Methode, wie für die korrespondierenden Homopolyelektrolyte möglich. Hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften sind in einem geeigneten Lösungsmittel dabei keine nennenswerten Unterschiede zu den kationischen, statistischen Polythiophenen festzustellen.

2.3.4 Synthese alternierender Polyelektrolyte mit verringertem Anteil geladener Seitenketten

Die genaue Struktur der zuvor beschriebenen, statistischen Copolymere ist hinsichtlich der Anordnung der neutralen und ionischen Bausteine in der Kette ungeklärt. Dementsprechend ist es möglich, dass die ionischen Ladungen gleichmäßig auf die gesamte Polymerkette verteilt oder aber in oligomeren Untereinheiten (Blöcken) lokalisiert sind. Die Synthese alternierender, regioregulärer Polythiophene zu synthetisieren die strukturell definiert vorliegen, ist über die gängigen Polykondensationsmethoden von 3-Alkylthiophenen nicht möglich. Alkylierte Cyclopentadithiophene, die hauptsächlich in Donor/Akzeptor-Copolymeren als Donor-Baustein Verwendung finden, stellen mögliche Thiophen-Derivate zur Synthese definierter, alternierender Polyelektrolyte dar.^{147,148} Dazu kann unter Verwendung der literaturbekannten, in Abbildung 46 dargestellten, CPDT-Monomere 2,6-Dibrom(bromhexyl)-CPDT **78** und 2,6-Bis(tributylstannyl)-CPDT **79** in einer Palladium-katalysierten Polykondensation das alternierende Vorläufer-Polymer **PCPDTBr₅₀** hergestellt werden.^{64,147,148}

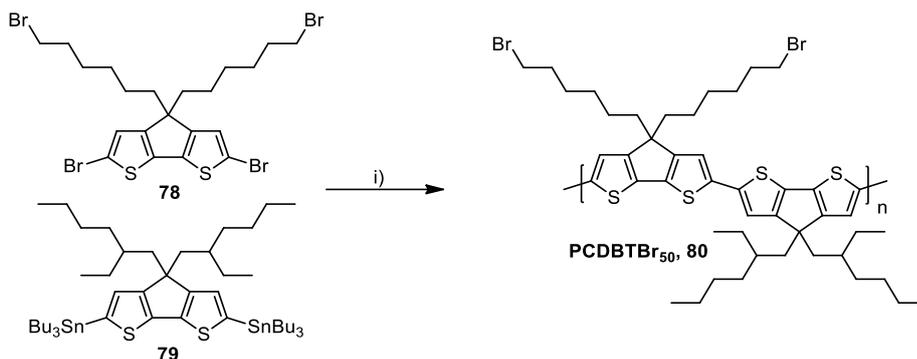


Abbildung 46 Synthese des alternierenden Vorläufer-Polymers **PCPDTBr₅₀** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110 °C, 72 h

Das gewünschte Copolymer kann in moderater Ausbeute mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 9.200 g/mol in der Chloroform-Fraktion der Soxhlet-Extraktion isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind, abgesehen von der typischen Signalverbreiterung bei Polymerproben, keine signifikanten Unterschiede zu den Monomeren in Bezug auf die Signallage feststellbar. Dementsprechend kann das Multipllett bei 8,07-7,12 ppm den aromatischen Wasserstoffatomen, sowie das bei 3,58-3,25 ppm den endständigen Brom-Methylengruppen zugeordnet werden. Weiterhin sind ein Singulett bei 1,79 und zwei Multipletts bei 1,75-1,52 bzw. 1,50-0,46 ppm auf die übrigen aliphatischen Protonen zurückzuführen.

Durch nucleophile Substitution mit *N*-Methylimidazol wird im nächsten Schritt aus dem neutralen, alternierenden Vorläufer-Polymer **PCPDTBr₅₀** der kationische Polyelektrolyt **PCPDTImi₅₀** generiert (Abb. 47).

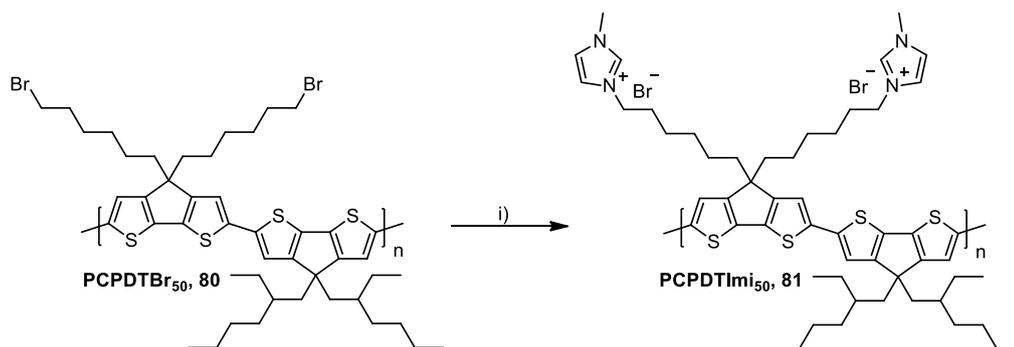


Abbildung 47 Polymeranaloge Reaktion zur Darstellung von **PCPDTImi₅₀** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Das rot-violett gefärbte, kationische Polymer **PCPDTImi₅₀** kann nach Dialyse (Größenausschlussgrenze: 3.500 g/mol) gegen Methanol in sehr guter Ausbeute isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methanol-löslichen Polyelektrolyten weist, vor allem durch die Verschiebung des Schlüsselsignals der Brommethylengruppen von 3,58-3,25 auf 4,30-4,06 ppm, auf eine erfolgreiche polymeranaloge Reaktion hin. Zudem wird im

aromatischen Bereich ein zusätzliches Multiplett bei 7,73-7,47 ppm der eingeführten Imidazolium-Protonen und ein Multiplett bei 4,06-3,82 ppm der terminalen Methylgruppen am Imidazolium-Substituenten beobachtet. Die übrigen Signale der Alkylprotonen unterscheiden sich nur marginal von denen des neutralen Vorläufer-Polymers **PCPDTBr₅₀**.

Erwartungsgemäß weichen die optischen Eigenschaften der alternierenden CPDT-Polymere deutlich von denen der bisher beschriebenen Polythiophene ab, was aus Abbildung 48 ersichtlich ist.¹⁴⁸ Die Absorptionsmaxima in Lösung der CPDT-Polymere weisen eine bathochrome Verschiebung von 128 bzw. 122 nm im Vergleich zu **P3Br₅₀HT** bzw. **P3Imi₅₀HT** auf und liegen somit bei 574 nm für das Bromid-Polymer **PCPDTBr₅₀** und 568 nm für den Polyelektrolyten **PCPDTImi₅₀**. Das Emissionsmaximum ist nach der polymeranalogen Reaktion um 16 nm hypsochrom auf 642 nm verschoben, was durch die unterschiedlichen Lösungsmittel erklärt werden kann.¹¹⁷

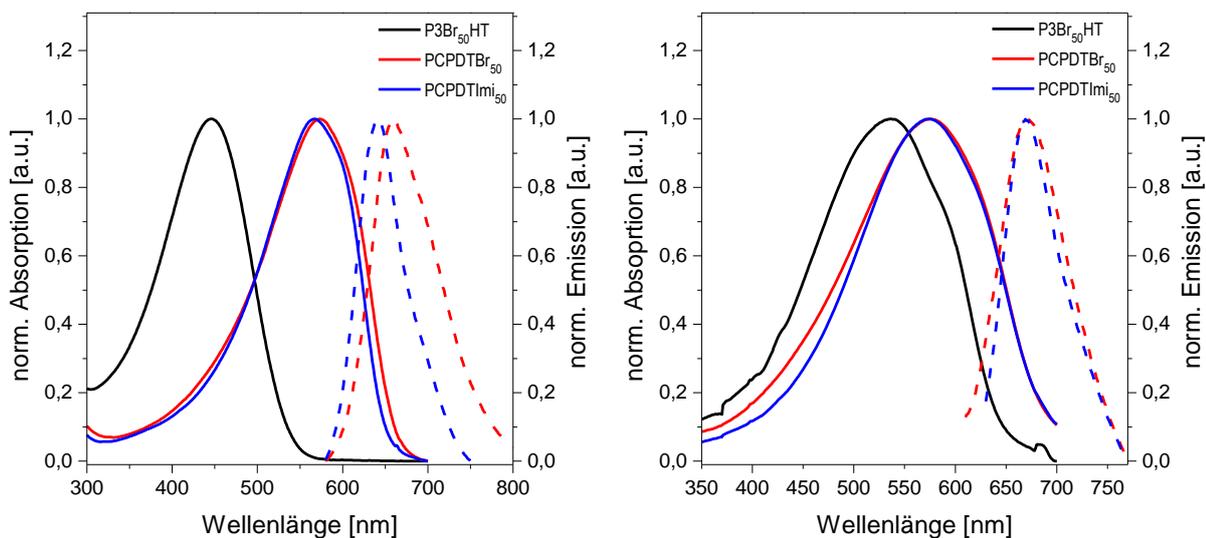


Abbildung 48 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (----) der alternierenden Thiophen-basierten Polymere und vergleichend des statistischen Vorläufer-Polymers **P3Br₅₀HT** in Lösung (CHCl_3 : **P3Br₅₀HT**, **PCPDTBr₅₀**; MeOH : **PCPDTImi₅₀**) (links) und im Feststoff (rechts)

Der Lösungsmiteleinfluss wird mit Blick auf die Film-Spektren bestätigt, wobei die Emissionsmaxima in diesem Fall nur unwesentliche 2 nm auseinander bei 671 bzw. 669 nm liegen. Auch die Absorptionsspektren der Polymerfilme weisen mit Maxima bei 576 und 573 nm eine große Ähnlichkeit auf. Auffällig ist, dass die bathochrome Verschiebung im Feststoff im Vergleich zum statistischen Polythiophen **P3Br₅₀HT** mit 38 nm wesentlich geringer ausfällt als in Lösung, bedingt durch das Vorliegen einer teilplanarisierten Struktur. Zum Vergleich sind in Tabelle 7 die Absorptions- und Emissionsmaxima der alternierenden CPDT-Polymere und des statistischen Copolymers **P3Br₅₀HT** zusammengefasst.

Tabelle 7 Optische Eigenschaften der CPDT-Polymere

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^b	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^c	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^d
P3Br₅₀HT	446	538	573 (450)	630 (550)
PCPDTBr₅₀	574	576	658 (550)	671 (580)
PCPDTImi₅₀	568	573	642 (550)	669 (580)

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bAbsorptionsmaxima im Feststoff; ^cEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern; ^dEmissionsmaxima im Film mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

Abschließend ist festzuhalten, dass es auf diesem Weg möglich ist, alternierende Thiophen-basierte Polyelektrolyte mit 50 % an geladenen Seitengruppen zu synthetisieren. Im Gegensatz zu den statistischen Polythiophenen zeichnen sich diese durch ihre strukturelle Definiertheit aus, weichen jedoch in Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften erwartungsgemäß deutlich ab.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde zunächst die erfolgreiche Synthese von Polythiophen-basierten Imidazolium-Elektrolyten vorgestellt. Dabei konnte aufbauend auf den Vorarbeiten der Arbeitsgruppe von *Theilackat* eine einfache, standardisierte Methode entwickelt werden, die es erlaubt, verschieden lange Seitenketten zu verwenden. Die Polydispersitäten befinden sich bei hoher Regioregularität für alle Vorläufer-Polymere im Bereich zwischen 1,50 und 1,08 und die Polymerisationsgrade betragen 16 bis 51. Durch nucleophile Umsetzung mit *N*-Methylimidazol konnten aus den Bromalkyl-substituierten Precursor-Polymeren die gewünschten Polyelektrolyte in nahezu quantitativer Ausbeute dargestellt werden. Zudem konnte für die Hexyl-Variante das Bromid-Gegenion durch einfache Fällungsreaktionen gegen fünf größere Anionen erfolgreich ausgetauscht werden. Abbildung 49 zeigt die synthetisierten Polyelektrolyte.

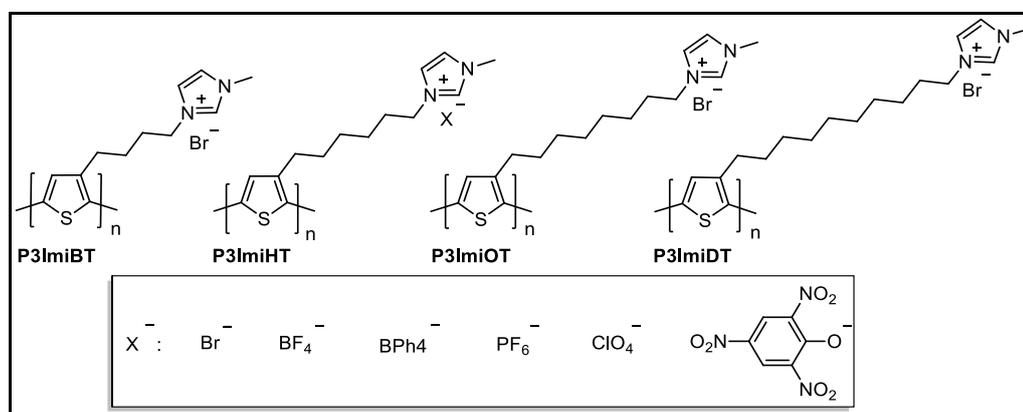


Abbildung 49 Übersicht der untersuchten polymeren, ionischen Flüssigkeiten

Durch dielektrische Spektroskopie konnten die Gleichstromleitfähigkeiten der verschiedenen Polyelektrolyte ermittelt werden und in Beziehung zu ihrer Glasübergangstemperatur gesetzt werden. Dabei wurden die Abhängigkeit von der Kettenlänge und vom Gegenion zunächst separat betrachtet. Auffällig war, dass bei einer festgesetzten Temperatur von 343 K das Decyl-Polymer die höchste Ionen-Leitfähigkeit besitzt. Zudem ist aufgrund der internen Plastifizierung für das Decyl-Polymer die niedrigste Glasübergangstemperatur (283 K) festzustellen. Im Falle der Hexyl-Polymere mit unterschiedlichen Gegenionen war besonders das Tetrafluoroborat-Polymer auffällig, da dieses einerseits die höchste Ionen-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen besitzt und andererseits die geringste Bjerrum-Länge aufweist. Dadurch stellt dieses ein besonders vielversprechendes Ausgangssystem dar, welches eine Kombination aus hoher elektrischer und ionischer Leitfähigkeit ermöglichen sollte. Die Anforderung, dass die Bjerrum-Länge innerhalb der Periode der Schichtanordnung liegen muss, um eine hohe Ionenleitfähigkeit aufzuweisen, ist für **P3ImiHT-BF₄** erfüllt.¹⁴⁹

Die vorgestellten Ergebnisse sollten in Zukunft ermöglichen, weitere polymere, ionische Flüssigkeiten zu synthetisieren, die hohe ionische Leitfähigkeiten mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit kombinieren. Da gezeigt werden konnte, dass Tetrafluoroborat von den verwendeten Gegenionen das vielversprechendste ist, soll zur Überprüfung der Hypothese eine Serie an Polymeren mit variierender Kettenlänge und BF₄⁻-Anion synthetisiert werden (Abb. 50).^{133,150,151}

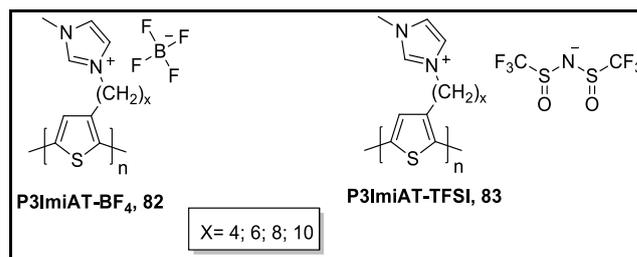


Abbildung 50 Schematische Darstellung verschiedener Polyelektrolyte mit variierter Anzahl an Methylengruppen und geänderten Gegenionen

Ein viel für ionische Flüssigkeiten genutztes Anion ist das bereits angesprochene Bis(trifluormethansulfon)imid, welches nur schwach koordinierend ist, weshalb auch dieses für die Synthese von ionischen, polymeren Flüssigkeiten verwendet werden könnte (siehe Abbildung 50). Diese beiden vorgestellten Polyelektrolyt-Serien könnten auf ihre Ionenleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit und ihre potentielle Anwendung in der Energiespeicher-Technologie hin untersucht werden.^{149,152}

Anschließend konnte die erfolgreiche Synthese verschiedener konjugierter Polyelektrolyte aufgezeigt werden, wo die ionischen Funktionalitäten der Polymere gezielt variiert wurden. Neben literaturbekannten, kationischen Polymeren konnten ebenso neuartige, zwitterionische Polyelektrolyte mit variiertes „Spacer“-Länge zwischen positiver und negativer Ladung, (Abb. 51) mit Erfolg ausgehend von einem Amin-funktionalisierten Vorläufer-Polymer **P3DEAHT** hergestellt werden.

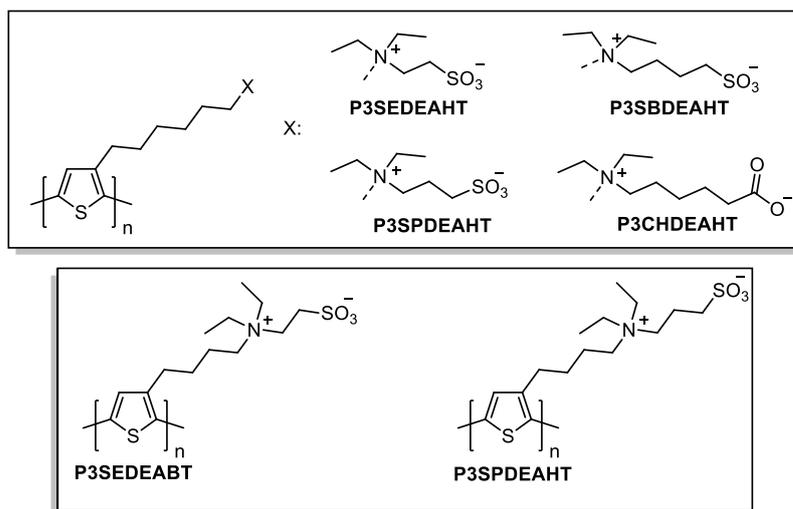


Abbildung 51 Übersicht der verschiedenen ionischen Seitengruppen der synthetisierten Polythiophene

Zudem wurde die Synthese von zwitterionischen Polyelektrolyten vorgestellt, bei denen die Alkylkette zwischen Polymerrückgrat und ionischer Seitengruppe auf vier Methylengruppen verkürzt wurde. Diese wurden aus einem Vorläufer-Polymer hergestellt, das direkt aus einem vorab Amin-funktionalisierten Thiophen-Monomer synthetisiert wurde.

Weiterhin ist eine Variation der zwitterionischen Funktionalitäten denkbar, was einen erheblichen Einfluss auf das fixierte Dipolmoment erzeugen würde. Bei Umkehr der Anordnung von positiver und negativer Ladung wäre folglich auch ein gegenteiliger Dipol zu erwarten, was zu einer geänderten Anordnung auf Substratoberflächen führen würde. Die Synthese könnte aus dem literaturbekannten Polyalkohol **84** mit dem entsprechenden Chlorphosphorylcholin **85** möglich sein und ist schematisch in Abbildung 52 gezeigt.^{18,153}

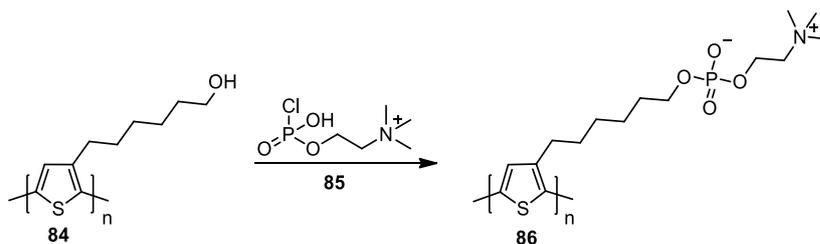


Abbildung 52 Vorgeschlagene Struktur eines zwitterionischen Polyelektrolyten **86** mit umgekehrtem Dipol

Darüber hinaus wäre es interessant, die Anzahl an Methylengruppen zwischen Anion und Kation sukzessive zu erhöhen, was auch zu einem veränderten Dipolmoment führen sollte. Da anzunehmen ist, dass positive und negative Ladung danach streben sich gegenseitig zu kompensieren, tritt eventuell eine Rückfaltung der zwitterionischen Einheiten auf. Diese Rückfaltung ist vermutlich abhängig von der Spacer-Länge, mehr oder weniger stark ausgeprägt, wobei davon auszugehen ist, dass auch die Länge der Kohlenstoffkette zwischen beiden Ladungen einen essentiellen Einfluss hat. Dementsprechend ist neben einer Verlängerung ebenso eine Versteifung der „Spacer“-Einheit zwischen positiver und negativer Ladung von großem Interesse, um diese Distanz zu fixieren. Die Synthese könnte aus dem bereits verwendeten Vorläufer Polymer **P3DEAHT** mit entsprechenden Brom- oder Chloralkensäuren oder deren ungesättigten Analoga erfolgen. Diese sind in einer Vielzahl kommerziell erhältlich, was sie zu attraktiven Reagenzien macht. Zwei vorstellbare zwitterionische Polyelektrolyte sind in Abbildung 53 dargestellt.

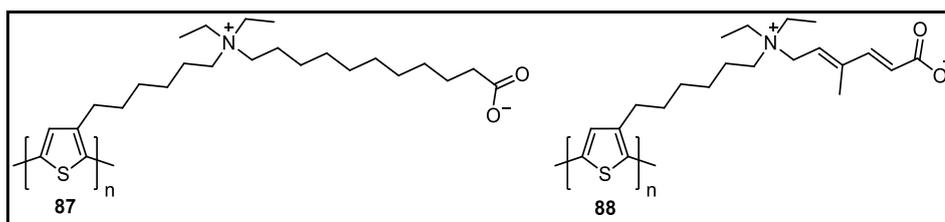


Abbildung 53 Zwitterionische Polyelektrolyte mit verlängerter Distanz (87) zwischen positiver und negativer Ladung bzw. rigidisiertem „Spacer“ (88)

Abschließend wurde in diesem Kapitel die Synthese von Polythiophenen mit verringertem Anteil ionischer Seitenketten vorgestellt. Dabei war durch statistische Copolykondensation von Thiophen-Derivaten mit Hexyl- und Bromhexyl-Seitenkette die Darstellung der Bromid-Polymere **P3Br₅₀HT** und **P3Br₁₀HT** mit 50 bzw. 10 % funktionalisierbaren Bromid-Endgruppen ermöglicht. Auf Basis dieser Vorläufer-Polymere waren die Imidazolium-Polyelektrolyte **P3Imi₅₀HT** und **P3Imi₁₀HT** zugänglich, deren entsprechende Anteile an kationischen Gruppen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnten. Die Löslichkeit des Polyelektrolyten **P3Imi₅₀HT** ist in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Methanol gut, wohingegen das Ionomer mit nur 10 % Imidazolium-Gruppen **P3Imi₁₀HT** zum Lösen einer substantiellen Beimischung von Chloroform bedarf. Außerdem wurde die Synthese eines Vorläufer-Polymers mit 50 % Diethylamin-Funktionalitäten **P3DEA₅₀HT** beschrieben, welches anschließend zu den wasser- und Methanol-löslichen, zwitterionischen Polyelektrolyten **P3SEDEA₅₀HT** und **P3SPDEA₅₀HT** umgesetzt werden konnten. Die bisher vorgestellten Thiophen-Monomere eigneten sich nicht zur Synthese streng alternierender, regio-

regulärer Polyelektrolyte, weshalb das alternierende CPDT-Copolymer **PCPDTImi₅₀** synthetisiert wurde. Zu beobachten ist jedoch dabei ein deutlicher Unterschied in den optischen Eigenschaften durch das Vorliegen der teilplanarisierten Polymerhauptkette. Alle Polyelektrolyte mit verringertem Anteil an ionischen Seitengruppen sind zusammengefasst in Abbildung 54 gezeigt.

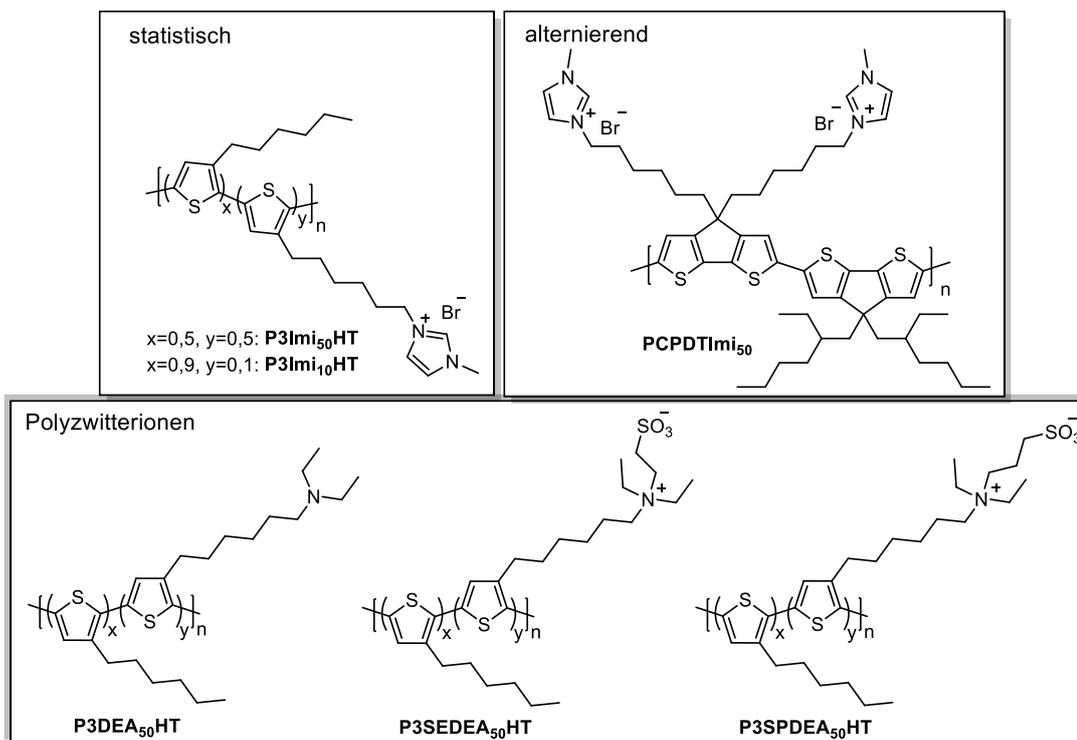


Abbildung 54 Statistische (oben, links), alternierende (oben, rechts) kationische und zwitterionische (unten) Thiophen-basierte Polyelektrolyte mit verringertem Anteil ionischer Funktionalitäten

Um den Einfluss des Dipolmomentes auf Substratoberflächen näher aufzuklären, könnten die ionischen Seitengruppen weiter variiert werden. Dabei ist es einerseits denkbar, kationische Polyelektrolyte zu synthetisieren, deren positive Ladung durch größere Alkylreste stärker abgeschirmt ist, andererseits könnte der Stickstoff gegen das nächste Pnictogen-Homolog Phosphor getauscht werden. Derartige chemischen Änderungen sollten einen wesentlichen Einfluss auf das resultierende Dipolmoment haben, als Beispiele sind in Abbildung 55 zwei Ammonium-Polyelektrolyte **89** und **90** mit Triethyl- bzw. Diisopropylethyl-Substituenten, sowie ein Triethylphosphonium-Elektrolyt **91** abgebildet.

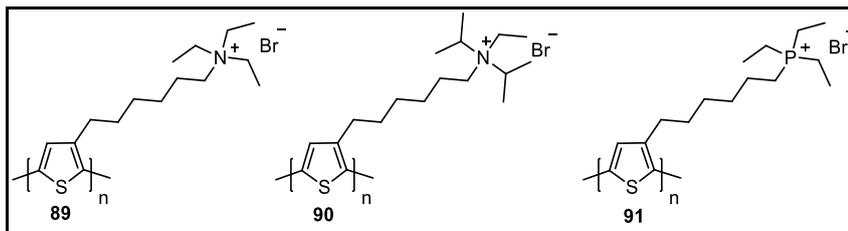


Abbildung 55 Beispiele für weitere kationische Thiophen-Polyelektrolyte mit abgeschirmter Ladung

Ein Nachteil bei der Synthese dieser kationischen Polyelektrolyte wäre, dass die sterische Hinderung eine vollständige nucleophile, polymeranaloge Umsetzung des neutralen Vorläufer-Polymers erschweren könnte. Zudem ist es möglich, dass die Lösungseigenschaften der vorgeschlagenen Polymere von den der beschriebenen kationischen Verbindungen abweichen, da die resultierenden Seitengruppen deutlich weniger polar wären.

3. Benzotriazol-basierte Akzeptor-Polyelektrolyte

3.1 Motivation

Während viele verschiedene elektronenreiche Polyelektrolyte für die Anwendung in organischen Bauelementen zur Verfügung stehen, ist die Auswahl an elektronenarmen Akzeptor-Polyelektrolyten sehr begrenzt.^{74,154,155} Neutrale Akzeptor-Polymere auf Perylen-bisimid, Diketopyrrolopyrrol, Benzothiadiazol oder Benzotriazol-Basis beanspruchen ein besonderes Interesse im Gebiet der organischen Elektronik, was auf ihre überragenden Ladungstransporteigenschaften in elektronischen Bauteilen zurückzuführen ist.^{156–165} Wenngleich die Synthese entsprechender ionischer Analoga bisher größtenteils ausblieb, stellte im Jahr 2016 die Arbeitsgruppe von *Guillermo Bazan* in Santa Barbara erstmals elektronenarme Polybenzotriazol-Akzeptor-Polymer mit ionischen Seitengruppen vor (Abb. 56).⁷⁴

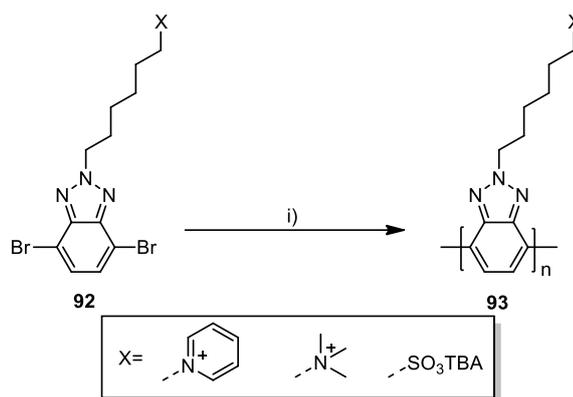


Abbildung 56 Schematische Darstellung zur Synthese von Benzotriazol-basierten Polyelektrolyten i) $\text{Ni}(\text{cod})_2$, Bipyridin, COD, DMF, 60 °C, 48 h

Wie in den meisten Fällen führte hierbei die Polykondensation ionischer Monomere zu Problemen bei der Charakterisierung der resultierenden Polymere, weshalb nach einer Möglichkeit gesucht wurde, ein ungeladenes Polybenzotriazol, welches durch nucleophile Substitution polymeranalog zu Polyelektrolyten umgesetzt werden kann, zu synthetisieren. Allerdings liefert die in Analogie zur von der Arbeitsgruppe von *Takakazu Yamamoto*^{166,167} durchgeführten Polymerbildungsreaktion aus Bromalkyl-4,7-dibrombenzotriazolen ebenso wie die mit dem entsprechenden (Diethylaminoalkyl)benzotriazol **94** (Abb. 57) lediglich sehr schlecht lösliche Polymere in geringer Ausbeute, wodurch die Charakterisierung erschwert und eine nachfolgende polymeranaloge Umsetzung erschwert ist. Aufgrund dessen wurde eine weitere Möglichkeit zur Herstellung löslicher Polybenzotriazole, die in ausreichendem Maße für eine anschließende polymeranaloge Reaktion zur Verfügung stehen, gesucht.

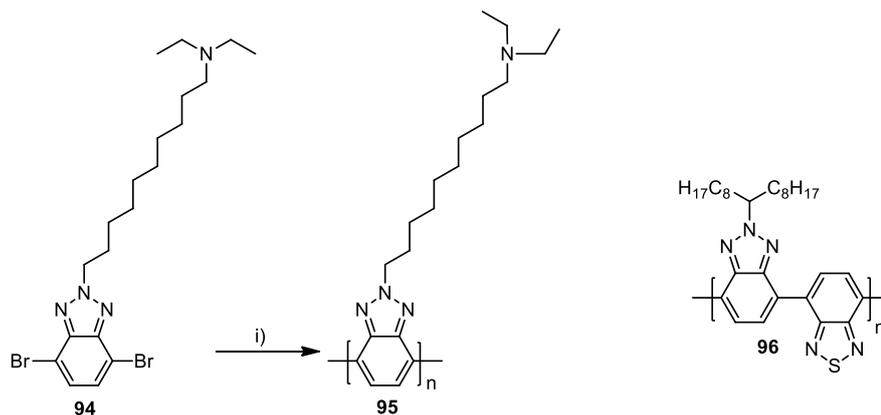


Abbildung 57 Synthese des schlecht löslichen Polybenzotriazols (links) und alternierendes Akzeptor-Polymer mit Benzotriazol-Baustein mit verzweigtem Alkylrest (rechts) i) $\text{Ni}(\text{cod})_2$, Bipyridin, COD, DMF/Toluol, 75 °C, 72 h

Durch die Verwendung eines Benzotriazols mit langem, verzweigtem Alkylrest konnte die Arbeitsgruppe von *Dwight Seferos* das lösliche Akzeptor-Polymer **96** erhalten.^{155,163,168} Durch die Kombination dieses Bausteins mit einem *N*-(Bromalkyl)benzotriazol-Monomer können geeignete Vorläufer-Polymere für die Synthese von elektronenarmen, konjugierten Polyelektrolyten generiert werden.

3.2 Synthese des neutralen Vorläufer-Polymers

Über literaturbekannte Methoden können die für die Polymersynthese benötigten Benzotriazol-Monomere **97** und **98** in guten Gesamtausbeuten von 18 und 16 % synthetisiert werden, welche anschließend, wie in Abbildung 58 dargestellt, in einer Palladium(0)-katalysierten Kreuz-kupplungsreaktion zur Reaktion gebracht werden, um das Vorläufer-Polymer **PBTzBr** herzustellen.^{163,167–170}

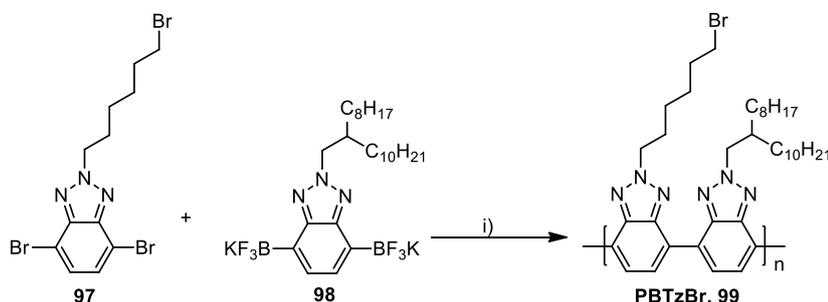


Abbildung 58 Synthese des Polybenzotriazol-Vorläufer-Polymers **PBTzBr** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, LiOH, $(\text{Et}_4\text{N})\text{OH}$, Toluol/Wasser, 90 °C, 2 h

Die ungewöhnlich kurze Reaktionszeit von zwei Stunden kann durch die gute Hydrolysierbarkeit des Trifluoroborats durch das zugegebene Lithiumhydroxid erklärt werden.¹⁶⁸ Aus den durchgeführten Hochtemperatur-GPC-Untersuchungen (Trichlorbenzol,

135 °C) wird für die Chloroform-Fraktion der Soxhlet-Extraktion ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 10.500 g/mol bei einem PDI von 1,89 erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird das Multiplett bei 8,92-8,82 ppm den aromatischen Protonen der Polymerkette zugeordnet. Zudem sind das Multiplett bei 5,02-4,76 ppm, welches durch die Methylengruppen in Nachbarschaft zu den Benzotriazol-Cyclen verursacht wird, und das Multiplett der Brommethylengruppe bei 3,58-3,27 ppm charakteristisch. Weiterhin sind bei 2,39-2,22, 2,01-1,88, 1,53-1,13 und 0,98-0,76 ppm vier Multipletts, die den restlichen aliphatischen Wasserstoffatomen der Seitenketten zugeordnet werden, erkennbar.

In Abbildung 59 sind die optischen Spektren des neutralen Polybenzotriazols gezeigt, welche in Form und Lage gut mit denen der literaturbekannten Polybenzotriazole übereinstimmen.⁷⁴

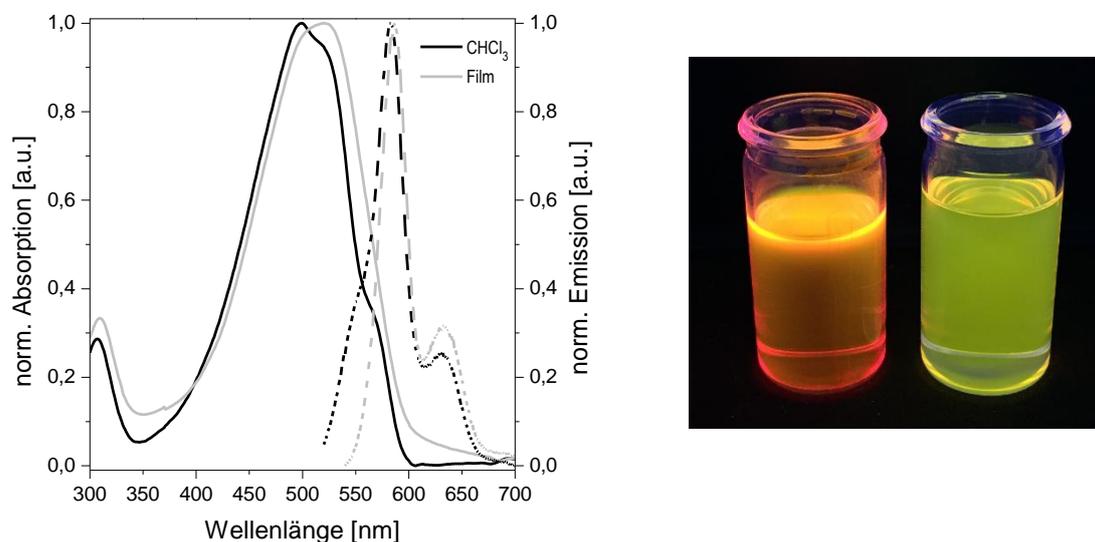


Abbildung 59 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (----) von **PBTzBr** in Lösung (CHCl_3) und Feststoff (links) sowie Farbeindruck der Fluoreszenz von konzentrierter und verdünnter Lösung unter UV Licht (365 nm, rechts)

In Chloroform ist ein Absorptionsmaximum bei 499 nm mit charakteristischen Schultern bei 520 und 567 nm zu erkennen. Im Feststoff ist das Absorptionsmaximum bathochrom auf 520 nm verschoben. Die Emissionsspektren von Lösung und Feststoff hingegen sind in Hinblick auf Form und Lage sehr ähnlich und weisen absolute Maxima bei 582 bzw. 587 nm, sowie lokale Maxima bei 630 respektive 633 nm auf.

3.3 Synthese der Akzeptor-Polyelektrolyte

Unter Verwendung der bereits vorgestellten Substitutionsreaktionen können aus dem Benzotriazol-Vorläufer-Polymer **PBTzBr** mit Trimethylamin und *N*-Methylimidazol die Ammonium-Polyelektrolyte **PBTzImi** und **PBTzMA** synthetisiert werden. Zudem ist es, wie in Abbildung 60 dargestellt, möglich, den anionischen Elektrolyten **PBTzSO₃** zu erzeugen, indem das Vorläufer-Polymer mit in situ dargestelltem Tetrabutylammoniumsulfid nucleophil umgesetzt wird.⁷⁰

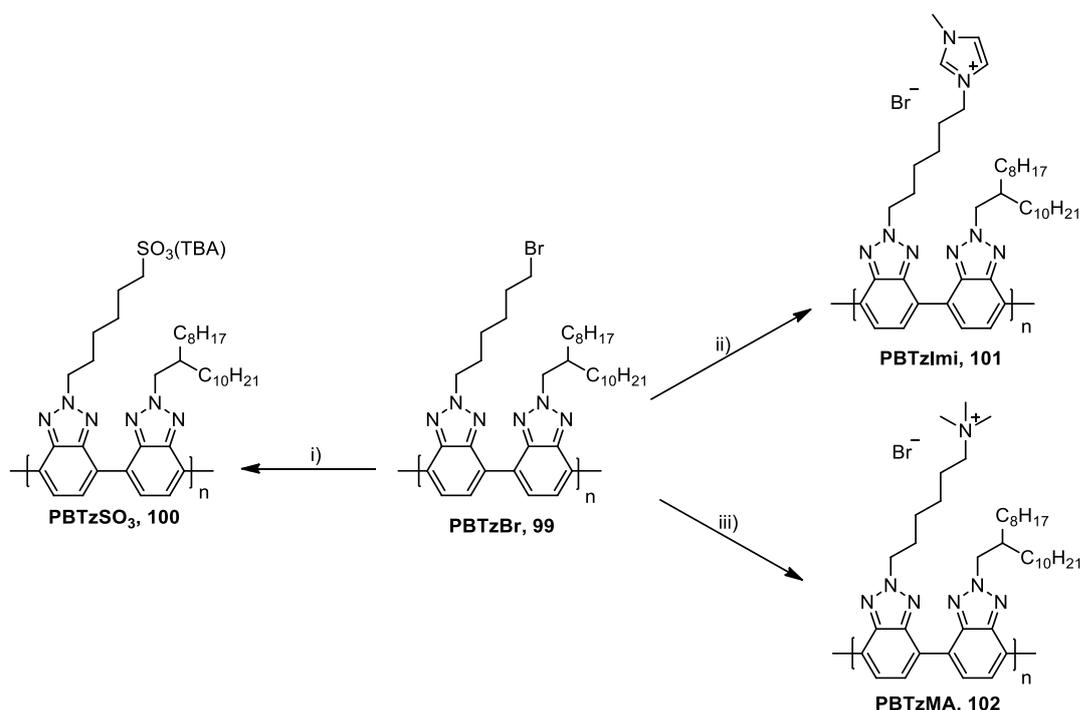


Abbildung 60 Synthesen der verschiedenen Benzotriazol-basierten Polyelektrolyte i) Dimethylsulfid/*(Bu₄N)*OH, THF, 40 °C, 24 h; ii) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h; iii) Trimethylamin (40 % in Wasser), THF, 80 °C, 24 h

Die gezeigten Polyelektrolyte werden per Dialyse gegen Methanol gereinigt, wobei alle drei Polyelektrolyte in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert werden. Der Syntheserfolg kann in allen drei Fällen vor allem durch die Änderungen im aliphatischen Bereich der jeweiligen ¹H-NMR-Spektren bewiesen werden. Im Spektrum des anionischen Sulfonat-Polyelektrolyten **PBTzSO₃** sind vier Signale, nämlich zwei Multipletts bei 3,38-3,19 und 1,86-1,60 ppm, ein Dublett von Tripletts bei 1,49 ppm und ein Tripletts bei 1,06 ppm, erkennbar, welche den Protonen der Tetrabutylammonium-Gegenionen zugeordnet werden. Das Singulett bei 2,39 ppm wird durch die Methylengruppe in Nachbarschaft zum endständigen Sulfonat verursacht. Durch die nucleophile Substitution mit Trimethylamin sind im ¹H-NMR-Spektrum von **PBTzMA** das Singulett der Methylengruppe neben dem Ammonium-Stickstoff bei 3,35 ppm und das Multiplett der terminalen Methylgruppen am Stickstoff bei 3,18-3,01 ppm

anstelle des Brommethylen-Signals zu erkennen. Im Spektrum der Imidazolium-Variante **PBTzImi** ist eine Änderung des Gesamtintegrals im aromatischen Bereich von 4 auf 7 H, sowie eine starke Ausdehnung des Signals (10,04-8,65 ppm) zu beobachten, was den Einbau der Imidazolium-Endgruppen beweist. Zudem wird das Multiplett bei 4,30-3,54 ppm der Methylgruppe des Imidazols und der Methylengruppe in Nachbarschaft zum Imidazol zugeordnet. Nach allen drei polymeranalogen Reaktionen bleiben die aromatischen Signale der Polymerkette, sowie die übrigen aliphatischen Wasserstoffsignale der Alkylreste weitgehend unverändert.

In Abbildung 61 sind die optischen Spektren der Benzotriazol-basierten Polyelektrolyte im Vergleich zu deren Vorläufer-Polymer **PBTzBr** dargestellt, wobei prinzipiell nur geringfügige Unterschiede festzustellen sind.

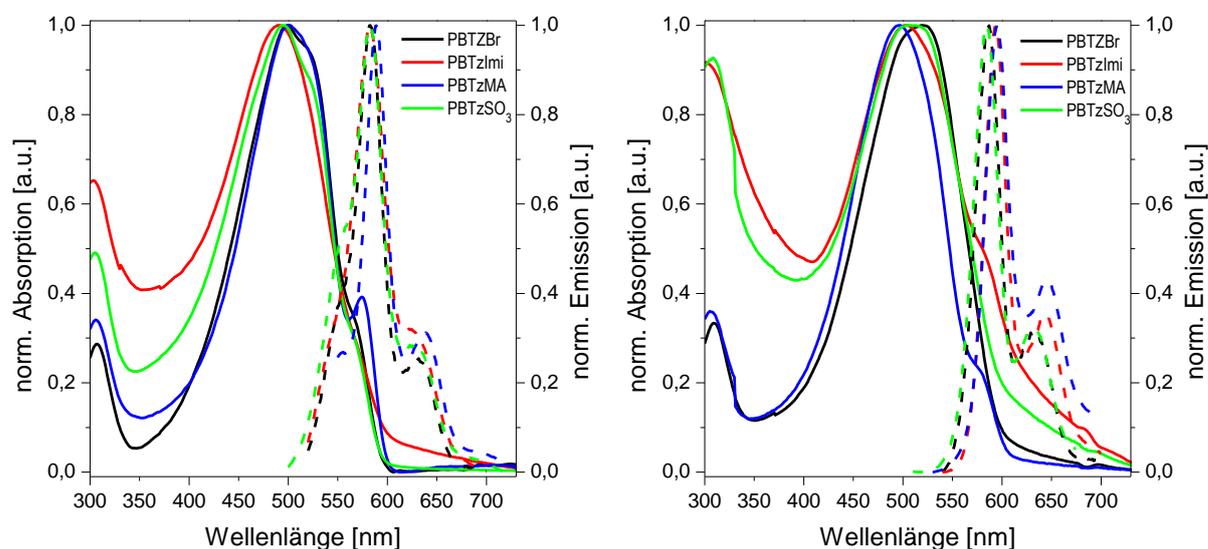


Abbildung 61 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (----) der Polybenzotriazol-Elektrolyte in Lösung (CHCl_3 : **PBTzBr** und **PBTzImi**; MeOH/THF : **PBTzMA**; THF : **PBTzSO₃**) (links) und im Film (rechts)

Die verschiedenen Polybenzotriazole zeigen keine starke Lösungsmittelabhängigkeit und weisen in Lösung Absorptionsmaxima im Bereich von 490 bis 500 nm auf. Die langwelligste Schulter bei etwa 570 nm ist im Fall der Trimethylammonium-Variante **PBTzMA** in Form eines lokalen Maximums wesentlich stärker ausgeprägt, als bei den anderen Polymeren. Auch hinsichtlich der Fluoreszenz unterscheiden sich die vier verschiedenen Polybenzotriazole nur marginal, wobei absolute Emissionsmaxima im Bereich von 582 bis 589 nm festzustellen sind. Die zu erwartenden, rotverschobenen, lokalen Maxima treten in den Fällen von **PBTzImi** und **PBTzSO₃** als Schultern bei 624 bzw. 626 nm und für **PBTzBr** und **PBTzMA** bei 630 respektive 639 nm auf. Auch anhand der Feststoff-Spektren ist zu sehen, dass die polymeranalogen Reaktionen keinen wesentlichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der

Polymere nimmt. Dementsprechend stimmen die Absorptions- und Emissionsspektren im Film weitgehend überein und zeigen Absorptionsmaxima im Bereich von 498 bis 522 nm, wobei die Absorptionsbanden allesamt recht breit sind und analog zu den Lösungsspektren langwellige Schultern bei etwa 580 nm aufweisen. Die absoluten Emissionsmaxima sind im Bereich von 585 bis 595 nm mit Nebenmaxima bei 631 bis 645 nm zu finden. Interessanterweise sind nur verhältnismäßig kleine Unterschiede zwischen den Lösungs- und Feststoffspektren festzustellen, was auf die grundsätzlich schlechte Löslichkeit der Polybenzotriazole zurückzuführen ist.¹¹⁷ Nichtsdestotrotz ist festzuhalten, dass mit dem neutralen Polybenzotriazol **PBTzBr** ein Vorläufer-Polymer für elektronenarme Polyelektrolyte zur Verfügung steht. Dieses kann, wie gezeigt, durch polymeranaloge Umsetzung zu verschiedenen ionischen Polymeren umgesetzt werden, ohne dass die optischen und elektronischen Eigenschaften wesentlich beeinflusst werden. Dies gilt im Wesentlichen auch für die optischen Bandlücken, welche mit Werten zwischen 2,38 und 2,44 eV sehr gut miteinander vergleichbar sind. Die Absorptions- und Emissionsmaxima der Polybenzotriazole sind ebenso wie deren optischen Bandlücken in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8 Optische Eigenschaften der Benzotriazol-Polymere

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
PBTzBr	498	582, 639 (500)	2,38
PBTzImi	490	583 (500)	2,39
PBTzMA	500	573, 639 (500)	2,44
PBTzSO₃	495	582 (480)	2,39

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

3.4 Synthese von Dimethylbenzotriazol-haltigen Polymeren

Trotz der langen Alkylreste an jedem zweiten Benzotriazol der Polymerkette, ist die Löslichkeit sowohl von Vorläufer-Polymer **PBTzBr** als auch der kationischen Polyelektrolyte **PBTzMA** und **PBTzImi** begrenzt. Dieser Sachverhalt ist auf eine teilweise Planarisierung des Polymerrückgrates und damit erleichterte Aggregatbildung zurückzuführen, welche, wie in Abbildung 62 dargestellt, durch intra-molekulare Wasserstoffbrückenbindungen verursacht wird.¹⁶⁷

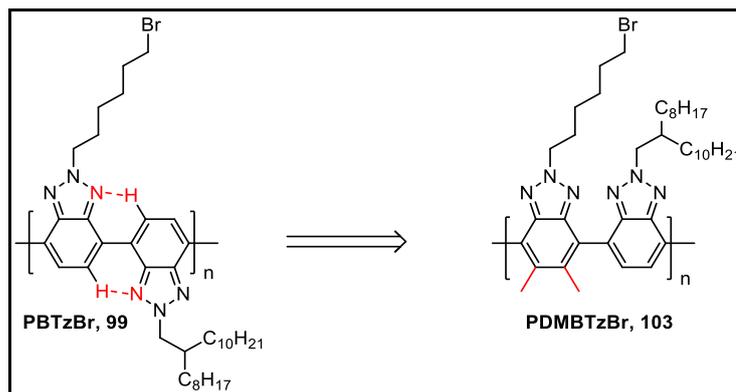


Abbildung 62 Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Polymerkette (links) und Inhibierung der Wasserstoffbrückenbindungen durch Implementierung von Methylsubstituenten (rechts)

Durch die Verwendung eines 5,6-Dimethylbenzotriazol-Bausteins soll die Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, stark eingeschränkt werden. Die Synthese wird analog zu **PBTzBr** durchgeführt, wobei von 5,6-Dimethylbenzotriazol **104** ausgegangen wird. Abbildung 63 zeigt die zweistufige Synthese von 5,6-Dimethyl-4,7-dibrom-2-(6-bromhexyl)benzotriazol (**106**).¹⁷¹

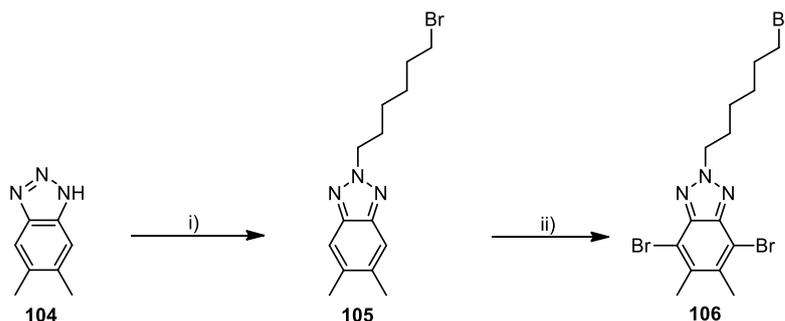


Abbildung 63 Synthesesequenz zur Darstellung des alkylierten Dimethylbenzotriazols **106** i) 1,6-Dibromhexan, *KOtBu*, *MeOH*, 75 °C, 24 h; ii) Br_2 , *HBr* (aq.), 135 °C, 24 h

Das im ersten Schritt durch Kalium-*tert*-butanolat deprotonierte Dimethyl-Benzotriazol **104** greift nucleophil am im Überschuss eingesetzten Dibromhexan an, wodurch die alkylierte Spezies **105** entsteht. Nach säulenchromatographischer Reinigung kann das gewünschte Dimethylalkylbenzotriazol **105** in moderater Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Bromierung mit elementarem Brom in wässriger Bromwasserstoffsäure liefert nach chromatographischer Aufreinigung Bromdimethylbenzotriazol **106** in moderater Ausbeute. Durch NMR-Spektroskopie kann die Alkylierung bestätigt werden, wobei im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von Alkylbenzotriazol **105** ein Singulett bei 7,61 ppm den Wasserstoffatomen des Benzolrings zugeordnet wird. Die Triplets bei 4,70 respektive 3,43 ppm werden den Protonen an den jeweiligen Enden der Hexyl-Kette in Nachbarschaft zum Benzotriazol-Stickstoff bzw. Brom-Substituenten zugewiesen. Die Methylgruppen in 5- und 6-Position des Aromaten verursachen ein Singulett bei 2,42 ppm, zudem sind die vier

Multipletts bei 2,18-2,09, 1,93-1,87, 1,55-1,46 und 1,46-1,34 ppm der restlichen Methylengruppen erkennbar. Auch das durch GC-MS erhaltene Masse-zu-Ladungsverhältnis von 311,2 deutet auf den Syntheserfolg hin. Die einzige Änderung nach der erfolgreichen Bromierung ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Abwesenheit des Singulets im aromatischen Bereich, was die Synthese bestätigt. Durch Massenspektrometrie kann die Synthese ebenfalls mit einem ermittelten Masse-zu-Ladungsverhältnis von 469,0 und dem für drei Bromatome typischen Isotopenmuster bestätigt werden.

In einer Palladium-katalysierten Polymerbildungsreaktion wird darauffolgend Dimethylbenzotriazol **106** mit Bistrifluorborat **98** zum Vorläufer-Copolymer **PDMBTzBr** umgesetzt (Abb. 64).

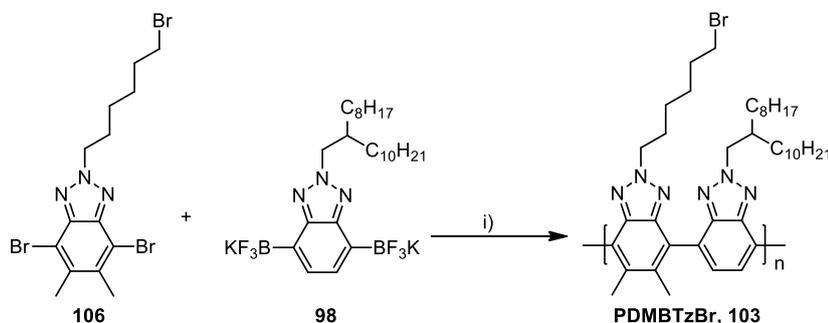


Abbildung 64 Polymerbildungsreaktion des Methylbenzotriazol-Copolymers **PDMBTzBr** i) Pd(PPh₃)₄, LiOH, (Et₄N)OH, Toluol/Wasser, 90 °C, 96 h

Aufgrund der Annahme, dass das zweifach methyllierte Edukt **106** eine wesentlich geringere Reaktivität zeigt, als das am Aromaten unsubstituierte Benzotriazol **97**, wird die Reaktionszeit deutlich auf 96 h erhöht. Dimethyl-Polymer **PDMBTzBr** kann nach Soxhlet-Extraktion als leicht grünlicher Feststoff aus der Chloroform-Fraktion isoliert werden und weist ein, durch GPC-Analyse ermitteltes, zahlenmittleres Molekulargewicht von 11.300 g/mol bei einem PDI von 1,95 auf. Damit besitzen sowohl das Methyl-substituierte Polymer **PDMBTzBr** und das unsubstituierte Polybenzotriazol **PBTzBr** mit 10.500 g/mol ähnliche Molekulargewichte. Tabelle 9 fasst die Molekulargewichte der neutralen Polybenzotriazol-Vorläufer zusammen.

Tabelle 9 Zusammenfassung der Molekulargewichte der Polybenzotriazole

Polymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI ^b	P _n ^c	Ausbeute [%]
PBTzBr	10.500	19.900	1,89	16	87
PDMBTzBr	11.300	22.100	1,95	16	51

^aErmittelt über Gelpermeationschromatographie; ^bM_w/M_n; ^cberechnet aus M_n

Erwartungsgemäß ist das Methylsubstituierte Polymer wesentlich besser löslich, was auf die stark eingeschränkte Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden,

zurückzuführen ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die für Polymere typische Signalverbreiterung zu erkennen, wobei sich die Signale bezüglich ihrer chemischen Verschiebung nur marginal von denen der Monomere unterscheiden. Das Singulett bei 7,79 ppm wird den Protonen des nicht substituierten Benzotriazols in der Polymerkette zugeordnet. Die Singulettis bei 4,66 bzw. 3,39 ppm werden durch die Methylengruppen in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen der Triazol-Gruppen bzw. zum Brom verursacht. Die Multipletts bei 2,52-1,80, 1,49-1,12 und 0,98-0,79 ppm werden den restlichen Wasserstoffatomen der Alkylreste sowie den Methylgruppen am Aromaten zugeordnet.

Anschließend wird das Vorläufer-Polymer **PDMBTzBr** mit *N*-Methylimidazol zum Polyelektrolyten **PDMBTzImi** umgesetzt (Abb. 65)

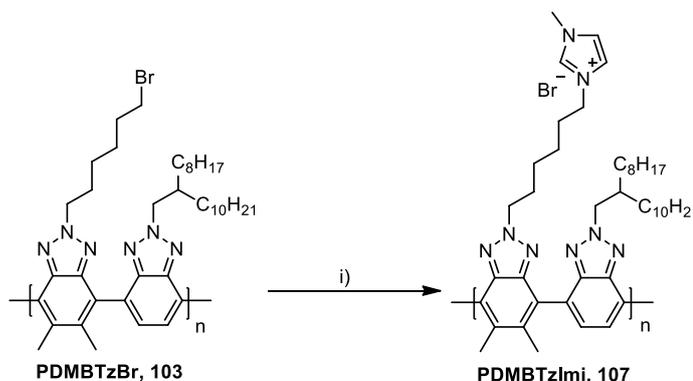


Abbildung 65 Polymeranaloge Reaktion zur Darstellung von **PDMBTzImi** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Nach erfolgter Reaktion wird der Polyelektrolyt mittels Dialyse gegen Methanol gereinigt, wonach das Imidazolium-Polymer **PDMBTzImi** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden kann. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des in einer Mischung aus Methanol und Chloroform löslichen Polyelektrolyten dient als Beweis für den Syntheserfolg. Für das Multiplett im aromatischen Bereich bei 7,83-7,39 ppm wird eine Erhöhung des Integrals um 3 Protonen festgestellt, welche den neu eingeführten Imidazolium-Einheiten zugeordnet werden. Zudem werden ein Singulett bei 4,16 und ein Multiplett bei 4,12-3,75 ppm durch die Methylengruppe bzw. die Methylgruppen in Nachbarschaft zur Imidazolium-Einheit verursacht. Ansonsten entspricht das Spektrum im Wesentlichen dem des Vorläufer-Polymers **PDMBTzBr**.

Die optischen Eigenschaften der Dimethylbenzotriazol-haltigen Polymere können mit Blick auf Abbildung 66 diskutiert und mit den entsprechenden unsubstituierten Polybenzotriazolen **PBTzBr** und **PBTzImi** verglichen werden. Besonders auffällig ist, dass sich die optischen Eigenschaften von Vorläufer-Polymer **PDMBTzBr** und Polyelektrolyt **PDMBTzImi** nur sehr

geringfügig unterscheiden und Absorptionsmaxima bei 350 bzw. 347 nm aufweisen. Die Emissionsmaxima in Lösung stimmen mit 437 und 438 nm ebenso sehr gut überein.

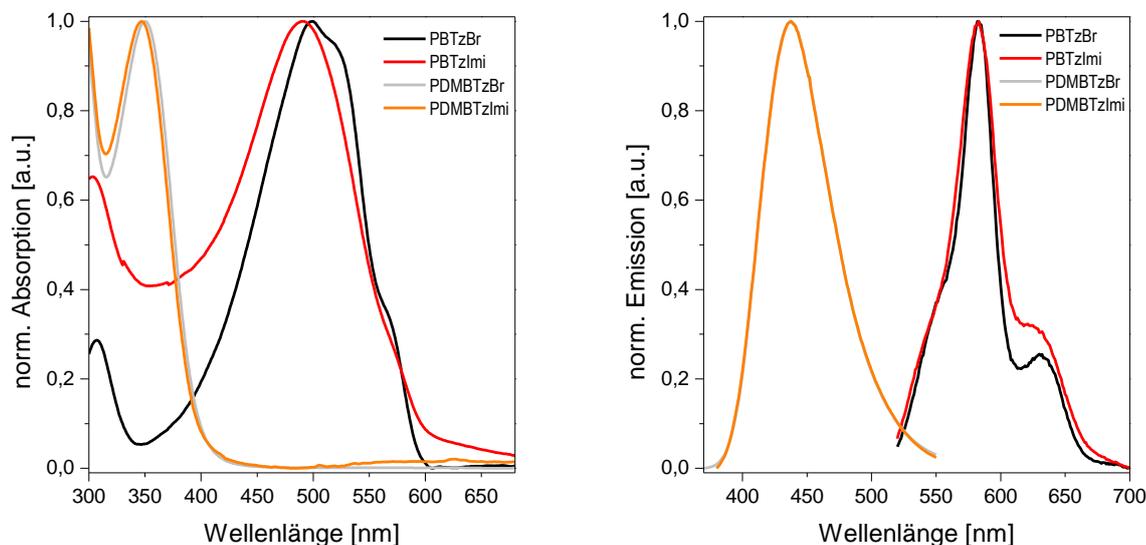


Abbildung 66 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Dimethylbenzotriazol-haltigen Polymere im Vergleich mit den entsprechenden Polybenzotriazolen in Lösung (CHCl_3 : **PBTzBr**, **PBTzImi**, **PDMBTzBr**; $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$: **PDMBTzImi**)

Durch die am Polymerrückgrat eingeführten Methylgruppen und die damit einhergehende Verdrillung der Polymerkette durch sterische Wechselwirkungen folgt eine sehr starke hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um 149 nm, was ebenfalls für die entsprechenden Emissionsmaxima gilt (Blauverschiebung von 145 nm). Auch die Vergrößerung der optischen Bandlücke um fast 1 eV zeigt den enormen Einfluss der Methyl-Substituenten an. Zum Vergleich sind die optischen Eigenschaften der Benzotriazol-Polymere mit und ohne Methylgruppe in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10 Optische Eigenschaften der Polybenzotriazole

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
PBTzBr	498	582, 630 (500)	2,38
PBTzImi	490	583 (500)	2,39
PDMBTzBr	350	437 (350)	3,38
PDMBTzImi	347	438 (350)	3,34

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

Insgesamt kann angenommen werden, dass die Einführung von Methylgruppen an den aromatischen Einheiten der Polymerketten die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verhindert. Dies hat zwei wesentliche Faktoren zur Folge, wovon der erste eine deutlich verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist. Zum anderen wirkt sich die fehlende Planarisierung des Polymerrückgrates drastisch auf die optischen Eigenschaften der

korrespondierenden Polymere aus. Dementsprechend ist eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima von ca. 140 nm feststellbar. Weiterhin ist festzuhalten, dass die Methylgruppen am Monomer hinderlich für die Polymerbildungsreaktion sind, was durch erhöhte Reaktionszeit und gleichzeitig verringerte Ausbeute deutlich wird.

3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Als Gegensatz zum elektronenreichen π -konjugierten System der Thiophen-basierten Polyelektrolyte wurden aus Benzotriazol-Bausteinen erfolgreich Polymere mit Elektronenmangel hergestellt. Dabei wurde der Syntheseweg einer polymeranalogen Funktionalisierung zum Einbau der ionischen Seitengruppen mit Erfolg angewandt, wodurch die oft mangelhafte Charakterisierung von direkt aus ionischen Monomeren hergestellten Polyelektrolyten umgangen werden konnte. Allerdings weist das neutrale, über Yamamoto Bedingungen hergestellte Vorläufer-Polymer eine stark eingeschränkte Löslichkeit auf, weshalb stattdessen ein Benzotriazol-Copolymer mit alternierenden Octyldodecyl- und Bromhexyl-Resten synthetisiert wurde. Durch polymeranaloge Umsetzung dieses, in Abbildung 67 gezeigten, Vorläufer-Polymers **PBTzBr** waren sowohl zwei kationische als auch ein anionischer Polyelektrolyt zugänglich.

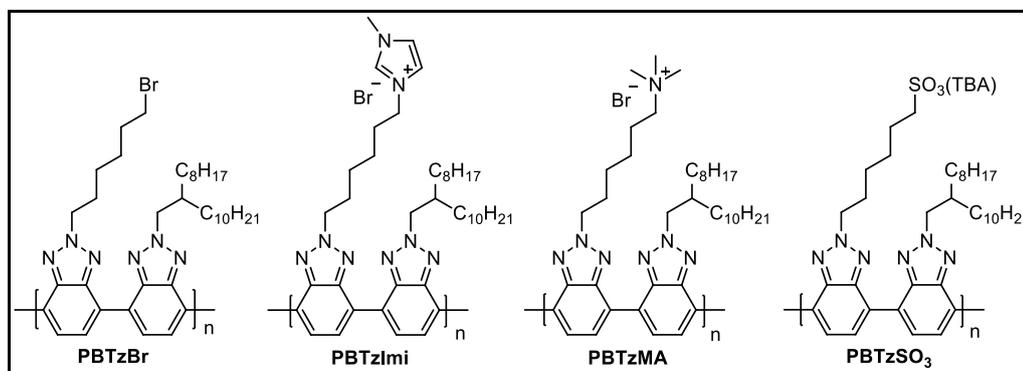


Abbildung 67 Kationische und anionische Akzeptor-Polyelektrolyte, sowie deren Vorläufer-Polymer **PBTzBr**

Der trotz der Octyldodecyl-Seitenketten geringen Löslichkeit sollte durch Einbau zweier Methylgruppen am aromatischen System einer alternierenden Benzotriazol-Einheit entgegengewirkt werden, was allerdings gleichzeitig zu erheblichen Änderungen der optischen Eigenschaften führt. Nichtsdestotrotz waren die erhaltenen Molekulargewichte mit jeweils ca. 10.000 g/mol gut vergleichbar. In Hinblick auf die Modifikation von Substrat-oberflächen (siehe Kapitel 5) konnten die synthetisierten Polybenzotriazol-Elektrolyte aufgrund einer besonders starken Absenkung von HOMO und LUMO als vielversprechend eingestuft werden.

Da die Benzotriazol-Polyelektrolyte interessante elektronische Eigenschaften und gute Ladungsträgermobilitäten aufweisen, sind auch hier strukturelle Änderungen aussichtsvoll, um weitere Erkenntnisse in Hinblick auf die Modifizierung von organisch/anorganischen Grenzflächen zu erlangen. Gerade die Synthese eines zwitterionischen Akzeptor-Polymers scheint als erstrebenswert, da ein elektronenarmes Polymerrückgrat in Kombination mit zwitterionischen Seitengruppen den größten Einfluss auf die Austrittsarbeit der Substrate nehmen. Dabei können verschiedene Ansätze verfolgt werden: Einerseits kann basierend auf einem neutralen Vorläufer-Polymer durch zwei, schon diskutierte polymeranaloge Schritte der alternierende, zwitterionische Polyelektrolyt **109** synthetisiert werden. Eine andere denkbare Methode sieht zunächst die Umsetzung zum tertiären Amin-Monomer **111** vor, hier wäre vor allem die Derivatisierung von Bromdecylbenzotriazol mit verlängerter Alkylkette vorteilhaft. Anschließend kann dieses neutrale Monomer **111** zunächst in einer Polykondensationsreaktion nach *Yamamoto* zum Amin-Vorläufer-Polymer **112** und anschließend polymeranalog zum Polyzwitterion **113** umgesetzt werden. Beide Synthese-Varianten sind in Abbildung 68 schematisch dargestellt.

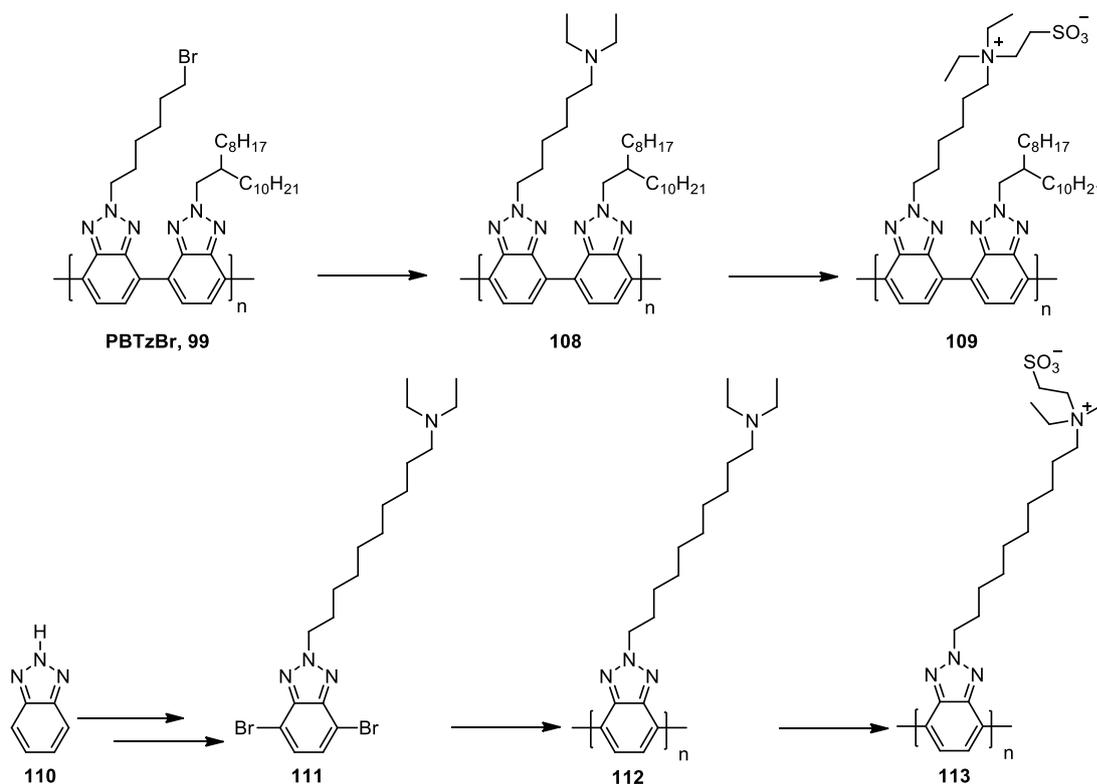


Abbildung 68 Vorgeschlagene Syntheserouten zur Darstellung zwitterionischer Polybenzotriazole über den polymeranalogen Ansatz (oben) und über die Umsetzung eines modifizierten Amin-Monomers (unten)

Weitergehend ist auch eine Modifikation des elektronenarmen Polymerrückgrats durch Kombination von Benzotriazolen mit anderen Akzeptor-Bausteinen denkbar. Dazu können

Monomere verschiedener Elektronendichten copolykondensiert werden, um Akzeptor-Polyelektrolyte mit variiertem Akzeptorstärke darzustellen. Je nach Stärke des Abschirmverhaltens des konjugierten Polymerrückgrates würde der induzierte Dipol mehr oder weniger stark ausgeprägt Einfluss auf die Substratoberfläche nehmen können. Mögliche Comonomere wären beispielsweise verschiedene DPP-Derivate oder Rylendiimid-Bausteine, welche ebenfalls alkyliert werden können, um die Löslichkeit der neutralen Akzeptor-Vorläufer-Polymere zu erhöhen. Die chemischen Strukturen denkbarer elektronenarmer, konjugierter Polyelektrolyte **114** und **115** sind in Abbildung 69 aufgeführt.¹⁷²⁻¹⁷⁴

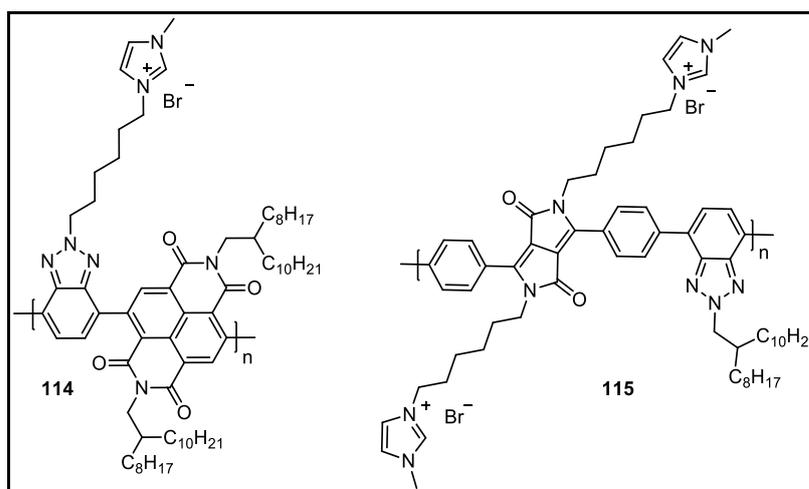


Abbildung 69 Vorgeschlagene Akzeptor-Polyelektrolyte mit variiertem Polymerrückgrat

4. Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte

4.1 Motivation

Konjugierte Polymere, die aus alternierenden Donor- und Akzeptor-Einheiten aufgebaut sind, bilden eine viel untersuchte Polymerklasse im Feld der organischen Elektronik. Dies kann vor allem mit den meist kleinen Bandlücken und hohen Ladungsträgermobilitäten in Verbindung gebracht werden. Ein Beispiel für ein solches Donor-/Akzeptor-Polymer ist das in Abbildung 70 schematisch gezeigte **PCPDTBT**.^{65,175}

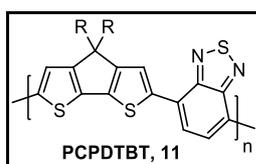


Abbildung 70 Schematische Struktur von CPDT-BT-Copolymeren mit Alkylresten R

Für derartige Donor-Akzeptor-Copolymere mit ionischen Seitenketten sind bisher allerdings relativ wenig Beispiele bekannt. Aufgrund der zu erwartenden elektronischen Eigenschaften (hohe Ladungsträgermobilitäten und kleine Bandlücke) des konjugierten π -Systems der Hauptkette in Kombination mit Dipol-Wechselwirkungen der polaren Seitenketten ist die Vermutung naheliegend, dass konjugierte Polyelektrolyte aus Donor- und Akzeptor-Bausteinen eine interessante Materialklasse für die Modifikation von organisch/anorganischen Grenzflächen darstellen.^{65,102,110,176} Folglich konnten im Jahr 2013 Donor-/Akzeptor-Polyelektrolyte auf Basis von **PCPDTBT** (Abb. 71) synthetisiert werden, welche bereits erfolgreich in elektronischen Bauelementen eingesetzt werden konnten.^{64,73,177,178}

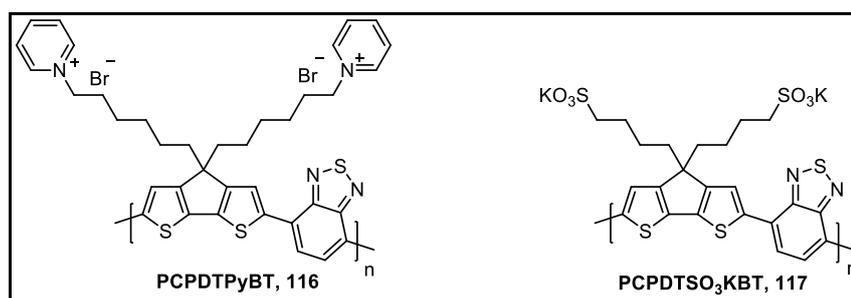


Abbildung 71 Chemische Strukturen von PCPDTPyBT und PCPDTSO₃KBT

Während das kationische **PCPDTPyBT** durch polymeranaloge Umsetzung eines neutralen Vorläufer-Polymers synthetisiert wird, ist das anionische **PCPDTSO₃KBT** direkt aus einem ionischen Monomer zugänglich. In Anlehnung an diese Polyelektrolyte soll eine Reihe von ionischen Donor-Akzeptor-Copolymeren hergestellt werden, wobei, wie bei der Synthese von **PCPDTPyBT** angewandt, über eine polymeranaloge Umsetzung verfahren wird. Dabei liegt

vor allem der Fokus auf der Variation des konjugierten Polymerrückgrats, was erwartungsgemäß einen großen Einfluss auf die jeweiligen optischen Eigenschaften der Polyelektrolyte nehmen sollte.

i) Zuerst wird der Akzeptor-Baustein Benzothiadiazol gegen alkylierte Benzotriazol-Einheiten getauscht, was zu einer erhöhten Löslichkeit der neutralen Vorläufer-Polymere führen soll. Dabei kann die ionische Seitengruppe entweder über den Donor- oder den Akzeptor-Baustein verknüpft sein, was eine Untersuchung des Einflusses der Position erlaubt.

ii) Anschließend wird das Polymerrückgrat um zwei zusätzliche Thiophen-Cyclen erweitert, wodurch die Elektronendichte des π -konjugierten Systems entscheidend erhöht werden soll. Dazu wird der Effekt dieser Modifikation auf die optischen Eigenschaften diskutiert.

iii) Weitergehend werden Alkylreste an den Thiophen-Einheiten implementiert, was in einer intensiven Verdrillung der Polymerkette resultieren sollte. Dabei wird neben dem CPDT-Donor-Baustein auch Carbazol als Donor-Komponente verwendet.

iv) Abschließend werden in diesem Kapitel Fluoren-basierte Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte präsentiert. Aufgrund des wesentlich schwächeren Donor-Charakters alkylierter Fluorene im Gegensatz zu den vorher präsentierten Donor-Molekülen divergieren die optischen Eigenschaften dieser Materialklasse deutlich von diesen.

4.2 Synthese der CPDT-BT-Copolymere

Zunächst werden basierend auf dem bereits bekannten, aus CPDT- und BT-Bausteinen bestehenden Polymersystem zwei Referenz-Polyelektrolyte synthetisiert, einerseits das kationische Imidazolium-Polymer **PCPDTImiBT** und das anionische Sulfonat **PCPDTSO₃BT**. Das dazu benötigte Vorläufer-Polymer **PCPDTBrBT** wird nach literaturbekannten Methoden hergestellt und die Synthese im Rahmen dieser Dissertation nicht genauer diskutiert. Das für die polymeranalogen Reaktionen verwendete Vorläufer-Polymer weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 5.200 g/mol mit einer Polydispersität von 1,53 auf. Abbildung 72 zeigt die polymeranalogen Reaktionen zur Herstellung der Polyelektrolyte.

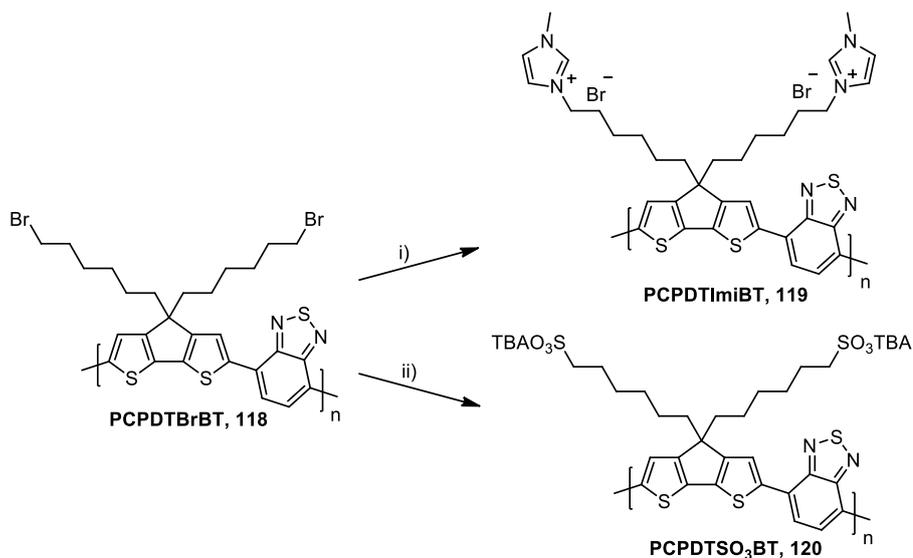


Abbildung 72 Synthesen des Polykations **PCPDTImiBT** und Polyanions **PCPDTSO₃BT** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h; ii) Dimethylsulfid/(*Bu*₄N)OH, THF, 40 °C, 24 h

Durch die Anwendung der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Synthesemethoden können die gewünschten Polyelektrolyte in guten Ausbeuten (87 bzw. 94 %) erhalten werden. Neben der Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder DMSO wird das ¹H-NMR-Spektrum als Beweis für den Syntheserfolg herangezogen. Dabei ist das wichtigste Merkmal die Abwesenheit des Signals der Brom-Methylengruppe des Vorläufer-Polymers **PCPDTBrBT** bei 3,42-3,27 ppm. Zudem sind im Fall von **PCPDTImiBT** die Singulets des Imidazolium-Cyclus bei 9,21 und 7,63 ppm zu finden. Das Signal der Methylengruppen in Nachbarschaft zum Stickstoff kann bei 4,14 ppm, das der endständigen Methylgruppen bei 3,86 ppm gefunden werden. Die wesentlichen Änderungen im ¹H-NMR-Spektrum von **PCPDTSO₃BT** sind zum einen die Signale der Tetrabutylammonium-Gegenionen, nämlich drei Dubletts von Triplets bei 3,20, 1,67 und 1,38 ppm und ein Triplett bei 0,97 ppm. Darüber hinaus befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 2,37 das Singulett der Methylengruppen in Nachbarschaft zum Schwefel des Sulfonats.

In Abbildung 73 sind die Absorptionsspektren der PCPDTBT-Polymere in Lösung und im Feststoff dargestellt. Die Kanten in den Spektren bei 850 nm sind durch den Lampenwechsel im Gerät beim Wechsel von Infrarot- in den sichtbaren Bereich zu erklären.

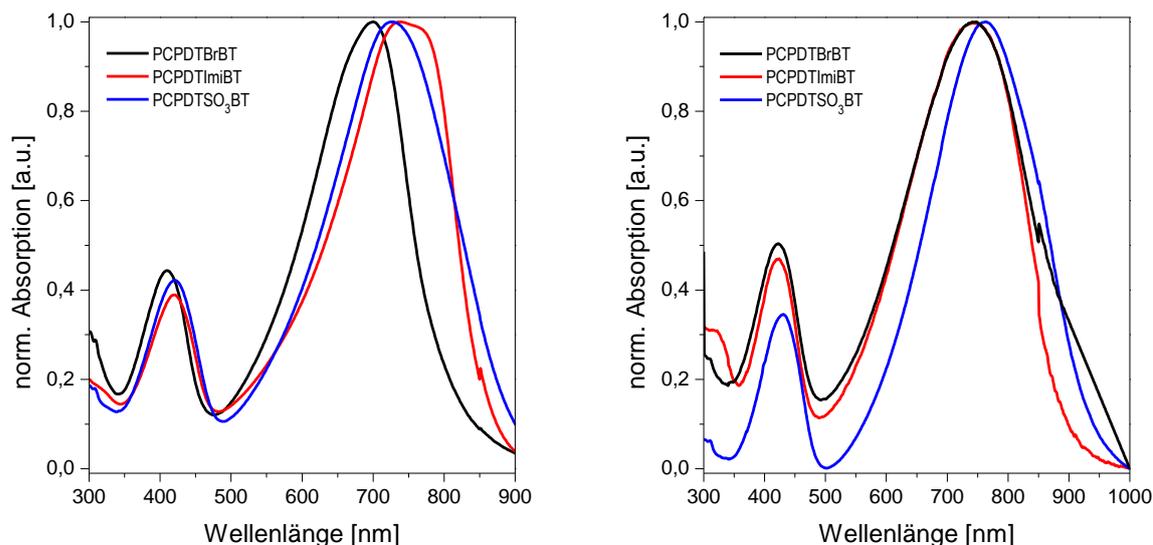


Abbildung 73 Absorptionsspektren der PCPDTBT-basierten Polymere in Lösung (CHCl_3 : **PCPDTBrBT**; MeOH : **PCPDTImiBT**, **PCPDTSO₃BT**) (links) und im Film (rechts)

Die Absorptionsmaxima der Polyelektrolyte in Methanol sind im Vergleich zu dem von **PCPDTBrBT** in Chloroform um etwa 30 nm bathochrom verschoben bzw. 10 nm im Fall des lokalen Maximums bei 409 nm. Für **PCPDTImiBT** kann aufgrund der recht stark ausgeprägten rotverschobenen Schulter bei 773 nm ein starkes Aggregationsverhalten angenommen werden. Der Lösungsmittelfekt auf die Lösungs-UV/VIS-Spektren kann auch durch die im Film gemessenen Spektren bestätigt werden, da diese nur sehr geringfügige Unterschiede zwischen Vorläufer **PCPDTBrBT** und Imidazolium-Polyelektrolyt **PCPDTImiBT** aufweisen. Lediglich Polysulfonat **PCPDTSO₃BT** zeigt hier mit einer bathochromen Verschiebung um 20 nm auf 763 nm ein etwas abweichendes Verhalten.¹¹⁷

4.3 Synthese von Benzotriazol-haltigen Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten

Das mit 5.200 g/mol recht niedrige Molekulargewicht des Vorläufer-Polymers **PCPDTBrBT**, was einem Polymerisationsgrad von nur etwa 8 entspricht, kann auf die geringe Löslichkeit zurückgeführt werden, da die CPDT-Einheit mit zwei Bromhexylketten nicht über genug solubilisierende Alkylketten verfügt. Um dies zu umgehen wird der Benzothiadiazol-Baustein gegen ein Benzotriazol-Derivat mit Octyldodecyl-Seitenkette, welches bereits in Kapitel 3 vorgestellt wurde, ausgetauscht. Durch den zusätzlichen Octyldodecyl-Rest sollte die Löslichkeit des resultierenden neutralen Vorläufer-Polymers deutlich gesteigert werden, was sich beispielsweise in höherer Ausbeute und Molekulargewicht bemerkbar machen sollte. So kann aus den bereits vorgestellten Monomeren Benzotriazol-Trifluorborat **98** und

Bromhexyl-CPDT **78** in zwei Schritten der gewünschte Polyelektrolyt erhalten werden (Abb. 74).

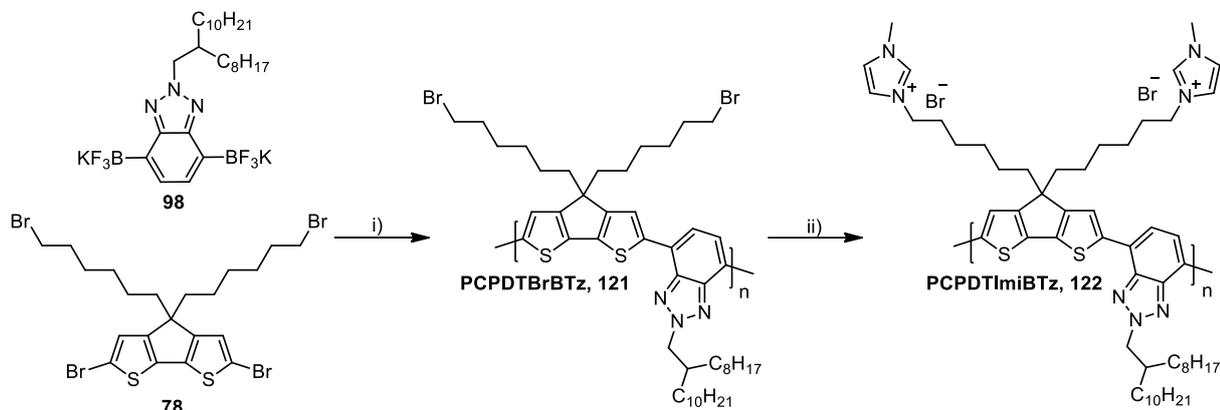


Abbildung 74 Syntheseroute zur Darstellung von PCPDTImiBTz i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, LiOH , $(\text{Et}_4\text{N})\text{OH}$, Toluol/Wasser, 90°C , 2 h; ii) *N*-Methylimidazol, THF, 80°C , 24 h

Dementsprechend kann Vorläufer-Polymer **PCPDTBrBTz** durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung nach 2 h Reaktionszeit und anschließender Soxhlet-Extraktion in guter Ausbeute erhalten werden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Chloroform-Fraktion des entstandenen Polymers beläuft sich auf 23.900 g/mol bei einer Polydispersität von 2,98 bzw. einem Polymerisationsgrad von etwa 27 (Ausbeute: 82 %). Zum Vergleich sind die Molekulargewichte der Chloroform-Fractionen von **PCPDTBrBT** und **PCPDTBrBTz** in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11 Zusammenfassung der Molekulargewichte und Ausbeuten der CPDT-basierten Vorläufer-Polymeren

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI ^b	P_n^c	Ausbeute [%]
PCPDTBrBT	5.200 ^a	7.900 ^a	1,53	8	20
PCPDTBrBTz	23.900	71.200	2,98	27	82

^aermittelt über GPC-Analyse mit 1,2,4-Trichlorbenzol bei 135°C ; ^b M_w/M_n ^cberechnet aus M_n ;

Durch anschließende Umsetzung des Bromid-Polymers **PCPDTBrBTz** mit *N*-Methylimidazol in THF kann der gewünschte Polyelektrolyt **PCPDTImiBTz**, der wie üblich, in polaren organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methanol oder DMSO, löslich ist, in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des neutralen Polymers **PCPDTBrBTz** ist zwischen 8,24 und 7,55 ppm das Multiplett der vier aromatischen Wasserstoffatome zu erkennen, zudem findet sich das charakteristische Triplet der Brommethylengruppe bei einer chemischen Verschiebung von 3,35 ppm. Die Protonen der Methylengruppe des Benzotriazols in Nachbarschaft zum Stickstoff verursachen ein Singulett bei 4,85 ppm, das der Methylengruppe der Verzweigung ein Singulett bei 2,41 ppm. Die Signale

der Methylengruppen in Nachbarschaft zur Kohlenstoffbrücke am **CPDT** und β -ständig zum Bromid verursachen ein Singulett bei 2,07 ppm bzw. ein Multiplett bei 1,94-1,66 ppm. Die Multipletts bei 1,66-1,07 und 1,00-0,79 ppm werden den restlichen aliphatischen Wasserstoffatomen zugeordnet. Die polymeranaloge Umsetzung von **PCPDTBrBTz** zur Imidazolium-Verbindung **PCPDTImiBTz** lässt sich vor allem dadurch verifizieren, dass das Brommethylen-Triplett bei 3,35 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr zu finden ist. Zusätzlich ist zwischen 7,68 und 7,40 ppm das Multiplett der Imidazolium-Einheiten, bei 4,27 bis 4,05 ppm, das Multiplett der terminalen Methylengruppen in Nachbarschaft zum Stickstoff und im Bereich von 3,99-3,75 ppm das Multiplett der endständigen Methylgruppen zu finden.

Ein Vergleich der in Abbildung 75 dargestellten, optischen Eigenschaften von **PCPDTBrBTz** und **PCPDTImiBTz** lässt in Lösung nur marginale Unterschiede zwischen neutralem Bromid-Polymer und korrespondierendem Polyelektrolyt erkennen. Dementsprechend sind Absorptionsmaxima bei 638 nm mit einer Schulter bei 600 nm für beide Polymere gleichermaßen zu erkennen; ebenso zeigen die Emissionsspektren hinsichtlich ihrer Maxima, die bei 673 bzw. 669 nm liegen, lediglich einen Unterschied von 4 nm.

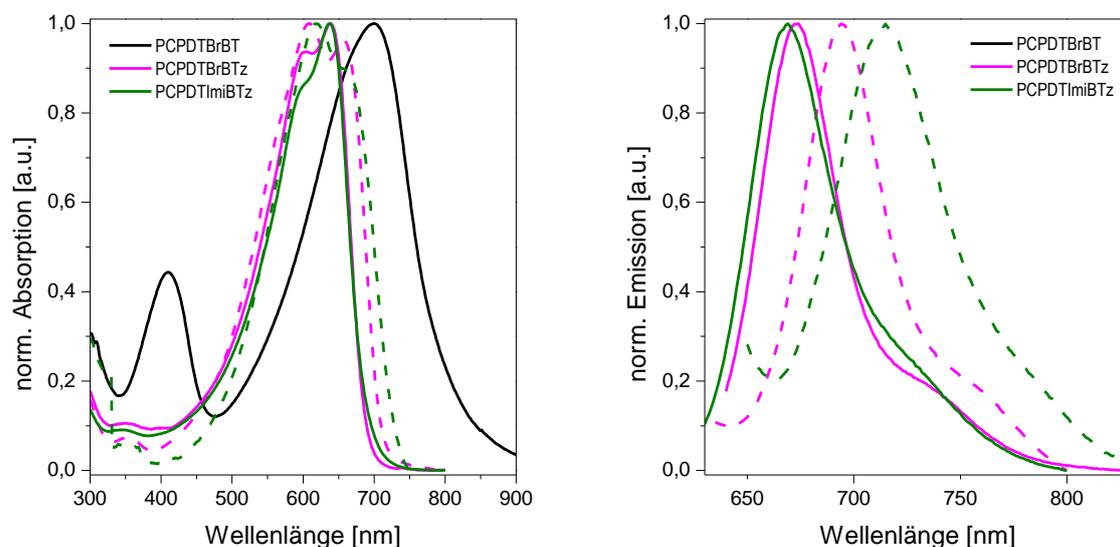


Abbildung 75 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der PCPDTBTz-Polymere und zum Vergleich das Absorptionsspektrum von **PCPDTBrBT** in Lösung (—, CHCl_3 : **PCPDTBrBT**, **PCPDTBrBTz**; MeOH : **PCPDTImiBTz**) und Film (----)

Die Absorptionsspektren weisen auch im Film in Hinblick in Lage und Form eine große Ähnlichkeit auf. Demnach sind Absorptionsmaxima bei 609 bzw. 618 nm mit stark ausgeprägten Schultern bei 657 und 662 nm zu erkennen, wohingegen die Emissionsmaxima im Feststoff mit 715 und 694 nm einen größeren Unterschied zeigen. Der Vergleich von **PCPDTBrBTz** und der analogen Benzothiadiazol-Variante **PCPDTBrBT** zeigt deutliche Unterschiede der

optischen Eigenschaften durch den Tausch des Akzeptorbausteins. Wie erwartet ist die Akzeptorstärke des alkylierten Benzotriazol-Bausteins, verglichen mit der des Benzothiadiazol-Bausteins, als geringer einzustufen, was in einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 62 nm in Lösung resultiert. Folglich kann durch die Verwendung von Benzotriazol-Bausteinen das Molekulargewicht durch die stark erhöhte Löslichkeit des neutralen Vorläufer-Polymers von 5.000 auf etwa 24.000 g/mol fast verfünffacht werden, dabei treten aber deutliche Änderungen der optischen Eigenschaften auf.

Um einen eventuellen Einfluss der Lokalisierung der ionischen Seitengruppe feststellen zu können, soll die Verknüpfung der Imidazolium-Gruppe auch über den Akzeptor-, statt wie in den meisten anderen Fällen über den Donor-Baustein, erfolgen. Dazu kann das stannylierte Ethylhexyl-CPDT **79** als elektronenreicher Kupplungspartner mit Bromhexylbenzotriazol **97** umgesetzt werden, was das entsprechende Vorläufer-Polymer **PCPDTBTzBr** liefert (Abb. 76).

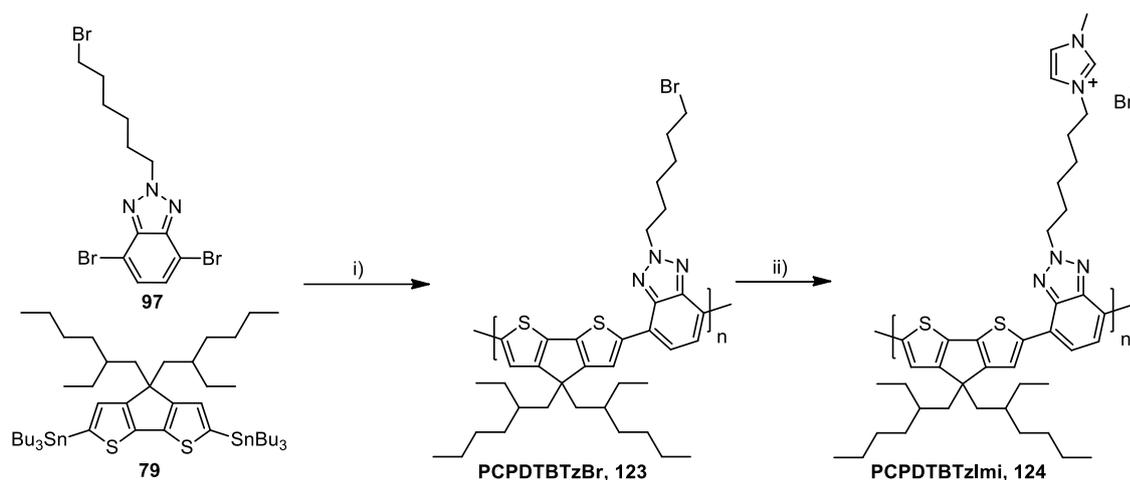


Abbildung 76 Synthesesequenz zur Herstellung des kationischen Polyelektrolyten **PCPDTBTzImi** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110 °C, 72 h; ii) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C 24 h

Im ersten Schritt wird aus Stannyl-CPDT **79** und Bromhexylbenzotriazol **97** in einer Palladium(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach *Stille* und anschließender Soxhlet-Extraktion das entsprechende Vorläufer-Polymer **PCPDTBTzBr** in mittlerer Ausbeute (10 %) synthetisiert. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Ethylacetat-Fraktion von **PCPDTBTzBr** beträgt 17.500 g/mol bei einer Polydispersität von 3,85 und einem Polymerisationsgrad von ungefähr 26, was auch in diesem Fall von einer deutlich verbesserten Löslichkeit im Vergleich zu **PCPDTBrBT** zeugt. Dies kann gleichwie bei **PCPDTBrBTz** auf den wesentlich größeren Anteil an solubilisierenden Alkylresten zurückgeführt werden. In der Folge wird der Polyelektrolyt **PCPDTBTzImi** durch nucleophile Substitution der Bromid-

Substituenten in der Seitenkette unter den bereits vorgestellten Bedingungen in sehr guter Ausbeute von 98 %, nach abschließender Dialyse gegen Methanol generiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des neutralen Bromid-Polymers **PCPDTBTzBr** sind mit einem Singulett bei 8,02 ppm und einem Multiplett zwischen 7,81 und 7,58 ppm die Signale der aromatischen Protonen zu erkennen, zudem wird das Multiplett bei 5,02 bis 4,77 ppm der Methylengruppe in Nachbarschaft zum Stickstoff zugeordnet. Die Methylengruppe der Seitenkette in Nachbarschaft zum Bromid verursacht ein Multiplett bei 3,55-3,39 ppm und die Signale der restlichen aliphatischen Wasserstoffatome sind zwischen 2,40-2,25 ppm zu finden. Durch die polymeranaloge Umsetzung zum kationischen Polyelektrolyten **PCPDTBTzImi** können dem Multiplett im aromatischen Bereich zwischen 7,78 und 7,42 ppm zusätzlich zu den Protonen des Polymerrückgrates auch die Wasserstoffatome der Imidazolium-Gruppe zugeordnet werden. Weitergehend verursacht die Methylengruppe in Nachbarschaft zum Stickstoff der Imidazolium-Gruppe ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4,23 ppm. Dem Multiplett bei 4,15-3,80 ppm werden die endständige Methylgruppe, sowie die Methylengruppe in Nachbarschaft zum Benzotriazol-Stickstoff zugeordnet.

In Abbildung 77 sind die optischen Spektren der verschiedenen CPDT-Benzotriazol-Copolymere in Lösung und im Film dargestellt.

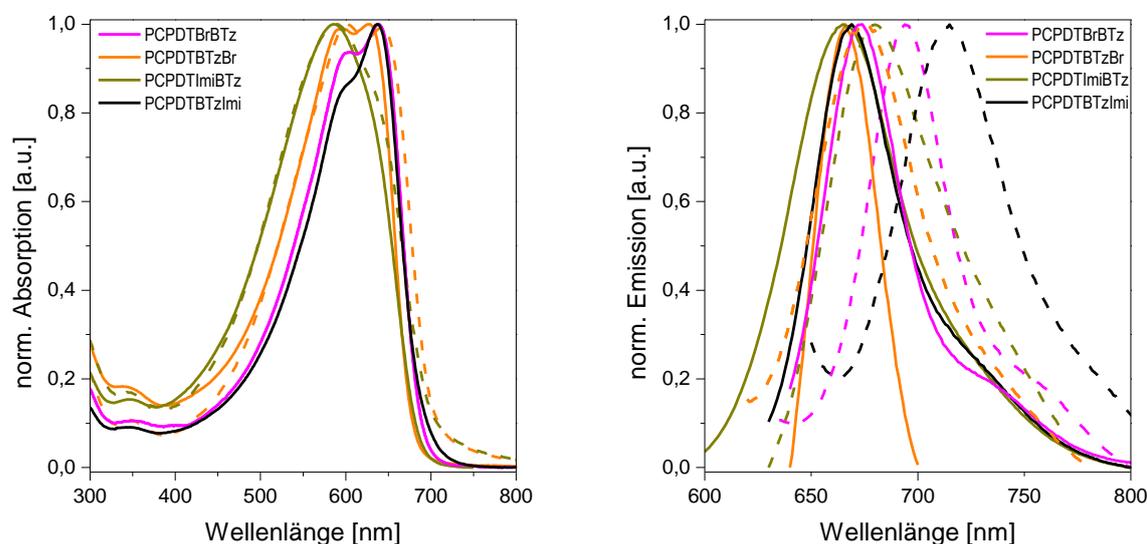


Abbildung 77 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Benzotriazol-haltigen Polymere in Lösung (—, CHCl_3 : **PCPDTBrBTz**, **PCPDTBTzBr**; MeOH : **PCPDTImiBTz**, **PCPDTBTzImi**) und im Feststoff (----)

Die Absorptionsspektren der neutralen Bromid-Polymere zeigen keine wesentlichen Unterschiede in Abhängigkeit von der Lage der Bromhexylseitenketten. Demnach sind für **PCPDTBrBTz** und **PCPDTBTzBr** Maxima bei 638 bzw. 627 nm mit Schultern bei 600 respektive 594 nm zu erkennen. Die Absorptionsspektren der Polyelektrolyte mit ionischen

Gruppen am Benzotriazol **PCPDTBTzImi** oder am CPDT **PCPDTImiBTz** unterscheiden sich deutlich in Form und Lage. Das erstere besitzt ein absolutes Maximum bei 588 nm, das zweite bei 638 nm. Die Fluoreszenzspektren von **PCPDTBTzBr** und **PCPDTBTzImi** hingegen sind sowohl in Lösung als auch im Film nahezu identisch und zeigen Maxima bei 665 nm in Lösung, sowie 676 und 679 nm im Feststoff, was eine hypsochrome Verschiebung von 18 nm im Vergleich zu **PCPDTBrBTz** bedeutet. Die Fluoreszenzmaxima in Lösung der Polyelektrolyte **PCPDTBTzImi** und **PCPDTImiBTz** unterscheiden sich mit Werten von 665 bzw. 669 nm nur kaum. Demnach ist es nicht von entscheidender Bedeutung, ob die ionische Funktionalität über den Akzeptor- oder Donor-Baustein eingeführt wird, allerdings weicht der kationische Polyelektrolyt **PCPDTBTzImi** hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften von den neutralen Polymeren **PCPDTBTzBr** und **PCPDTBrBTz** ab. Die Löslichkeit der neutralen CPDT-basierten Donor/Akzeptor-Copoly-mere kann durch die Verwendung von Benzotriazol-Bausteinen stark erhöht werden, was die deutlich größeren Polymerisationsgrade 26 bzw. 27 für **PCPDTBrBTz** und **PCPDTBTzBr**, verglichen mit 8 für **PCPDTBrBTz**, anzeigen. Die optischen Bandlücken der neutralen Benzotriazol-hatigen Donor/Akzeptor-Copolymere sind mit 2,05 bzw. 2,07 eV sehr gut miteinander vergleichbar, was jeweils eine Vergrößerung um etwa 400 meV im Vergleich zum Benzothiadiazol-Analogon **PCPDTBrBTz** bedeutet. Nachfolgend sind die Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die optischen Bandlücken der CPDT-basierten, neutralen Vorläufer-Polymere zusammengefasst (Tab. 12).

Tabelle 12 Optische Eigenschaften der CPDT-basierten neutralen Donor/Akzeptor-Copolymere

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
PCPDTBrBTz	409, 700	767 (660)	1,65
PCPDTBrBTz	638	673 (620)	2,05
PCPDTBTzBr	594, 627	666 (620)	2,07
PCPDTImiBTz	638	669 (620)	2,00
PCPDTBTzImi	588	665 (580)	2,08

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

4.4 Erweiterung des Polymerrückgrates durch Thiophen-Einheiten

Die optischen und elektronischen Eigenschaften der Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte können durch den Einbau von zwei zusätzlichen Thiophen-Einheiten in das Polymerrückgrat modifiziert werden (Abb. 78). Während für einige Donor/Akzeptor-Copolymere mit Thiophen-basierten Donor-Bausteinen die Bandlücke mit zunehmendem Thiophen-Anteil sukzessive verringert werden kann, ist für das um zwei Thiophen-Cyclen erweiterte CPDTBT-System das Gegenteil zu beobachten. Dies wird auf die dadurch verschlechterte Wechselwirkung des sehr starken Donor-Bausteins **CPDT** mit dem ebenfalls starken Akzeptor **BT** zurückgeführt, was durch die zusätzlichen Heterocyclen und damit einhergehenden Möglichkeiten zur Verdrehung der Polymerkette bewirkt wird.^{76,159} Dadurch sollte das Absorptionsmaximum eine hypsochrome Verschiebung erfahren und die Elektronendichte im Polymerrückgrat erhöht werden.^{50,76,77,90}

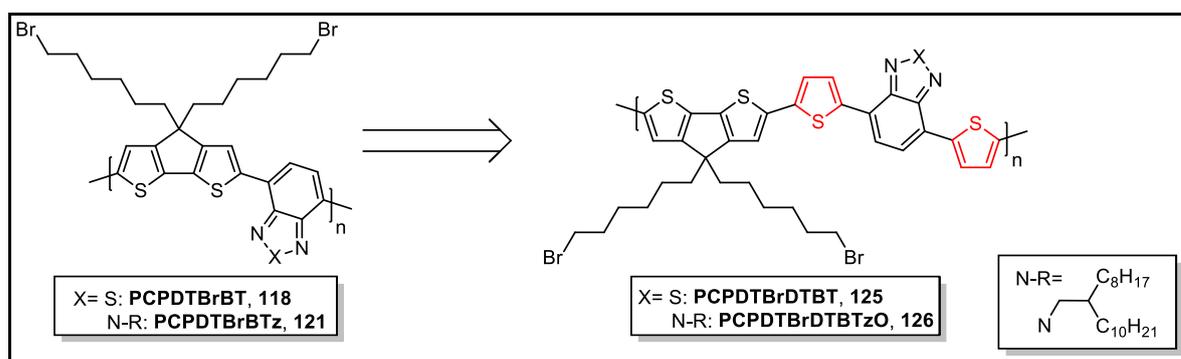


Abbildung 78 Genereller Aufbau der Vorläufer-Polymere mit zusätzlichen Thiophen-Einheiten

Synthetisch werden dabei die Akzeptor-Monomere um zwei Thiophene erweitert, wozu die bromierten BT- und BTz-Derivate in einer Palladium(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion mit (Tributylstannyl)thiophen zu den jeweils korrespondierenden Dithienyl-Verbindungen umgesetzt werden. Anschließend werden die Bausteine in 5-Position der Thiophen-Einheiten mit Lithiumtetramethylpiperidid lithiiert und darauffolgend mit Tributylzinnchlorid stannyliert. Nach chromatographischer Reinigung mit stationärer Phase aus desaktiviertem Aluminiumoxid können die gewünschten Bisstannyl-Monomere, deren Synthesen in Abbildung 79 allgemein dargestellt sind, in guten Ausbeuten erhalten werden.

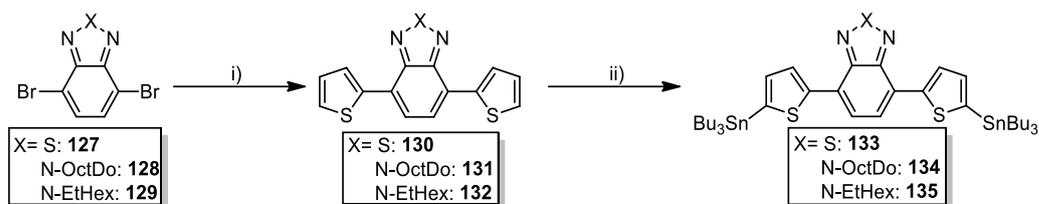


Abbildung 79 Generelle Synthese der bisstannylierten Dithieno-Akzeptor-Monomere i) 2-(Tributylstannyl)thiophen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110°C , 24 h; ii) 2,2,4,4-Tetramethylpiperidin, *n*-BuLi, Bu_3SnCl , THF, -78°C auf RT, 24 h

Die Herstellung von Bisstannylthienyl-BT **133** und Ethylhexylbenzotriazol **129** sind literaturbekannt, weshalb auf eine genauere Beschreibung der Charakterisierungen im Rahmen dieser Dissertation verzichtet wird. Die Synthese zweier Benzotriazol-haltiger Monomere mit unterschiedlich langen verzweigten Alkylresten (Ethylhexyl bzw. Octyldodecyl) soll einen Vergleich der Löslichkeit und der damit verbundenen Unterschiede der optischen und elektronischen Eigenschaften ermöglichen.¹⁷⁹

Die Ausbeuten der unterschiedlichen Verbindungen sind zusammengefasst in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13 Zusammenfassung der Ausbeuten der Dithieno-Akzeptor-Bausteine

X	Ausbeute [%]		Ausbeute [%]	
		Dithienyl		Bisstannyl
S	130	60	133	64
N-OctDo	131	74	134	65
N-EtHex	132	72	135	57

Der Erfolg bei der Synthese der Dithienyl-BTz-Bausteine kann durch NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Dementsprechend lassen sich die Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum der Ethylhexyl-Verbindung **132** bei 8,13 (Abb. 80, grün) und 7,41 ppm (blau), sowie das Dublett von Dublett bei 7,22 ppm (rot) den Thiophen-Cyclen und das Singulett bei 7,66 ppm (schwarz) den aromatischen Protonen des Benzotriazols zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die vier zusätzlichen Signale bei 140,0, 126,9, 125,5 und 123,6 ppm der Thiophen-Kohlenstoffatome identifiziert werden. Die Signale des verzweigten Alkylrestes erfahren durch den Einbau der Thiophen-Cyclen keine wesentlichen Veränderungen. Zudem kann ein APCI Massenspektrogramm, aus dem ein Masse/Ladungsverhältnis von 396,2 entnommen wird, zum Beweis herangezogen werden. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 80 die aromatischen Bereiche der ^1H -NMR-Spektren von Ethylhexyldithieno-BTz **132** vor und nach der Stannylierung dargestellt.

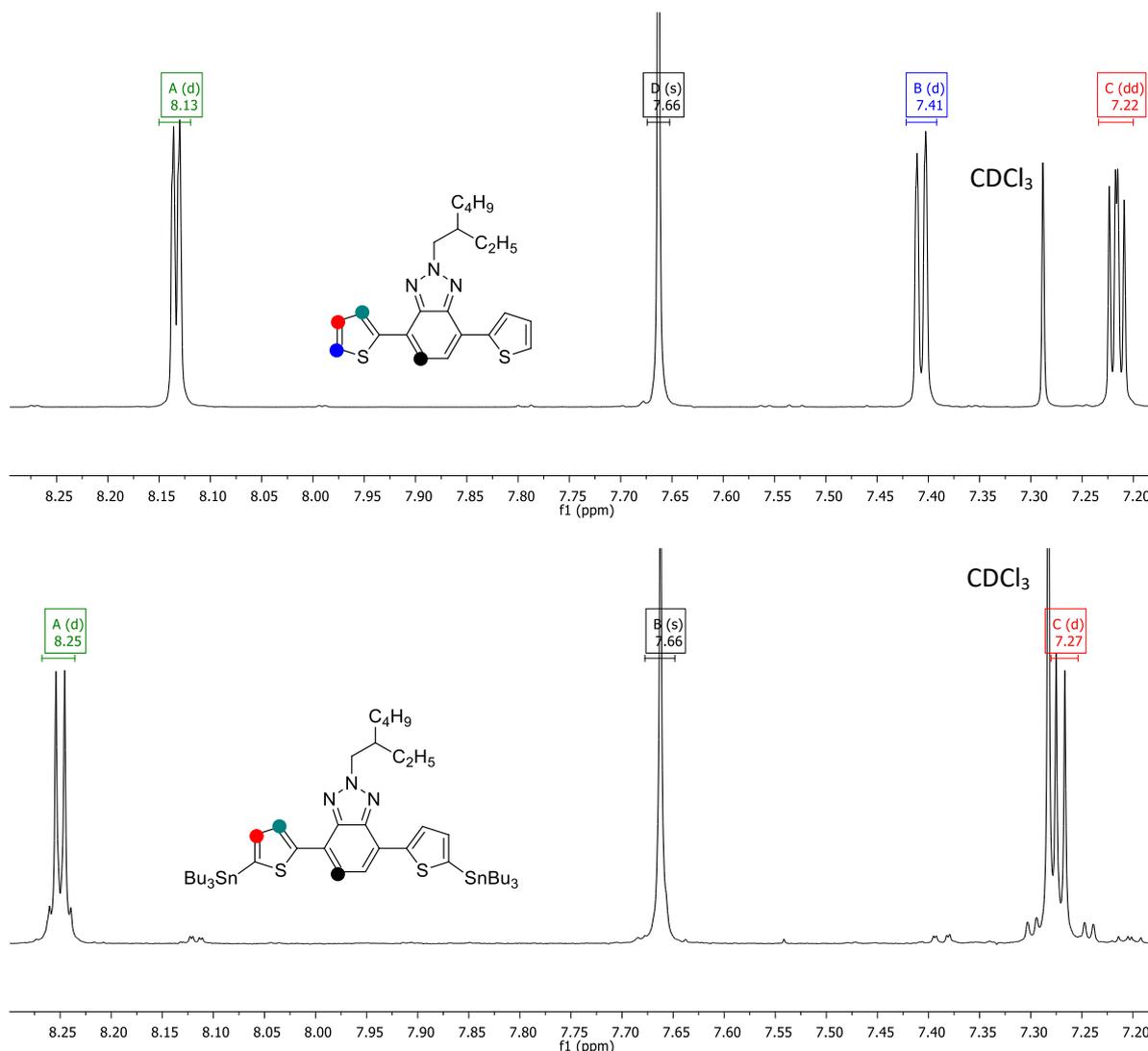


Abbildung 80 Vergleich der aromatischen Bereiche der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Diethieno-BTz **132** (oben) und Bisstannan **135** (unten)

Nach der Stannylierung sind nur noch zwei Dubletts bei 8,25 respektive 7,27 ppm (grün und rot), welche den Wasserstoffatomen der Thiophene zugeordnet werden, zu finden. Das Singulett des Benzotriazols (7,66 ppm, schwarz) bleibt, genau wie die Signale des Alkylrestes am Benzotriazol, unverändert. Während die aliphatischen Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ebenso unverändert bleiben, erfahren die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome durch die Zinn-Substituenten eine leichte Tieffeldverschiebung. Schließlich dient das aus APCI-MS-Messung erhaltene Masse-zu-Ladungsverhältnis von 974,4 ebenso als Bestätigung des Synthesererfolges.

Mit den drei verschiedenen Thiophen-haltigen Akzeptor-Monomeren **133**, **134** und **135** können, wie in Abbildung 81 dargestellt, mit zweifach am aromatischen System bromiertem CPDT **78** in Palladium(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen nach *Stille* die

entsprechenden Vorläufer-Polymere **PCPDTBrDTBT**, **PCPDTBrDTBTzO** und **PCPDTBrDTBTzE** synthetisiert werden.

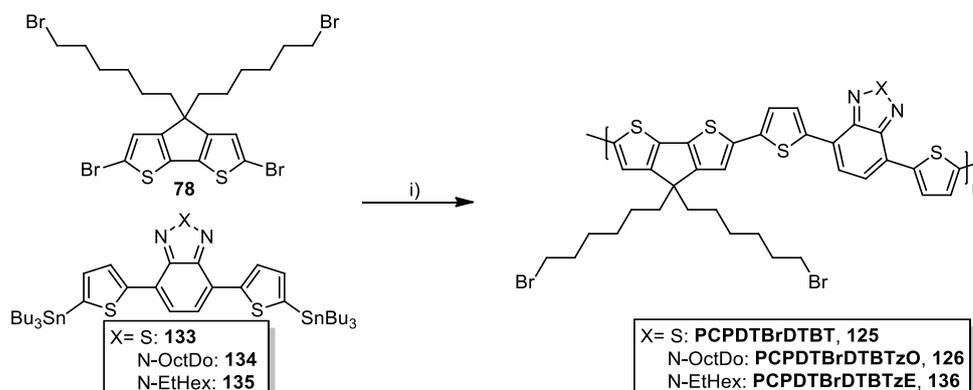


Abbildung 81 Allgemeine Synthese der Dithieno-Donor/Akzeptor-Copolymere i) $Pd(PPh_3)_4$, Toluol, 110 °C, 72 h

Die Ausbeuten und Molekulargewichte der drei neutralen Vorläufer-Polymere sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14 Zusammenfassung der Molekulargewichte und Ausbeuten der Vorläufer-Polymere

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI ^b	P_n ^c	Ausbeute [%]
PCPDTBrDTBT^a	4.700	-	-	6	9
PCPDTBrDTBTzO	17.700	44.600	2,52	17	73
PCPDTBrDTBTzE	7.400	14.600	1,98	8	64

^a M_w und PDI sind aufgrund von Aggregationseffekten nicht eindeutig bestimmbar; ^b M_w/M_n ; ^cberechnet aus M_n

Besonders auffällig sind dabei das sehr niedrige Molekulargewicht und die verbesserungswürdige Ausbeute bei der BT-Variante **PCPDTBrDTBT**, was mit der begrenzten Löslichkeit korreliert. Mit dem zusätzlichen Alkylrest bei den BTz-Derivaten steigt auch erwartungsgemäß das Molekulargewicht von 4.700 auf 7.400 bzw. 17.700 g/mol deutlich an, wobei ein enormer Unterschied von etwa 10.000 g/mol zwischen Octyldodecyl-**PCPDTBrDTBTzO** und Ethylhexyl-Derivat **PCPDTBrDTBTzE** in Hinblick auf die zahlenmittleren Molekulargewichte auffällt. Die ¹H-NMR-Spektren der drei Bromid-Copolymere zeigen die typische Signalverbreiterung von Polymer-NMR-Spektren. Ansonsten unterscheiden sich die Signale hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebung nicht wesentlich von denen der Monomere. Im Fall des Ethylhexylbenzotriazol-Polymers **PCPDTBrDTBTzE** sind im aromatischen Bereich drei Multipletts bei 8,18-8,03, 7,73-7,57 und 7,25-7,11 ppm den Wasserstoffatomen der Polymerkette zuzuordnen. Ebenso werden die Multipletts bei 4,89-4,78 ppm von der dem Benzotriazol benachbarten Methylengruppe und bei 3,44-3,33 ppm von der Brom-Methylengruppe verursacht. Die restlichen Multipletts bei 2,39-2,28, 2,03-1,88,

1,87-1,75, 1,53-1,43, 1,43-1,32, 1,31-1,18, 1,16-1,02 und 1,02-0,90 ppm werden den Wasserstoffatomen der Seitenketten zugewiesen.

Das BT-basierte Polymer **PCPDTBrDTBT** wurde aufgrund der moderaten Ausbeute, vergleichsweise geringen Löslichkeit und des niedrigen Molekulargewichts nicht zum Polyelektrolyt umgesetzt. Die Alkylbenzotriazol-haltigen Polymere wurden hingegen, wie in Abbildung 82 gezeigt, mit *N*-Methylimidazol in die korrespondierenden kationischen Polyelektrolyten **PCPDTImiDTBTzO** und **PCPDTImiDTBTzE** überführt.

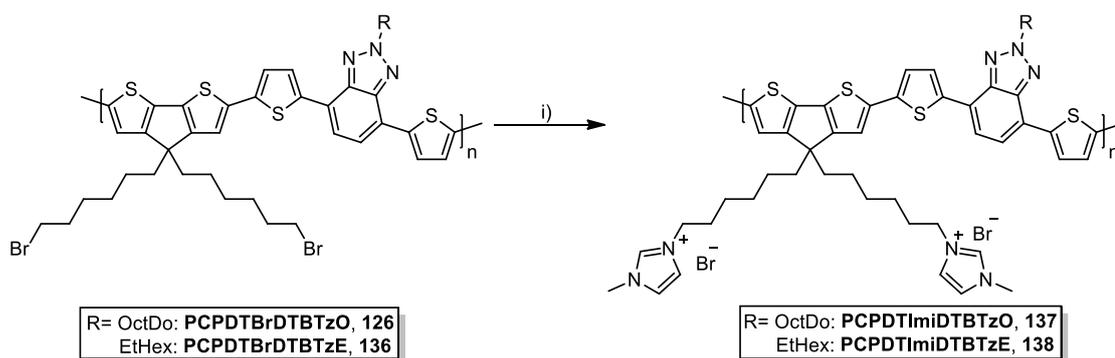


Abbildung 82 Allgemeine Synthese zur Darstellung der kationischen Dithieno-BTz Polyelektrolyte **PCPDTImiDTBTzO** und **PCPDTImiDTBTzE** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Durch die polymeranalogen Reaktionen mit anschließender Dialyse gegen Methanol können die Methanol-löslichen Polyelektrolyte **PCPDTImiDTBTzO** und **PCPDTImiDTBTzE** in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert werden. Der Syntheserfolg kann jeweils durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bewiesen werden, wobei vor allem die Änderung in der Seitenkette durch den Austausch von Bromid gegen Imidazolium ausschlaggebend ist. Dementsprechend können im Fall der Octyldodecyl-Variante **PCPDTImiDTBTzO** das Singulett bei 4,06 ppm den Methylengruppen in Nachbarschaft zum Imidazolium und das Singulett bei 3,90 ppm den endständigen Methylgruppen, sowie der Methylengruppe am Benzotriazol zugeordnet werden. Ebenfalls ist eine Änderung des Gesamtintegrals im aromatischen Bereich von 8 auf 12 H zu beobachten, wobei zu berücksichtigen ist, dass die jeweils zentralen Protonen der CH-Einheit zwischen beiden Stickstoffen der Imidazolium-Gruppen in deuteriertem Methanol nicht nachweisbar sind.¹³⁵

Abbildung 83 zeigt die optischen Spektren der Dithienyl-Polymere im Vergleich zu den entsprechenden Polymeren ohne zusätzliche Thiophen-Einheiten. Dabei ist grundsätzlich festzuhalten, dass durch die Thiophen-Cyclen im Polymerrückgrat eine deutliche Blauverschiebung von 82 nm für die Benzothiadiazol-Variante **PCPDTBrDTBT** und 69 nm im Fall der Benzotriazol-Polymere **PCPDTBrDTBTzO** und **PCPDTBrDTBTzE** eintritt.

Dieser Sachverhalt kann auf die verschlechterte effektive Wechselwirkung zwischen der CPDT-Donor-Einheit und dem Akzeptor-Baustein und den damit einhergehenden geringeren Anteil chinoider Grenzstrukturen zurückgeführt werden. Auch in den Emissionsspektren der Polymerlösungen ist der gleiche Effekt zu erkennen, jedoch fällt hierbei die hypsochrome Verschiebung mit 46 bzw. 27 nm geringer aus.¹¹⁷

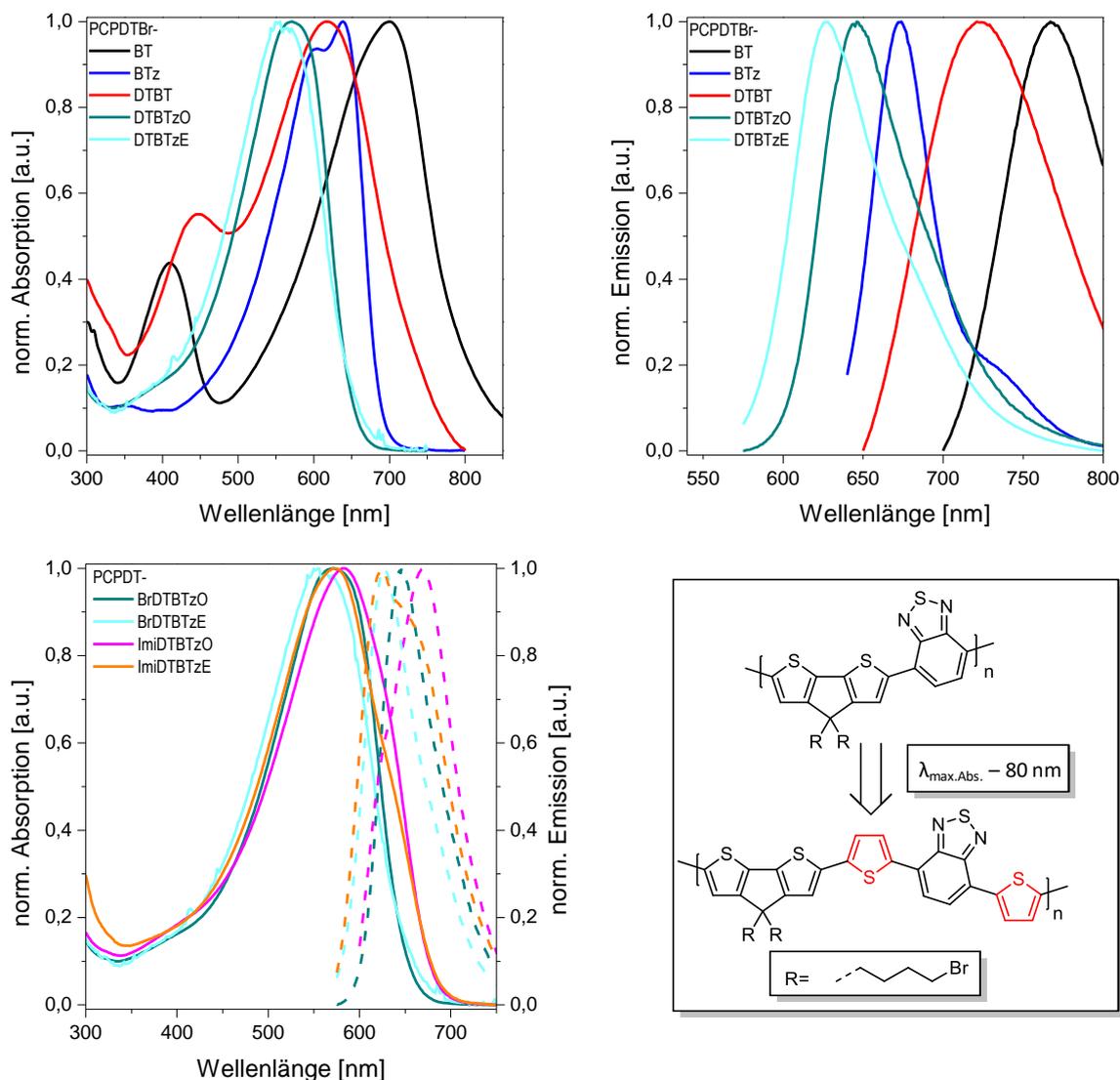


Abbildung 83 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Polymere mit zusätzlichen Thiophen-Einheiten im Polymerrückgrat im Vergleich zu den entsprechenden Polymeren ohne Thiophene in Lösung (CHCl_3) (oben) und der Vergleich von Absorption (—) und Emission (----) der neutralen Vorläufer-Polymeren mit den analogen Polyelektrolyten in Lösung (CHCl_3 : PCPDTBrDTBTzO/E; MeOH: PCPDTImiDTBTzO/E) (unten)

Ebenso ist festzustellen, dass Ethylhexyl-Polymer **PCPDTBrDTBTzE** im Vergleich zu Octyldodecyl-Variante **PCPDTBrDTBTzO** sowohl in Absorption als auch in Fluoreszenz leicht blauverschoben ist. Dies ist auf das geringere Molekulargewicht durch die schlechtere Löslichkeit und das somit kleinere konjugierte π -System zurückzuführen.¹¹⁷ Die entsprechenden Maxima in Chloroform liegen somit bei 569 und 558 nm für Absorption und

646 bzw. 628 nm in Emission. In Abbildung 83 ist unten der Vergleich von den neutralen Bromid-Polymeren mit den jeweiligen Polyelektrolyten in Lösung zu sehen. Bedingt durch die unterschiedlichen Lösungsmittel sind die Absorptionsmaxima der korrespondierenden Polyelektrolyte jeweils um ca. 15 nm bathochrom verschoben, wobei hier ebenfalls der Unterschied zwischen Ethylhexyl- und Octyldodecyl-Variante von ca. 11 nm auftritt. Der Vergleich der Emissionsspektren beider Ethylhexyl-Polymere zeigt keine Unterschiede, abgesehen von einer Schulter bei 673 nm im Fall des Polyelektrolyten **PCPDTImiDTBTzE**. Ein Blick auf die Fluoreszenzspektren der Octyldodecyl-Polymere hingegen lässt eine Rotverschiebung von 24 nm auf 670 nm beim Übergang vom Vorläufer-Polymeren **PCPDTBrDTBTzO** zum Elektrolyten **PCPDTImiDTBTzO** erkennen. Die optischen Bandlücken beider neutralen Dithieno-Benzotriazol-Polymere sind mit 2,10 bzw. 2,09 eV vergleichbar groß und nur etwa 50 meV größer als die von **PCPDTBrBTz** ohne zusätzliche Thiophen-Einheiten im Polymerrückgrat. Abschließend ist festzuhalten, dass die Synthese von CPDT-basierten Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten mit zusätzlichen Thienyl-Einheiten im Polymerrückgrat gut funktioniert. Dabei ist allerdings die Wahl der Akzeptor-Komponente von entscheidender Bedeutung, da im Fall der Benzothiadiazol-Akzeptor-Einheiten in **PCPDTBrDTBT** lediglich ein relativ schlecht lösliches Polymer mit niedrigem Molekulargewicht synthetisiert werden kann. Durch den Einsatz von Benzotriazolen mit unterschiedlich großem Alkylrest, kann anhand der steigenden Molekulargewichte gut nachvollzogen werden, dass die Löslichkeit bei einem Wechsel von einem Ethylhexylrest zu einem Octyldodecylrest weiter zunimmt.

4.5 Synthese eines durchgehend ionischen substituierten Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Donor-/Akzeptor-Polyelektrolyte tragen die ionischen Gruppen entweder am Donor- oder Akzeptorbaustein. Nachfolgend wird die Synthese eines Polyelektrolyten beschrieben, der ionische Funktionalitäten an jeder Seitenkette, also an Donor und Akzeptor trägt. Dazu wird dieselbe Synthese-Strategie, wie bei den bereits vorgestellten PCPDTDTBTz-Polymeren, verfolgt. Demzufolge wird zunächst in zwei Stufen aus Bromhexylbenzotriazol **97** das entsprechende Bisstannan **140** hergestellt (Abb. 84).

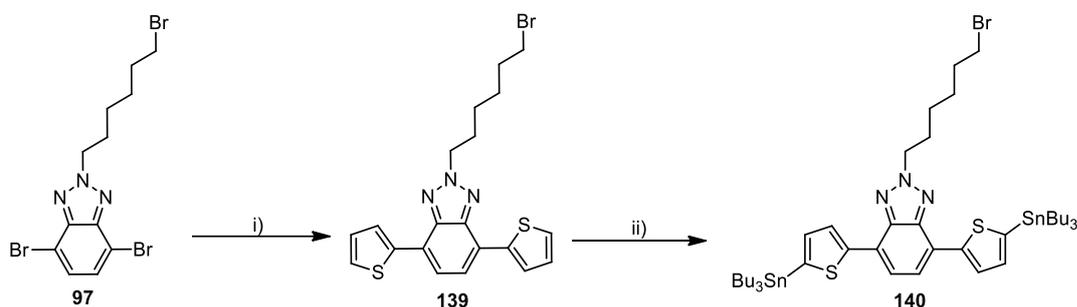


Abbildung 84 Synthesequenz zur Darstellung des Bisstannans **140** i) 2-(Tributylstannyl)thiophen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110°C , 24 h; ii) 2,2,4,4-Tetramethylpiperidin, *n*-BuLi, Bu_3SnCl , THF, -78°C auf RT, 24 h

Durch die beidseitige *Stille*-Kreuzkupplung des bromierten Benzotriazol-Derivats **97** mit 2-(Tributylstannyl)thiophen ist Bisthienobenzotriazol **139** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in guter Ausbeute (90 %) zugänglich. Die nachfolgende Stannylierung mit in situ generiertem Lithiumtetramethylpiperidid und Tributylzinnchlorid liefert schließlich den gewünschten Benzotriazol-Monomerbaustein **140** nach chromatographischer Reinigung mit desaktiviertem Aluminiumoxid als stationäre Phase in moderater Ausbeute (20 %).

Durch NMR-Spektroskopie kann die erfolgreiche Synthese bestätigt werden, was vor allem durch Betrachtung des aromatischen Bereichs zu erkennen ist. Demnach sind im ^{13}C -NMR-Spektrum im aromatischen Bereich sieben Signale zwischen 142,1 und 122,8 ppm zu erkennen, welche den symmetrischen Kohlenstoffatomen der Thiophen-Cyclen und dem Benzotriazol zugeordnet werden. Die Protonen der Thiophen-Cyclen des Akzeptor-Bausteins **139** verursachen zunächst vor der Stannylierung drei Dubletts von Dubletts bei 8,13, 7,40 und 7,21 ppm. Durch die Substitution mit Tributylstannyl-Gruppen sind bei Stannan **140** folglich nur noch zwei Dubletts bei 8,25 und 7,28 ppm erkennbar, wohingegen das von den BT-Protonen erzeugte Singulett durch das Einführen des Zinn-Substituenten mit einer Veränderung von 7,66 auf 7,67 ppm nahezu keinen Unterschied zeigt. Die Signale der Bromhexyl-Seitenkette bleiben im Vergleich zum Bromhexylbenzotriazol **97** nach beiden Reaktionen

nahezu unverändert. Im aliphatischen Bereich des Spektrums werden die drei zusätzlichen Multipletts bei 1,69-1,60, 1,45-1,36 und 1,22-1,16 ppm, sowie das Tripletts bei 0,95 ppm den Butylresten der Stannyl-Gruppen zugeordnet. Weiterhin können die charakteristischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 29,0, 27,3, 13,7 und 10,9 ppm den eingebauten Stannyl-Gruppen zugeordnet werden, wohingegen im aromatischen Bereich nur geringe Tieffeldverschiebungen der Signale zu beobachten sind. Schließlich weist auch die über APCI-MS-Messung ermittelte Zunahme des Masse-zu-Ladungsverhältnis von 446,0 auf 1024,2 auf eine erfolgreiche Stannylierung hin.

Durch Polykondensation des CPDT-Monomers **78** und des Bisstannyl-Bromhexylbenzotriazols **140** nach *Stille* kann das neutrale Vorläufer-Polymer **PCPDTBrDTBTzBr** synthetisiert werden, welches nachfolgend mit Hilfe einer polymeranalogen Umsetzung zum kationischen Polyelektrolyten **PCPDTImiDTBTzImi** umgesetzt wird. Die Synthesesequenz ist in Abbildung 85 dargestellt.

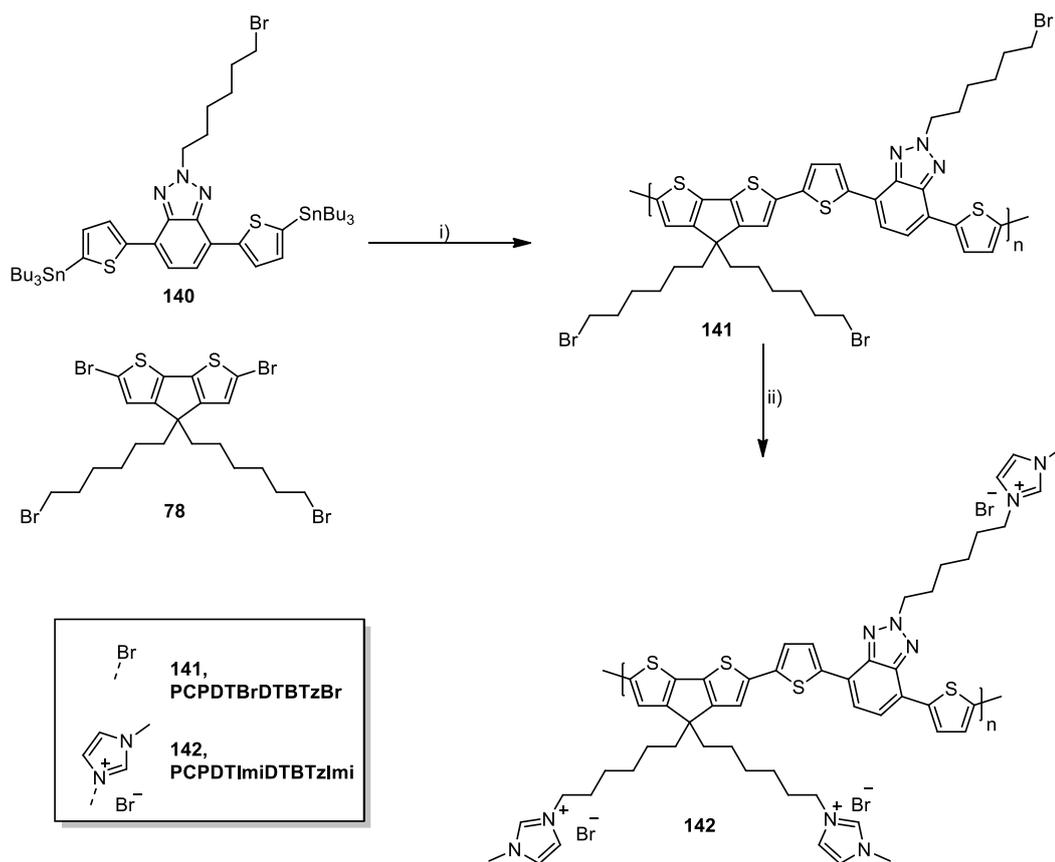


Abbildung 85 Polymerbildungsreaktion zur Herstellung des Vorläufer-Polymers **PCPDTBrDTBTzBr** und anschließende polymeranalogue Umsetzung zu **PCPDTImiDTBTzImi** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110 °C, 48 h; ii) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Die Palladium(0)-katalysierte Polykondensation liefert dabei nach Soxhlet-Extraktion das dunkelviolett gefärbte Vorläufer-Polymer **PCPDTBrDTBTzBr** in guter Ausbeute mit einem

zahlenmittleren Molekulargewicht von 6.800 g/mol bei einem PDI von 2,14 und einem Polymerisationsgrad von etwa 7 in der Chloroform-Fraktion. Die nachfolgende nucleophile Substitution der Bromid-Seitengruppen durch *N*-Methylimidazol liefert schließlich den gewünschten Methanol-löslichen Polyelektrolyten **PCPDTImiDTBTzImi** in nahezu quantitativer Ausbeute. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Vorläufer-Polymers **PCPDTBrDTBTzBr** zeigt die zu erwartende Signalverbreiterung im Vergleich zu den Spektren der Monomere, wobei nur marginale Änderungen in der chemischen Verschiebung erkennbar sind. Die polymeranaloge Umsetzung zum Polyelektrolyten **PCPDTImiDTBTzImi** kann vor allem durch Veränderung des Signals der endständigen Methylengruppen der Seitenketten bewiesen werden. Somit wird das Singulett bei 4,16 ppm den Methylengruppen in Nachbarschaft zu den Imidazolium-Endgruppen zugeordnet. Zudem verursachen die Methylgruppen ein Multiplett bei 4,05-3,71 ppm, welches ebenfalls das Signal der Methylengruppe in Nachbarschaft zum Benzotriazol enthält. Im aromatischen Bereich kann eine Änderung des Gesamtintegrals um sechs Wasserstoffatome beobachtet werden, was ebenso den Einbau der drei Imidazolium-Gruppen, unter Berücksichtigung des Wasserstoff-Deuterium-Austausches für die N-CH-N-Einheit, bestätigt.¹³⁵

Abbildung 86 zeigt die optischen Spektren des durchgehend ionisch substituierten Polymers **PCPDTImiDTBTzImi** und dessen neutralen Vorläufer-Polymers **PCPDTBrDTBTzBr** im Vergleich zu denen von **PCPDTBrDTBTzO**.

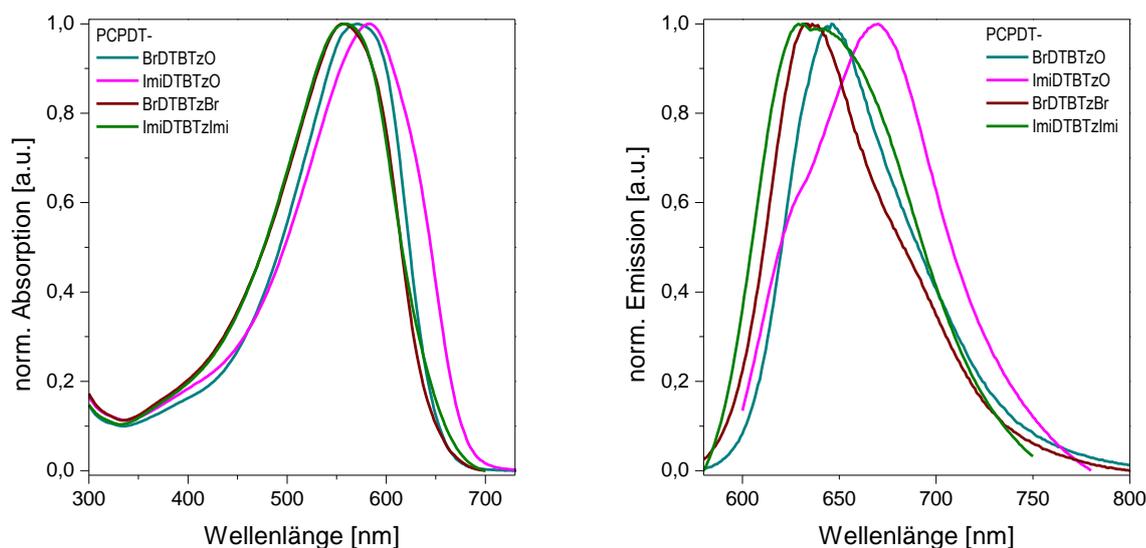


Abbildung 86 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) des durchgehend ionischen Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten **PCPDTImiDTBTzImi** und dessen Vorläufer-Polymer **PCPDTBrDTBTzBr** im Vergleich zu **PCPDTBrDTBTzO** und dem korrespondierenden Elektrolyten **PCPDTImiDTBTzO** in Lösung (CHCl_3 : **PCPDTBrDTBTz**, **PCPDTBrDTBTzBr**; MeOH: **PCPDTImiDTBTz**, **PCPDTImiDTBTzImi**)

Dabei ist sofort auffällig, dass die Absorptions- und Emissionsspektren leicht hypsochrom verschoben sind, was, ähnlich zu den Ethylhexyl-Polymeren auf den deutlich geringeren Polymerisationsgrad, verglichen mit der Octyldodecyl-Variante **PCDTBrDTBTzO**, zurückzuführen ist. Demnach liegen die Absorptionsmaxima bei 556 bzw. 559 nm mit dazugehörigen Emissionsmaxima bei 636 und 628 nm, was Blauverschiebungen des neutralen Polymers von 13 nm in Absorption und 10 nm in Fluoreszenz entspricht. Insgesamt kann festgehalten werden, dass kein grundsätzlicher Einfluss der verschiedenen Benzotriazol-Bausteine auf die optischen Eigenschaften zu beobachten ist. Es wird jedoch festgestellt, dass durch die Verwendung von Benzotriazolen mit kleineren Alkylresten der Polymerisationsgrad löslichkeitsbedingt abnimmt, was in einem weniger ausgedehnten π -konjugierten System resultiert. Dieser Aspekt kann anhand der optischen Eigenschaften der Donor/ Akzeptor-Copolymere bestätigt werden, wobei sich die optischen Bandlücken der Dithieno-Benzotriazol-Polymere mit 2,10 bzw. 2,09 eV nur geringfügig unterscheiden. Alles in allem ist durch die Verwendung von Bromhexylbenzotriazol sogar ein Donor/Akzeptor-Polyelektrolyt zugänglich, welcher durchgehend geladene Seitengruppen trägt. In Tabelle 15 sind die Absorptions- und Emissionsmaxima, sowie die optischen Bandlücken der neutralen Vorläufer-Polymere mit Thiophen-Einheiten im Polymerrückgrat zusammengefasst.

Tabelle 15 Optische Eigenschaften der CPDT-basierten Vorläufer-Polymere mit zusätzlichen Thiophen-Einheiten

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm] ^b	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
PCPDTBrDTBT	447, 618	721 (600)	1,87
PCPDTBrDTBTzO	587	646 (560)	2,10
PCPDTBrDTBTzE	558	628 (560)	2,09
PCPDTBrDTBTzBr	556	636 (550)	2,09

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

4.6 Einbau von Alkylresten an den Thiophen-Einheiten

Eine weitere Möglichkeit, Einfluss auf die Löslichkeit und die optischen Eigenschaften zu nehmen, besteht im Einbau von Alkyl-Substituenten an den Thiophen-Einheiten des Akzeptor-Bausteins. Aufgrund sterischer Hinderung erfahren die Thiophen-Cyclen eine starke Drehung aus der Ebene, was zu einer nachhaltigen Deplanarisierung des Polymerrückgrates führt (Abb. 87).^{49,76–78}

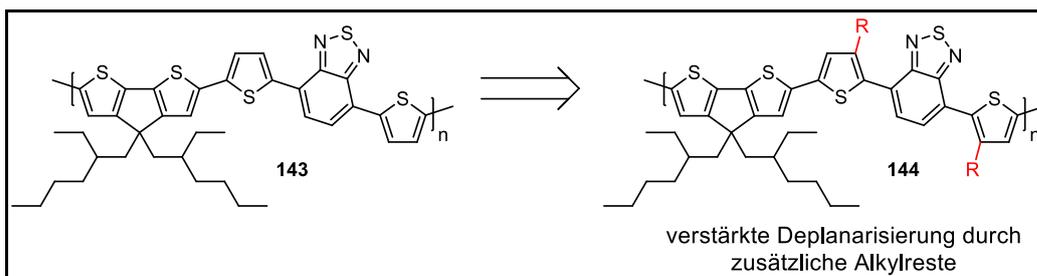


Abbildung 87 Einbau zusätzlicher Alkylreste an den Thiophen-Einheiten und damit einhergehende Deplanarisierung

Durch die Verwendung von Bromhexyl-Seitenketten stehen derartige Polymere als Vorläufer-Polymere für polymeranaloge, nucleophile Substitutionen zur Verfügung. Die Synthesesequenz des entsprechenden Akzeptor-Monomer-Bausteins **148** ist in Abbildung 88 dargestellt.

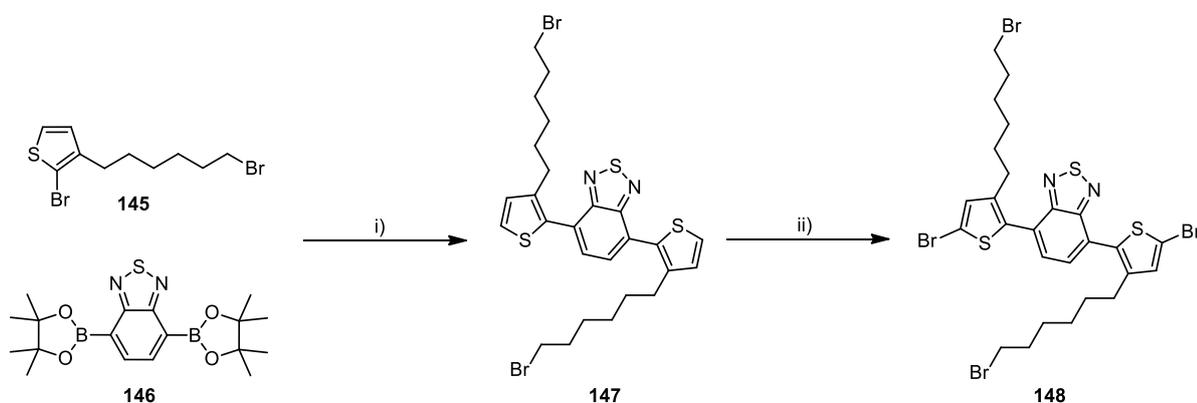


Abbildung 88 Synthesepfad zur Darstellung von Bis(bromhexylthienyl)-BT **146** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 48 h; ii) NBS, DMF, RT, 24 h

Die für die Synthese benötigten Edukte 2-Brom-3-(6-bromohexyl)thiophen (**145**) und BT-Boronsäureester **146** wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.⁶⁸ Die im ersten Schritt stattfindende, Palladium(0)-katalysierte *Suzuki*-Kreuzkupplung liefert unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base 4,7-Bis(3-(6-bromohexyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]-thiadiazol (**147**) nach säulenchromatographischer Reinigung in guter Ausbeute (83 %). Durch anschließende Bromierung mit NBS wird das Monomer 4,7-Bis(5-bromo-3-(6-bromohexyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol (**148**) in guter Ausbeute (81 %) erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum von Dithieno-BT **147** liefert den Beweis der erfolgreichen Synthese, was vor

allein die Signale im aromatischen Bereich zeigen. Dementsprechend lässt sich das Singulett bei 7,68 ppm (Abb. 89 oben, schwarz) den Wasserstoffatomen am zentralen Benzothiadiazol zuordnen. Zudem sind zwei Dubletts bei 7,47 (grün) bzw. 7,13 ppm (rot) zu sehen, welche den Thiophenyl-Substituenten zugehörig sind. Im aliphatischen Bereich sind bei 3,36 ppm das Triplet der Brom-Methylengruppen, bei 2,71 ppm das Triplet der Methylengruppen in Nachbarschaft zum Thiophen und zwischen 1,82 und 1,24 ppm vier Multipletts der restlichen Wasserstoffatome der Alkylkette zu erkennen. Abbildung 89 zeigt zur Veranschaulichung die aromatischen Bereiche der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vor und nach der Bromierung.

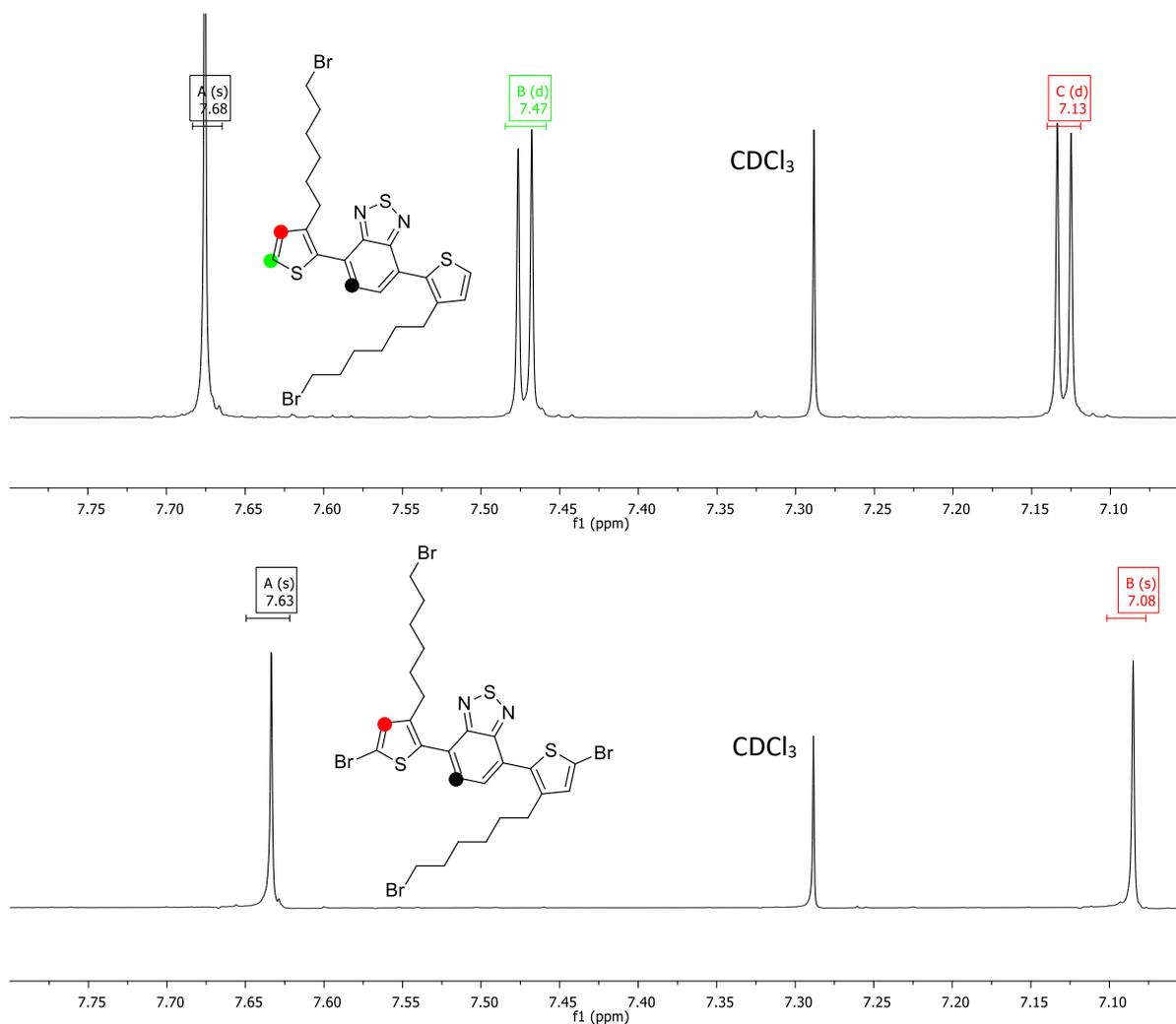


Abbildung 89 Vergleich der aromatischen Bereiche der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vor (oben) und nach der Bromierung (unten)

Zusätzlich wird die Synthese durch eine Betrachtung des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums bestätigt. Demnach können sieben Signale zwischen 154,3 und 126,0 ppm den aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Auch das über Massenspektrometrie (APCI) erhaltene Masse-zu-Ladungsverhältnis von 627,0 ($\text{M}+\text{H}^+$) beweist den Syntheserfolg. Für die anschließende Bromierung der Thiophen-Cyclen kann erneut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb.

89 unten) als Bestätigung dienen. Im aromatischen Bereich sind an Stelle eines Singulets und zwei Dubletts nun nur noch zwei Singulets zu erkennen, was in Übereinstimmung mit der Erwartung steht. Nach der Bromierung ist im ^{13}C -NMR-Spektrum ein deutlich hochfeldverschobenes Signal bei 113,3 ppm zu finden, was dem bromierten Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Die aliphatischen Signale bleiben sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum durch die Bromierung im Wesentlichen unverändert und zusätzlich kann der Einbau zweier Bromatome durch ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 784,8 ($\text{M}+\text{H}^+$) bestätigt werden.

Mit dem Bromhexyl-DTBT-Derivat **148** steht ein weiterer bromierter Akzeptor-Baustein für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion mit Donor-Metallorganyl **79**, welches in Abbildung 90 gezeigt ist, zur Verfügung.

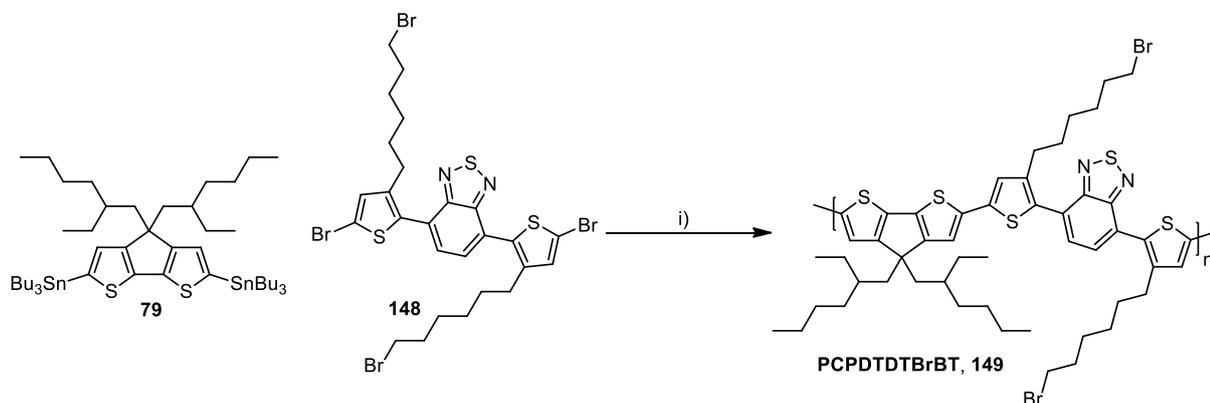


Abbildung 90 Synthese des neutralen Vorläufer-Polymers **PCPDTDTBrBT** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110 °C, 72 h

Die Synthese des rotbraunen Vorläufer-Polymers **PCPDTDTBrBT** erfolgt durch *Stille*-Kupplung von Bisbromohexylthieno-BT **148** mit Stannyl-CPDT **79** und darauffolgender Soxhlet-Extraktion in guter Ausbeute. Das über GPC ermittelte zahlenmittlere Molekulargewicht der Chloroform-Fraktion des Polymers beläuft sich auf 10.000 g/mol bei einem PDI von 1,96, was einem Polymerisationsgrad von ca. 10 entspricht. Abgesehen von der typischen Signalverbreiterung sind im ^1H -NMR-Spektrum des Dithieno-Polymers **PCPDTDTBrBT** keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu den Signallagen der Monomere **79** und **148** erkennbar.

PCPDTDTBrBT dient, wie in Abbildung 91 gezeigt, als Vorläufer-Polymer für das Polyanion **PCPDTDTSO₃BT** und das Polykation **PCPDTDTImiBT**.

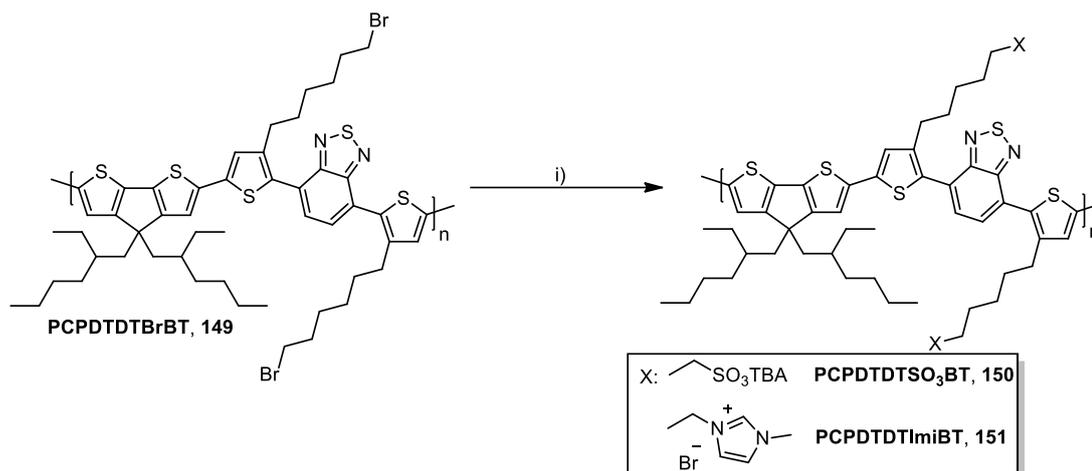


Abbildung 91 Allgemeine Darstellung der polymeranalogen Reaktionen zur Darstellung des Poly-anions **PCPDTDTSO₃BT** und des Polykations **PCPDTDTImiBT** i) Dimethylsulfid/(Bu₄N)OH, THF, 40 °C, 24 h oder N-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Unter Verwendung von in situ generiertem Tetrabutylammoniumsulfid als Nucleophil findet die Synthese des anionischen, in Methanol löslichen Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten **PCPDTDTSO₃BT** nach Dialyse gegen Methanol in nahezu quantitativer Ausbeute statt. Zum Beweis für die erfolgreiche Synthese kann ¹H-NMR-Spektroskopie herangezogen werden, welche keine Veränderungen im aromatischen Bereich des Spektrums zeigt. Entscheidende Merkmale sind einerseits die Verschiebung des Multipletts der ω-Methylengruppe von etwa 3,45-3,34 zu einem Singulett bei 2,38 ppm, was von der Substitution der Bromid-Endgruppe durch Sulfonat herrührt. Zudem lassen sich das Dublett von Dublett bei 3,20 ppm, die Dubletts von Triplets bei 1,64 und 1,38 ppm, sowie das Triplett bei 0,97 ppm den Wasserstoffatomen der *n*-Butyl-Reste der Tetrabutylammonium-Gegenionen zuordnen. Auch die Reaktion des Vorläufer-Polymers **PCPDTDTBrBT** mit *N*-Methylimidazol liefert ein Methanol-lösliches Polymer nach Dialyse gegen Methanol in sehr guter Ausbeute. Auch die Bildung des kationischen Polymers **PCPDTDTImiBT** kann durch ¹H-NMR-Spektroskopie bewiesen werden, dementsprechend wird eine Tieffeldverschiebung des Brommethyl-Multipletts von 3,45-3,34 ppm zu einem Singulett bei 4,19 ppm beobachtet. Ebenso lässt sich das Singulett bei 3,97 ppm den endständigen Methylgruppen der Imidazolium-Einheiten zuordnen. Zudem verursachen die Wasserstoffatome der Imidazolium-Einheiten ein Singulett im aromatischen Bereich bei 7,57 ppm.

In Abbildung 92 sind die optischen Spektren der Hexylthienyl-BT-Copolymere dargestellt, wobei zunächst ins Auge fällt, dass die polymeranalogen Reaktionen keinen großen Einfluss auf die Absorption in Lösung nehmen.

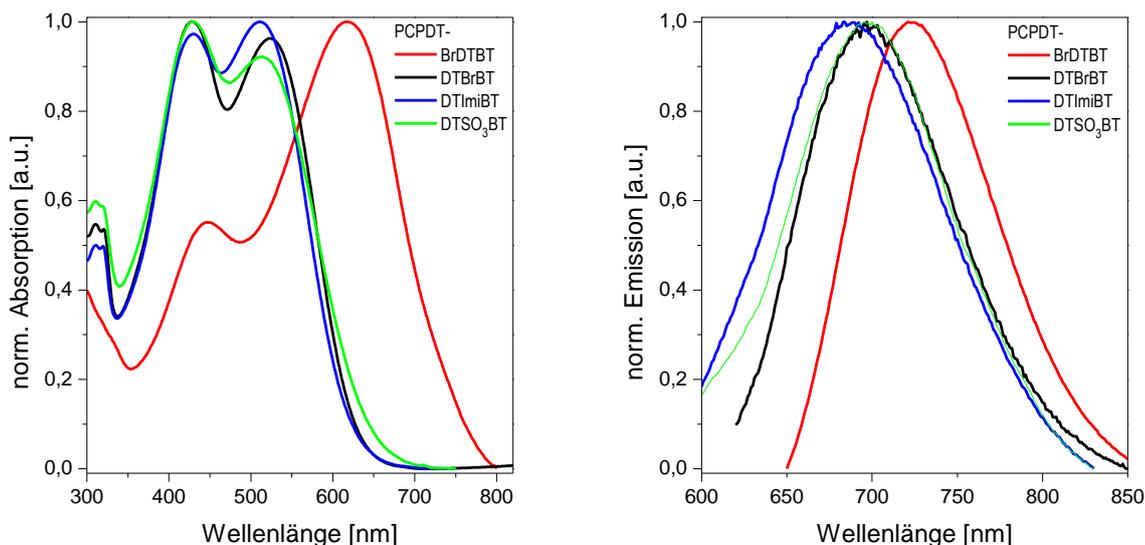


Abbildung 92 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Hexylthienyl-BT-Copolymere im Vergleich mit **PCPDTBrDTBT** in Lösung (CHCl_3 : **PCPDTDTBT**, **PCPDTDTBrBT**; MeOH : **PCPDTDTSO₃BT**, **PCPDTDTImiBT**)

Die Absorptionsbanden weisen große Ähnlichkeiten untereinander auf, zudem unterscheiden sich die Absorptionsmaxima hinsichtlich ihrer Lage kaum. Dementsprechend sind die energetisch höher liegenden Maxima bei 428 nm respektive 429 nm für **PCPDTDTImiBT** bei langwelligeren Maxima von 524 nm für **PCPDTDTBrBT** bis 511 nm für **PCPDTDTImiBT**. Der darin erkennbare leichte Lösungsmittelleffekt ist ebenso in den Emissionsmaxima zu sehen, welche bei 702 nm für Vorläufer-Polymer **PCPDTDTBrBT** und 695 respektive 689 nm für Polyanion **PCPDTDTSO₃BT** bzw. Polykation **PCPDTDTImiBT** liegen.¹¹⁷ Die Implementierung der Bromhexyl-Seitenketten an den Thiophen-Bausteinen hat erwartungsgemäß einen erheblichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, was der Vergleich mit den Spektren von **PCPDTBrDTBT** zeigt.⁷⁸ Die Alkylreste verursachen eine Verdrehung der Thiophen-Ringe gegen der zentralen BT-Einheit, wodurch die Konjugation im Polymerückgrat stark abgeschwächt wird. Dieser Konjugationsverlust resultiert in einer Blauverschiebung um 96 nm für das langwelligere Absorptionsmaximum, wohingegen das energetisch höher liegende, lokale Maximum mit einer Verschiebung von 19 nm einen wesentlich geringeren Unterschied hinsichtlich seiner Lage zeigt. Ebenso ist eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zu erkennen, wobei diese mit 19 nm (im Vergleich zu **PCPDTBrDTBT**) deutlich geringer ausfällt. Auch die optische Bandlücke erfährt eine deutliche Vergrößerung durch die Hexyl-Substituenten an den Thiophen-Ringen um mehr als 300 meV auf 2,18 eV.

4.7 Carbazol-basierter Donor/Akzeptor-Polyelektrolyt

Für optoelektronische Anwendungen sind neben den im vorangegangenen Kapitel gezeigten Polymeren weitere Donor/Akzeptor-Copolymere bekannt, welche den zuvor vorgestellten Akzeptor-Baustein Dithienobenzothiadiazol enthalten.^{180–183} Als besonders interessant gelten dabei Materialien, die statt einer CPDT-Einheit Carbazol als Donor-Baustein enthalten und beispielweise, wie in der Einleitung vorgestellt, als Donor-Materialien in aktiven Schicht von organischen Solarzellen eingesetzt werden können. Diese Verbindungen zeigen gute optische und elektronische Eigenschaften, welche im Folgenden mit den für Polyelektrolyte typischen Eigenschaften kombiniert werden sollen. Dazu wird aus dem in Abbildung 93 gezeigten Monomer Alkyl-DTBT **148** und einem entsprechenden Carbazol-Monomer ein funktionalisierbares Copolymer synthetisiert. Der dazu verwendete Carbazolboronsäureester **152** kann unter literaturbekannten Bedingungen hergestellt werden.^{170,180,184}

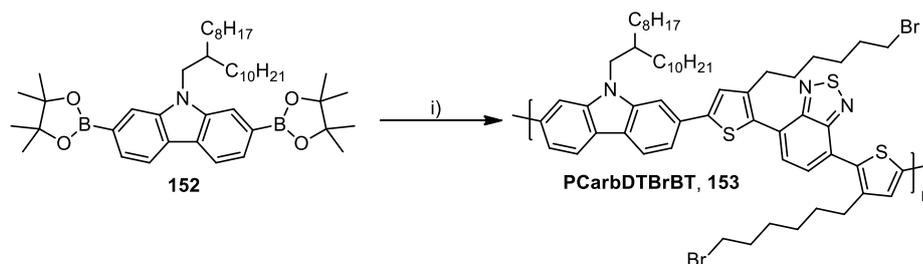


Abbildung 93 Synthese des Vorläufer-Polymers **PCarbDTBrBT** i) **148**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80°C , 72 h

Durch Reaktion des Boronsäureesters **152** und Thienyl-BT **148** in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung und anschließender Soxhlet-Extraktion wird das Vorläufer-Polymer **PCarbDTBrBT** in guter Ausbeute (42 %) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 25.000 g/mol bei einem PDI von 3,84 und einem Polymerisationsgrad von etwa 23 in der Chloroform-Fraktion hergestellt. Der aromatische Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums gibt Aufschluss über den Syntheserfolg, da die Dubletts bei 8,12 und 7,62, sowie das Singulett bei 7,69 ppm den Carbazol-Einheiten zugeordnet werden können. Zudem verursachen die Protonen der zentralen BT-Einheit ein Singulett bei 7,79 ppm sowie die Thiophen-Protonen ein Singulett bei 7,46 ppm. Ebenso können das Singulett bei 4,28 ppm der Methylengruppe in Nachbarschaft zum Carbazol-Stickstoff, sowie das Multiplett bei 3,57-3,32 ppm den Brommethylengruppen zugeordnet werden. Die restlichen Wasserstoffatome der Alkylreste verursachen zwei Singuletts im aliphatischen Bereich bei 2,80 und 1,43 ppm, sowie vier Multipletts bei 2,33-2,17, 1,90-1,69, 1,33-1,12 und 0,94-0,77 ppm. Die darauffolgende polymeranaloge

Reaktion des Vorläufer-Polymers **PCarbDTBrBT** zur Herstellung von **PCarbDTImiBT** ist in Abbildung 94 gezeigt.

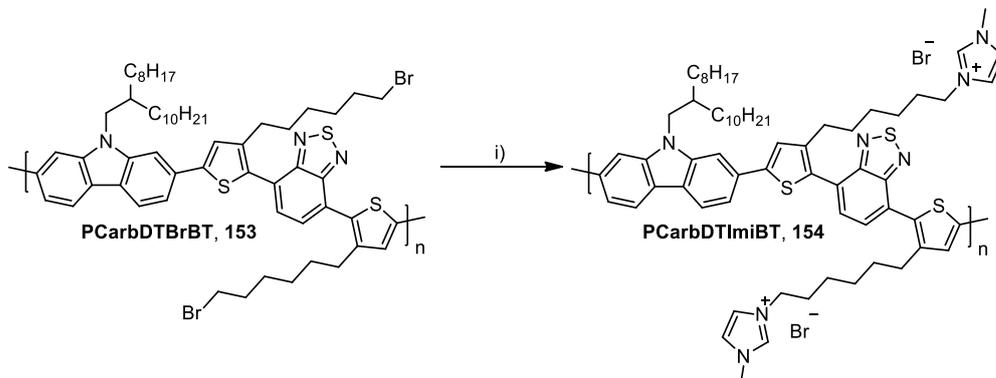


Abbildung 94 Synthese von **PCarbDTImiBT** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Nach nucleophiler Substitution der Bromid-Seitenketten mit *N*-Methylimidazol und anschließender Dialyse gegen Methanol kann der Methanol-lösliche Polyelektrolyt **PCarbDTImiBT** in moderater Ausbeute erhalten werden. Durch Betrachtung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kann die erfolgreiche Synthese nachvollzogen werden, was vor allem die Absenz des Signals der Brom-Methylengruppen anzeigt. Zudem ist ein Multipllett im Bereich von 8,16-6,75 ppm zu erkennen, welches den aromatischen Protonen zugeordnet werden kann. Die eingebauten Imidazolium-Einheiten verursachen ein Singulett der Methylgruppen bei 3,95 ppm, sowie ein Multipllett bei 4,68-4,47 ppm der endständigen Methylengruppen, welches mit dem Signal der Methylengruppe in Nachbarschaft zum Carbazol zusammenfällt. Die Signale der restlichen aliphatischen Protonen fallen in einem Multipllett bei 1,82-0,25 ppm zusammen.

Die optischen Eigenschaften der Carbazol-basierten Polymere können mit Hilfe der in Abbildung 95 gezeigten Spektren diskutiert werden. Ähnlich wie für CPDT-Analogen **PCPDTDTBrBT** sind im Absorptionsspektrum von **PCarbDTBrBT** zwei Maxima zu erkennen, welche in diesem Fall unterschiedliche Intensitäten aufweisen. Zudem sind diese um jeweils etwa 55 nm hypsochrom verschoben, was auf den schwächeren Donor-Charakter von Carbazol im Gegensatz zu **CPDT** und die damit verbundene verringerte Elektronen-transfer-Wechselwirkung (ET-Wechselwirkung) zwischen Donor- und Akzeptor-Baustein zurückgeführt wird.^{185,186} Demnach ist das energetisch höher liegende, absolute Maximum bei 371 nm und das langwelligere, wesentlich weniger intensive lokale Maximum bei 469 nm zu finden. Erwartungsgemäß ist auch für das Emissionsmaximum des Carbazol-Vorläufer-Polymers **PCarbDTBrBT**, welches bei 644 nm zu finden ist, eine Blauverschiebung im Vergleich zu **PCPDTDTBrBT** festzustellen, die mit 58 nm ähnlich groß wie im Falle der Absorptionsspektren ausfällt.

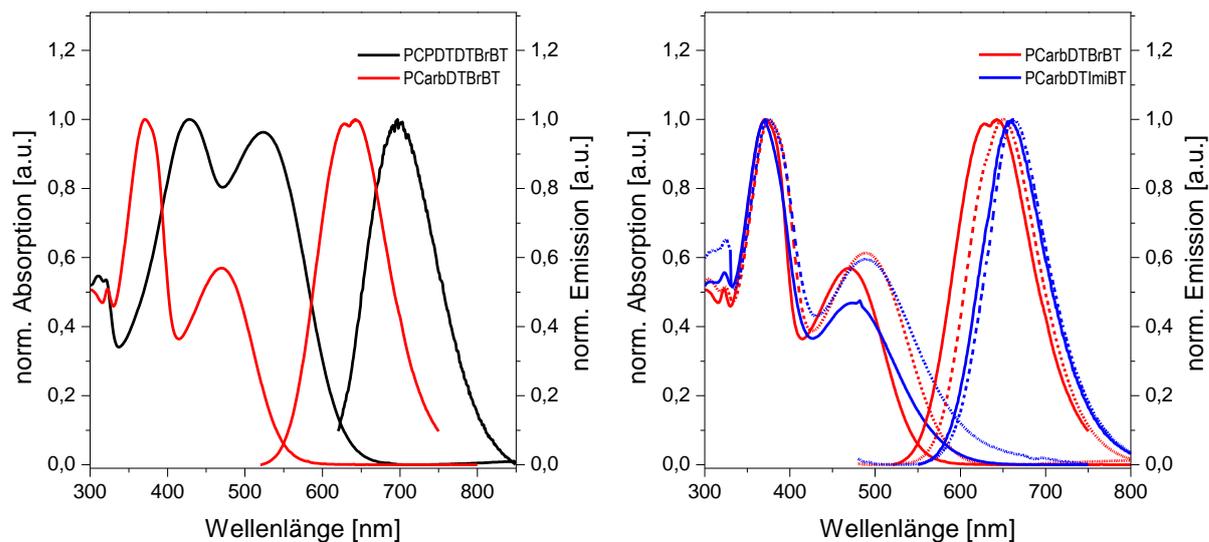


Abbildung 95 Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von **PCarbdTBrBT** und seinem CPDT-Analogen in Lösung (CHCl₃) (links) und optische Spektren vor und nach der polymeranalogen Reaktion (rechts) in Lösung (—, MeOH) und Feststoff (----)

Die polymeranaloge Reaktion hingegen hat keinen wesentlichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Carbazol-basierten Donor/Akzeptor-Copolymers. Dementsprechend unterscheiden sich die Absorptionsmaxima in Lösung lediglich um 1 bzw. 3 nm voneinander und in den entsprechenden Filmspektren liegen die Maxima mit 376 und 488 nm sogar bei exakt gleicher Wellenlänge. Die Emissionsmaxima des Polyelektrolyten **PCarbdTImiBT** in Lösung und Feststoff sind im Vergleich zum Vorläufer-Polymer **PCarbdTBrBT** um 15 bzw. 12 nm bathochrom verschoben. Die optischen Bandlücken der Carbazol-Polymere sind mit 2,43 und 2,35 eV jeweils etwa 200 meV größer als die der CPDT-Analoga, was die grundsätzlich etwas geringere ET-Wechselwirkung dieser Donor/Akzeptor-Systeme unterstreicht. Letztendlich kann festgehalten werden, dass der Austausch der CPDT-Donor-Einheit gegen ein alkyliertes Carbazol-Derivat synthetisch gut durchführbar ist, was auch durch das vergleichsweise hohe Molekulargewicht und den hohen Polymerisationsgrad von **PCarbdTBrBT** bestätigt wird. In Tabelle 16 sind Absorptions- und Emissionsmaxima in Lösung sowie die optischen Bandlücken der Carbazol- bzw. CPDT-basierten Polymere mit Alkylresten an den Thiophen-Ringen zusammengefasst.

Tabelle 16 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften der CPDT- und Carbazol-Polymere

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
PCPDTDTBrBT	428, 524	702 (500)	2,18
PCPDTDTImiBT	429, 511	689 (500)	2,15
PCarbdTBrBT	371, 469	644 (350)	2,43
PCarbdTImiBT	370, 472	659 (480)	2,35

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

4.8 Fluoren-basierte Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte

4.8.1 Fluoren-basierte Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte mit Thiophen-haltigen Akzeptor-Bausteinen

Eine der am besten untersuchte Klasse löslicher, konjugierter Polyelektrolyte bilden Polyfluorene und Fluoren-basierte Copolymere mit Comonomeren unterschiedlichster Art.^{28,186–189} Fluoren als Donor-Baustein zeigt im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Bausteinen eine wesentlich schwächere Donor-Stärke, was einen erheblichen Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften von Donor/Akzeptor-Polymeren mit Fluoren-Donoren hat.^{183,186,190} Unter Verwendung der bereits vorgestellten Thiophen-haltigen Akzeptor-Bausteine wird in diesem Kapitel die Synthese von Fluoren-Polyelektrolyten diskutiert, wobei das dafür eingesetzte Bromhexylfluoren **155** nach literaturbekannten Bedingungen hergestellt wird. Anschließend kann, wie in Abbildung 96 gezeigt, aus Di-Stannan **133** und Dibrom-Fluoren **155** ein neutrales Vorläufer-Polymer synthetisiert werden.^{191–193}

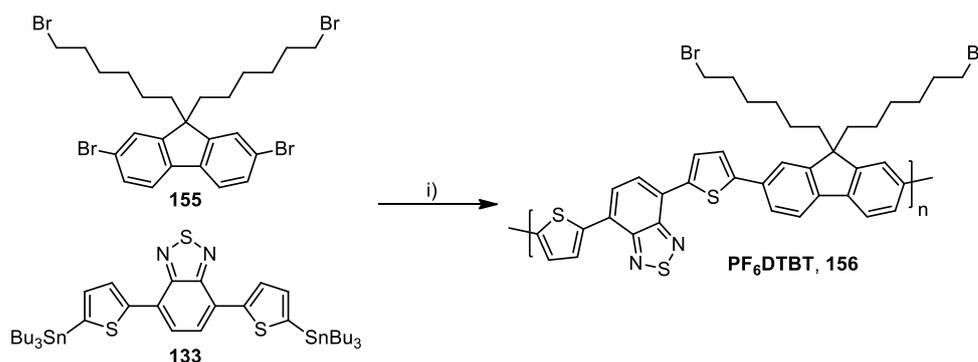


Abbildung 96 Polykondensation zum Vorläufer-Polymer **PF₆DTBT** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110 °C, 72 h

Dabei wird das Fluoren-Polymer **PF₆DTBT** durch eine Palladium(0)-katalysierte Polykondensation synthetisiert und kann nach anschließender Soxhlet-Extraktion als violetter Feststoff isoliert werden. Ähnlich wie die des CPDT-Analogons ist die Löslichkeit des Materials allerdings sehr begrenzt, was sich in der moderaten Ausbeute (8 %) und dem relativ geringen Molekulargewicht der Chloroform-Fraktion (M_n : von 2.200 g/mol) wieder-spiegelt. Aufgrund dessen wurde auf eine Umsetzung zum korrespondierenden Polyelektrolyten verzichtet und der Fluoren-Baustein zur Verbesserung der Löslichkeit modifiziert. Dementsprechend wird 2,7-Dibromfluoren (**157**) mit 1,12-Dibromdodecan alkyliert, um aus dem resultierenden Fluoren-Monomer **158** durch die deutlich längeren Alkylreste das besser lösliche Vorläufer-Polymer **PF₁₂DTBT** synthetisieren zu können, dessen Synthesesequenz in Abbildung 97 dargestellt ist.

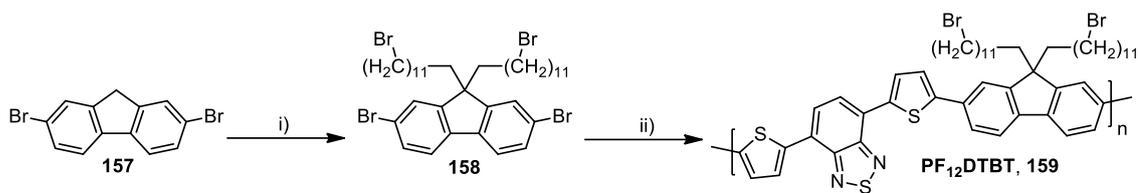


Abbildung 97 Syntheseroute zur Darstellung von Bromalkyl-Polyfluoren **PF₁₂DTBT** i) 1,12-Dibromododecan, NaOH, (Bu₄N)Br, Toluol/Wasser, 75 °C, 24 h; ii) **133**, Pd(PPh₃)₄, Toluol, 110 °C, 72 h

Dazu wird Fluoren **157** zunächst unter basischen Bedingungen mit Hilfe von Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator am Brückenkopf deprotoniert, woraufhin der nucleophile Angriff auf eine der Brommethylengruppen des Alkylierungsmittels erfolgt, was das alkylierte Fluoren-Derivat **158** in liefert. Nach anschließender chromatographischer Reinigung kann das Fluoren-Monomer **158** in moderater Ausbeute (23 %) isoliert werden. In einer darauffolgenden Palladium-katalysierten Polykondensation nach *Stille* mit Distannylthienyl-BT **133** und anschließender Soxhlet-Extraktion kann das Donor/Akzeptor-Vorläufer-Polymer **PF₁₂DTBT** in einer Ausbeute von 41 % hergestellt werden. Das dunkelviolette Polymer **PF₁₂DTBT** zeigt im Vergleich zur Hexyl-Variante wesentlich verbesserte Löslichkeitseigenschaften, was das deutlich höhere zahlenmittlere Molekulargewicht der Chloroform-Fraktion von 6.900 g/mol bei einem PDI von 2,00 und einem Polymerisationsgrad von etwa 7 bekräftigt. Der Syntheserfolg kann durch NMR-Spektroskopie bestätigt werden, wonach erwartungsgemäß im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums von Dodecyl-Fluoren **158** ein Dublett von Dublett bei 7,54 ppm sowie ein Multiplett im Bereich von 7,50-7,45 ppm mit einem Gesamtintegral von 6 H erkennbar sind. Zudem ist das Triplet der Brom-Methylengruppen bei 3,42 ppm charakteristisch und zusätzlich verursachen die restlichen aliphatischen Wasserstoffatome Multipletts bei 2,00-1,81, 1,48-1,38, 1,35-1,02 und 0,67-0,55 ppm. Ebenso bestätigt das über APCI-MS erhalten Masse-zu-Ladungsverhältnis von 818,1 den Syntheserfolg. Nach der Polykondensation weist das ¹H-NMR-Spektrum von **PF₁₂DTBT** vier Multipletts im aromatischen Bereich bei 8,24-8,13, 8,02-7,90, 7,81-7,67 und 7,59-7,41 ppm mit einem Gesamtintegral von 12 H auf, was, genau wie die typische Signalverbreiterung, in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Polymer-Struktur steht. Weiterhin wird das Triplet bei 3,35 ppm den Wasserstoffatomen der Brom-Methylengruppen, sowie die restlichen Singulets bei 2,12 und 0,78 ppm und Multipletts bei 1,92-1,75 bzw. 1,46-0,98 ppm dem übrigen Alkylrest zugeordnet.

Durch nucleophile Substitution der Bromid-Endgruppen des Vorläufer-Polymers **PF₁₂DTBT** mit *N*-Methylimidazol kann, wie in Abbildung 98 dargestellt, der Methanol-lösliche kationische Polyelektrolyt **PF₁₂ImiDTBT** synthetisiert werden.

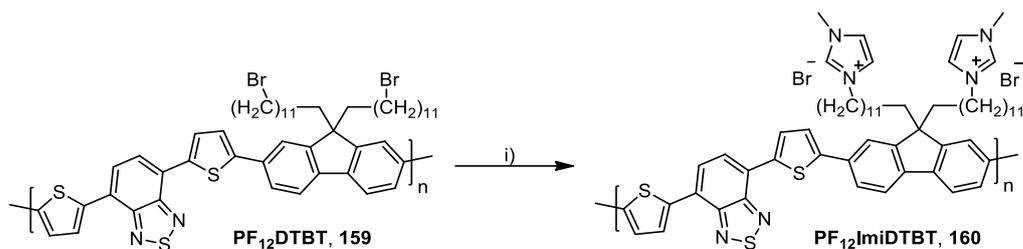


Abbildung 98 Substitutionsreaktion zur Synthese des Polykations **PF₁₂ImiDTBT** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Durch Reaktion des Vorläufer-Polymers **PF₁₂DTBT** mit *N*-Methylimidazol als Nucleophil und anschließender Dialyse gegen Methanol wird der Methanol-lösliche Polyelektrolyt **PF₁₂ImiDTBT** in sehr guter Ausbeute hergestellt. Der Syntheserfolg der polymeranalogen Reaktion kann mit Blick auf das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt werden, was vor allem an der Verschiebung der endständigen Methylengruppe von 3,35 auf 3,92 ppm zu erkennen ist. In diesem Multipllett fallen die Signale der Methylen- und Methylgruppen in Nachbarschaft zu den Imidazolium-Stickstoffen zusammen, was sich mit dem ermittelten Integral von 10 H vereinbaren lässt. Im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums ist ein Multipllett bei 7,88-7,10 ppm zu sehen, dessen Integral im Vergleich zum Vorläufer-Polymer um 4 H vergrößert ist, was auf die in Methanol-d₄ „sichtbaren“ 2*2 aromatischen Imidazolium-Protonen zurückzuführen ist.¹³⁵ Im aliphatischen Bereich wird das Multipllett bei 2,31-0,35 ppm den restlichen Methylengruppen zugeordnet.

In Abbildung 99 sind die optischen Spektren der Fluoren-basierten Donor/Akzeptor-Copolymere dargestellt. Im Absorptionsspektrum des Vorläufer-Polymers **PF₁₂DTBT** sind zwei ähnlich intensive Maxima bei 383 und 529 nm in Lösung, sowie 391 und 554 nm im Film zu erkennen. Auffällig ist dabei, dass die langwelligeren Absorptionsmaxima des Polyelektrolyten **PF₁₂ImiDTBT** um 26 nm in Lösung und 29 nm im Feststoff hypsochrom im Vergleich zu denen des Vorläufer-Polymers verschoben sind. Der Unterschied der kurzwelligen Maxima fällt hingegen mit 5 bzw. 8 nm deutlich geringer aus. Die optischen Bandlücken des Vorläufer-Polymers **PF₁₂DTBT** und Polykations **PF₁₂ImiDTBT** unterscheiden sich mit Werten von 2,18 bzw. 2,21 eV nur geringfügig.

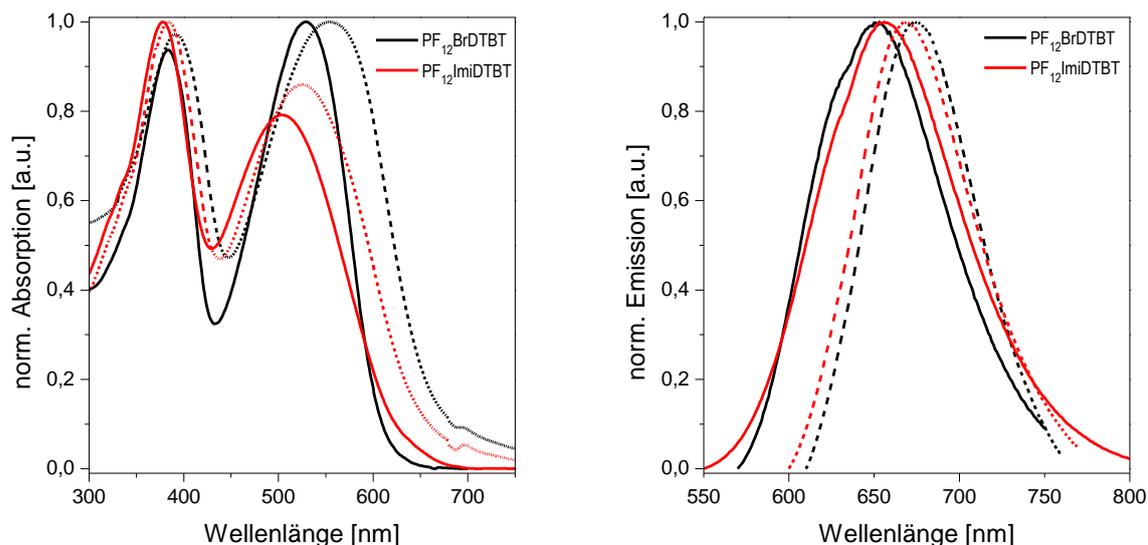


Abbildung 99 Absorptions- (links) und Emissionsspektren der Fluoren-basierten Polymere in Lösung (—, CHCl_3 : $\text{PF}_{12}\text{DTBT}$; MeOH : $\text{PF}_{12}\text{ImiDTBT}$) und Film (---)

Die Emissionsmaxima von neutralem und kationischem Polymer liegen wesentlich näher als die Absorptionsmaxima zusammen, nämlich bei 651 bzw. 657 nm in Lösung und 671 respektive 667 nm im Film.

Eine weitere Möglichkeit, die nach wie vor ausbaufähige Löslichkeit von Bromalkyl-Polyfluoren $\text{PF}_{12}\text{DTBT}$ zu verbessern, besteht im Austausch der Benzothiadiazol-Einheit gegen das bereits vorgestellte Benzotriazol mit verzweigtem Alkylrest. Abbildung 100 zeigt die Synthesesequenz für einen weiteren Fluoren-basierten Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten $\text{PF}_6\text{ImiDTBTz}$ ausgehend von Bisbromhexylfluoren **155** und Bis(stannylthienyl)-BTz **134**.

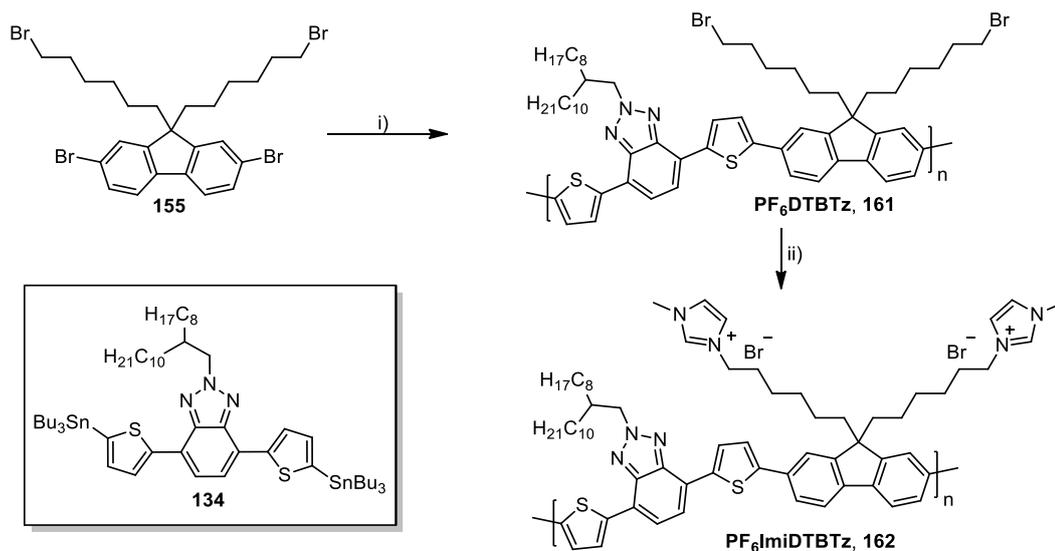


Abbildung 100 Synthesesequenz zur Herstellung von $\text{PF}_6\text{ImiDTBTz}$ i) **134**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 110 °C, 72 h; ii) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Durch Polykondensation von Dibromfluoren **155** und Distannan **134** nach *Stille* mit Tetrakis-triphenylphosphin palladium als Katalysator kann das rot gefärbte Bromid-Polymer **PF₆DTBTz** nach anschließender Soxhlet-Extraktion in guter Ausbeute isoliert werden, wobei das Molekulargewicht im Vergleich zur Benzothiadiazol-Variante **PF₆DTBT** aufgrund der wesentlich besseren Löslichkeit mehr als verdreifacht werden kann (M_n : 7.700 g/mol). Zum Vergleich sind Ausbeute, die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte und die Polydispersitäten in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17 Zusammenfassung der Molekulargewichte und Ausbeuten der Fluoren Donor/Akzeptor-Copolymere

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	P_n^a	PDI ^b	Ausbeute [%]
PF₆DTBT	2.200	3.000	3	1,36	8
PF₁₂DTBT	6.900	13.800	7	2	41
PF₆DTBTz	7.700	11.400	7	1,48	50

^aberechnet aus M_n ; ^b M_w/M_n

Durch Umsetzung des Vorläufer-Polymers **PF₆DTBTz** mit *N*-Methylimidazol wird im Anschluss der Methanol-lösliche Polyelektrolyt **PF₆ImiDTBTz** gebildet, welcher nach Dialyse gegen Methanol in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden kann. Der Syntheserfolg kann anhand der ¹H-NMR-Spektren der beiden Polymere nachvollzogen werden, wobei nach der Polykondensation des neutralen Vorläufer-Polymers **PF₆DTBTz** die typische Signal-Verbreiterung eine wesentliche Änderung im Vergleich zu den Monomer-Spektren darstellt. Dementsprechend werden die drei Multipletts bei 8,25-8,10, 7,83-7,61 und 7,57-7,46 ppm den aromatischen Wasserstoffatomen der Polymerkette zugeordnet. Weiterhin werden ein Singulett bei 4,83 ppm und ein Multiplett bei 3,48-3,18 ppm den Methylengruppen am Benzotriazol-Stickstoff bzw. den Brommethylengruppen zugeordnet. Zudem verursacht die Methingruppe des verzweigten Alkylrestes ein Singulett bei 2,39 ppm und die restlichen Wasserstoffatome drei Multipletts bei 2,25-1,86, 1,88-1,01 und 1,01-0,54 ppm. Nach der polymeranalogen Reaktion ist vor allem die Verschiebung des Multipletts der terminalen Methylengruppen von **PF₆ImiDTBTz** auf 4,27-3,69 ppm von wesentlicher Bedeutung, wobei die Imidazolium-Methylgruppen dieses Signal mitverursachen. Davon abgesehen fallen die aromatischen Signale zu einem Multiplett von 8,10-7,00 ppm und die übrigen aliphatischen Signale von 1,96-0,54 ppm jeweils zusammen.

Abbildung 101 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der Benzotriazol-haltigen Polymere im Vergleich zum Dodecyl-Polyfluoren **PF₁₂DTBT** in Lösung. Hinsichtlich der Absorption unterscheiden sich das Vorläufer-Polymer **PF₆DTBTz** und der korrespondierende

Elektrolyt **PF₆ImiDTBTz** nur marginal, wonach diese ein Absorptionsmaximum bei 474 bzw. 475 nm mit einer ausgeprägten Schulter bei 495 nm besitzen. Auch die Emissionsspektren zeichnen große Ähnlichkeit aus, wobei Maxima bei 530 bzw. 534 nm mit Schultern bei 561 respektive 569 nm ermittelt werden.

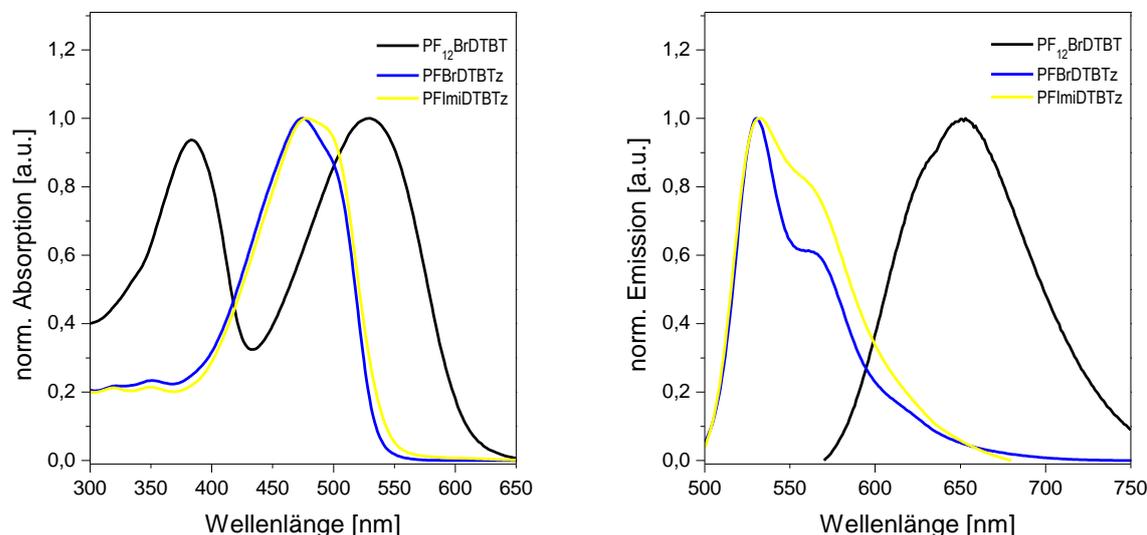


Abbildung 101 Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Fluoren-DTBTz-Copolymere **PF₆DTBTz** und **PF₆ImiDTBTz** im Vergleich mit **PF₁₂DTBT** in Lösung (CHCl_3 : **PF₁₂DTBT**, **PF₆DTBTz**; MeOH : **PF₆ImiDTBTz**)

Weiterhin kann auch bei diesen Fluoren-basierten Polymeren der Einfluss des Wechsels von Benzothiadiazol (**PF₁₂DTBT**) als zentralem Akzeptor zu einem alkylierten Benzotriazol (**PF₆DTBTz**) diskutiert werden. Die Verwendung des im Vergleich etwas schlechteren Akzeptors Benzotriazol hat eine hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums um etwa 55 nm zur Folge, was die weniger ausgeprägte ET-Wechselwirkung von Donor- und Akzeptor-Baustein unterstreicht. Im Emissionsspektrum ist die Diskrepanz zwischen beiden Systemen nochmals erheblich größer und beläuft sich auf einen Unterschied von 120 nm. Weiterhin kann eine Erhöhung der optischen Bandlücke um ca. 340 meV auf 2,52 eV beobachtet werden, was die unterschiedlichen Akzeptor-Stärken zusätzlich veranschaulicht. Festzuhalten ist, dass auch im Fall der Fluoren-basierten Donor/Akzeptor-Copolymere der unterschiedliche Einfluss von Benzothiadiazol und Benzotriazol auf die optischen Eigenschaften gezeigt werden kann. Ebenfalls ist der Einfluss der Alkylreste auf die Löslichkeit der neutralen Vorläufer-Polymere und die damit verbundenen erreichten Molekulargewichte ersichtlich, was durch die sukzessive Erhöhung dieser mit steigendem Anteil an Alkylresten gezeigt wird.

4.8.2 Fluoren-basierte Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte mit BT- und BTz-Einheiten

Um den Einfluss der Thiophen-Einheiten im Polymerrückgrat auf die optischen Eigenschaften auch im Fall der Fluoren-basierten Polyelektrolyte diskutieren zu können, werden entsprechende Copolymere ohne Thiophen-Einheiten im Polymerrückgrat synthetisiert. Gleichzeitig wird auch der löslichkeitsvermittelnde Effekt von Bromhexyl- bzw. Bromdodecyl-Seitenkette untersucht.¹⁹⁴ Dementsprechend werden die jeweiligen Dibromfluoren-Monomere **155** und **158** mit BT-Diboronsäureester **146**, wie in Abbildung 102 gezeigt, zu den korrespondierenden Fluoren-BT-Copolymeren umgesetzt.

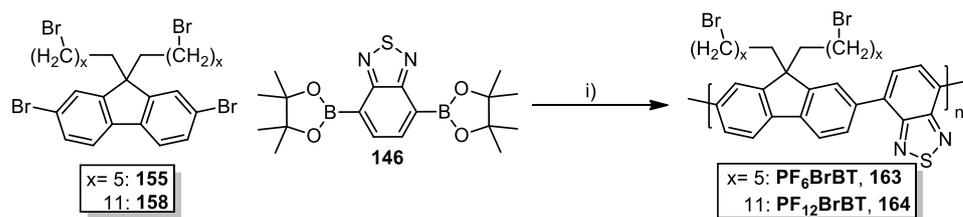


Abbildung 102 Schematische Synthese der Fluoren-BT-Vorläufer-Polymere **PF₆BrBT** und **PF₁₂BrBT** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol/Wasser, Aliquat 336, 80 °C, 72 h

Durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen können nach anschließender Soxhlet-Extraktion die Vorläufer-Polymere **PF₆BrBT** und **PF₁₂BrBT** in guter Ausbeute erhalten werden. Anhand der durch GPC-Untersuchungen ermittelten Molekulargewichte der Chloroform-Fractionen von 16.700 bzw. 24.700 g/mol bei Polydispersitäten von 2,35 respektive 2,55, sowie durch die Polymerisationsgrade von 27 respektive 31 kann die deutlich verbesserte Löslichkeit der Dodecyl-Variante **PF₁₂BrBT** bestätigt werden. Aus den Vorläufer-Polymeren **PF₆BrBT** und **PF₁₂BrBT** sind durch die bereits vorgestellte polymeranaloge Reaktion mit *N*-Methylimidazol kationische Polyelektrolyte, welche in Abbildung 103 gezeigt sind, zugänglich.

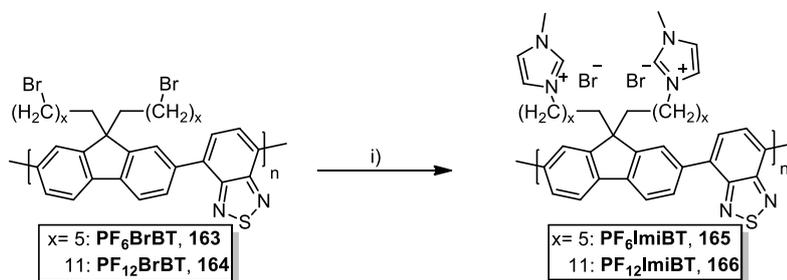


Abbildung 103 Synthese der kationischen Imidazolium-Polyelektrolyte **PF₆ImiBT** und **PF₁₂ImiBT** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Die Quaternisierungsreaktion läuft im Fall der Hexyl-Variante **PF₆ImiBT** mit anschließender Dialyse gegen Methanol in guter Ausbeute von 79 % ab, wohingegen das Dodecyl-Polymer **PF₁₂ImiBT** aufgrund der Bildung eines unlöslichen Nebenproduktes in vergleichsweise

geringer Ausbeute von nur 28 % synthetisiert wird. Der Syntheserfolg der Polymere kann vor allem in Hinblick auf die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt werden, wobei die aromatischen Bereiche der Vorläufer-Polymere **PF₆BrBT** und **PF₁₂BrBT** sich mit einem Multiplett bei etwa 8,15-7,90 ppm nur geringfügig unterscheiden. Ebenso verursachen die terminalen Brom-Methylengruppen jeweils Signale bei 3,35 (Triplett für **PF₆BrBT**) bzw. 3,42-3,35 ppm (Multiplett für **PF₁₂BrBT**) und die restlichen Wasserstoffe der Alkylketten weitere entsprechende Multipletts im Bereich von 2,20 ppm bis 0,80 ppm. Die erfolgreiche Substitution der Bromid-Endgruppen gegen die Imidazolium-Cyclen kann vor allem durch die starke Tieffeldverschiebung der Signale der betroffenen CH₂-Gruppen in Nachbarschaft zum Stickstoff auf 4,16-4,04 ppm für **PF₆ImiBT** und 4,16 ppm für **PF₁₂ImiBT** gezeigt werden. Weiterhin verursachen die endständigen Methylgruppen Multipletts bei etwa 3,90 ppm und das Gesamtintegral des aromatischen Bereichs steigt je nach deuteriertem Lösungsmittel durch die zusätzlichen Protonen der eingebauten Heteroaromaten um 4 (MeOD) oder 6 H (DMSO-d₆) an.¹³⁵ Abbildung 104 zeigt die optischen Eigenschaften der Dodecyl-Polymere **PF₁₂BrBT** und **PF₁₂ImiBT** im Vergleich zu deren Analoga **PF₁₂DTBT** und **PF₁₂ImiDTBT** mit zusätzlichen Thiophen-Cyclen im Polymerrückgrat.

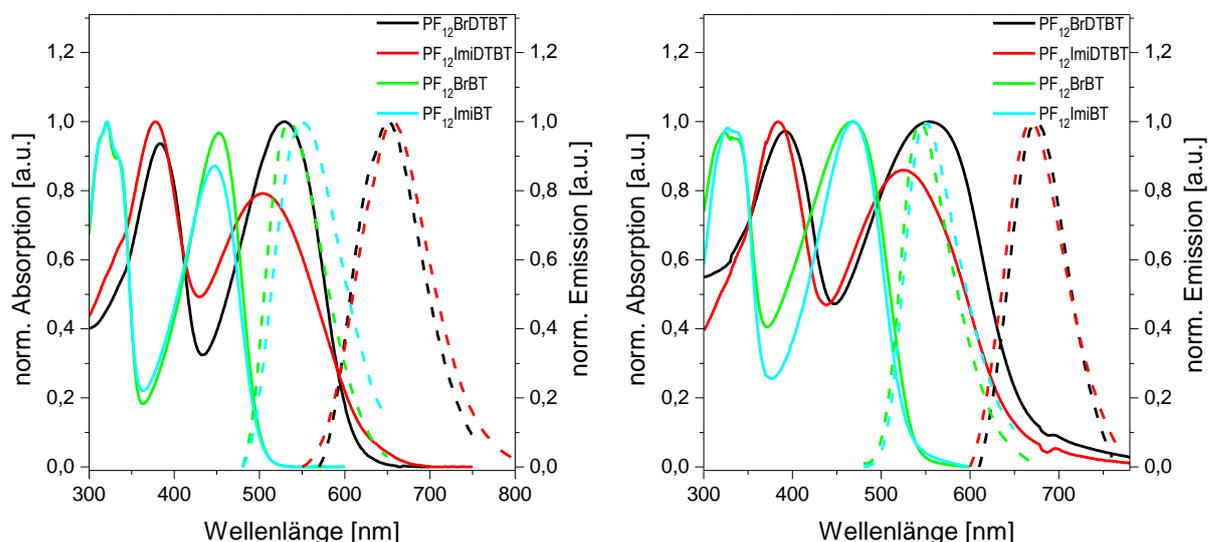


Abbildung 104 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (----) der Fluoren-BT Copolymeren im Vergleich zu deren Dithienyl-Analoga in Lösung (links, CHCl₃: **PF₁₂DTBT**, **PF₁₂BrBT**; MeOH: **PF₁₂ImiDTBT**, **PF₁₂ImiBT**) und Feststoff (rechts)

Die Absorptionsmaxima in Lösung (Abb. 104 links) weichen mit 454 nm für **PF₁₂BrBT** und 448 nm für **PF₁₂ImiBT** nur geringfügig voneinander ab, wobei diese Differenz im Fall der Feststoffspektren mit 1 nm noch einmal wesentlich geringer ausfällt. Auch die Emissionsspektren des neutralen Vorläufer-Polymers **PF₁₂BrBT** und kationischem Polyelektrolyt **PF₁₂ImiBT** fallen recht ähnlich aus, in Lösung ist hierbei mit Werten von 533 und 551 nm

eine Differenz von 18 nm und im Film mit Maxima bei 546 bzw. 549 nm von 3 nm festzustellen. Während der Einbau zusätzlicher Thiophen-Einheiten in das Polymerrückgrat der CPDT-basierten Donor/Akzeptor-Systeme zu einer starken Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima von 51 nm führt, ist bei den Fluoren-Analoga das Gegenteil zu beobachten. Dementsprechend sind die langwelligeren Absorptionsmaxima der neutralen Vorläufer-Polymere nach Einbau von zusätzlichen Thiophen-Ringen in Lösung um 75 nm bathochrom verschoben, wohingegen das Emissionsmaxima sogar um 118 nm verschoben ist. Dieser Sachverhalt ist auch in den Feststoffspektren, sowie für die kationischen Polyelektrolyte **PF₁₂ImiDTBT** und **PF₁₂ImiBT** zu erkennen. Offensichtlich führt im Fall der Fluoren-Copolymere die Erhöhung der Elektronendichte durch den Thiophen-Einbau im Polymerrückgrat zu einer erhöhten Donor/Akzeptor-ET-Wechselwirkung mit dem elektronenarmen Benzothiadiazol-Baustein. Dies wird auf den schwachen Donor-Charakter des Fluorens zurückgeführt, wodurch in Copolymeren mit starken Akzeptor-Bausteinen wie Benzothiadiazol eine geringe ET-Wechselwirkung dieser beiden Komponenten resultiert. Werden zusätzlich stärkere Donor-Bausteine, wie in diesem Fall Thiophen-Ringe, in das Donor/Akzeptor-System eingebaut, führt dies zu einer signifikant verbesserten ET-Wechselwirkung, was durch die deutliche Rotverschiebung der optischen Spektren verdeutlicht wird. Zudem kann eine Vergrößerung der optischen Bandlücke um 450 meV im Falle der neutralen Bromid-Polymere **PF₁₂BrDTBT** und **PF₁₂BrBT** durch den Wegfall der Thiophen-Ringe im Polymerrückgrat beobachtet werden, was auch bei den Polyelektrolyten beobachtet wird. Die optischen Spektren der Hexyl-Varianten **PF₆BrBT** und **PF₆ImiBT** stehen in guter Übereinstimmung mit den vorgestellten Eigenschaften der entsprechenden Dodecyl-Polymere.^{186,188}

Im Folgenden wird der Benzothiadiazol-Baustein der Fluoren-Copolymere gegen das alkylierte Benzotriazol **128** ersetzt, um die Löslichkeit des Vorläufer-Polymers weiter zu erhöhen und die Beobachtungen zu den optischen Eigenschaften anhand dieser Polymere weiter zu stützen. Dazu werden Dibrombenzotriazol **128** und Fluorendiboronsäureester **167** nach literatur-bekanntem Methoden hergestellt und anschließend zum Donor/Akzeptor-Copolymer **PFBrBTz** copolykondensiert (Abb. 105).^{75,168}

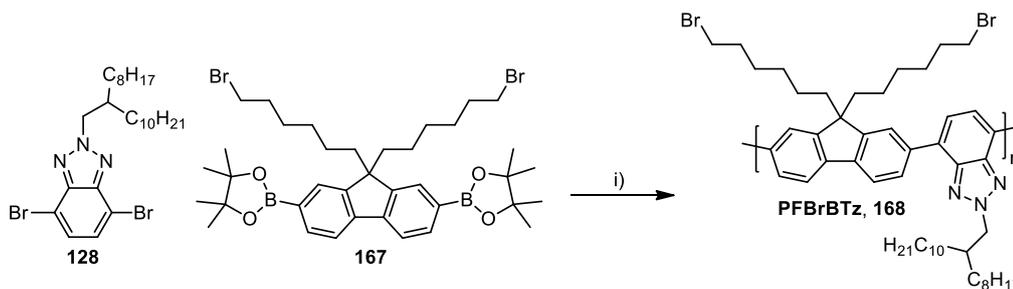


Abbildung 105 Synthese des neutralen Fluoren-Benzotriazol-Polymers **PFBrBTz** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h

Die Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion liefert das Vorläufer-Polymer **PFBrBTz** nach anschließender Soxhlet-Extraktion in guter Ausbeute von 36 % mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht der Ethylacetat-Fraktion von 7.700 g/mol. Demnach beträgt der Polymerisationsgrad dieser höchstmolekularen Fraktion erstaunlicherweise nur etwa 9, was in diesem Fall auf eine reduzierte Reaktivität des Fluorendiboronsäureesters **167** mit dem elektronarmen Dibromid **128** zurückgeführt wird. Dennoch wird im Anschluss Bromid-Polymer **PFBrBTz**, wie in Abbildung 106 gezeigt, mit *N*-Methylimidazol zum kationischen Polyelektrolyten **PFImiBTz** umgesetzt.

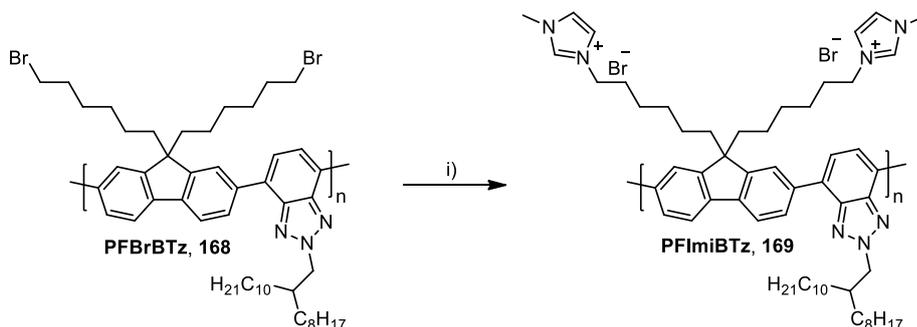


Abbildung 106 Polymeranaloge Reaktion zur Herstellung des kationischen Polyelektrolyten **PFImiBTz** i) *N*-Methylimidazol, THF, 80 °C, 24 h

Durch nucleophile Substitution und anschließende Dialyse gegen Methanol kann der gewünschte Methanol-lösliche Polyelektrolyt **PFImiBTz** in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert werden. Der Syntheserfolg kann dabei in Hinblick auf die ^1H -NMR-Spektren bestätigt werden, was vor allem aus der Verschiebung des Multipletts der terminalen Methylengruppen der Alkylreste von 3,45-3,22 ppm für **PFBrBTz** zu 4,12-3,98 ppm für **PFImiBTz** ersichtlich ist. Zusätzlich ist eine Erhöhung des Gesamtintegrals der Multipletts um 4 H im aromatischen Bereich von 8,41-7,40 ppm zu beobachten, was, unter Berücksichtigung der Bildung der deuterierten Imidazolium-Spezies über das Arduengo-Carben, mit den Erwartungen in Einklang steht.¹³⁵ Weiterhin kann das Multiplett bei 3,91-3,78 ppm den endständigen Methylgruppen zugeordnet werden und eine leichte Hochfeldverschiebung des

Singulett der Methylengruppe in Nachbarschaft zum Benzotriazol von 4,80 ppm für **PFBrBTz** zu einem Multipllett bei 4,62-4,56 ppm im Falle von **PFImiBTz** beobachtet werden. Die restlichen Singulett der Alkylreste bei 2,44 und 0,91 ppm und Multipletts bei 2,26-2,06 bzw. 1,77-1,08 ppm erfahren hingegen keine wesentliche Veränderung durch die polymer-analoge Reaktion. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Benzotriazol-haltigen Copolymeren **PFBrBTz** und **PFImiBTz** und, im Vergleich dazu, die der korrespondierenden Dithienyl-Fluorenpolymeren **PFBrDTBTz** und **PFImiDTBTz** sind in Abbildung 107 dargestellt. Auch in diesem Fall wird eine starke hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Polymere ohne zusätzliche Thiophen-Ringe im Polymerrückgrat von etwa 60 nm im Vergleich zu den Polymeren mit Thiophen-Einheiten beobachtet, was den Einfluss zusätzlicher Thiophen-Ringe der Hauptkette in diesen Fluoren-basierten Donor/Akzeptor-Copolymeren bekräftigt. Der Unterschied der Fluoreszenzmaxima ist mit 80 nm für die Lösungsspektren und über 100 nm für die Maxima im Film sogar noch größer.

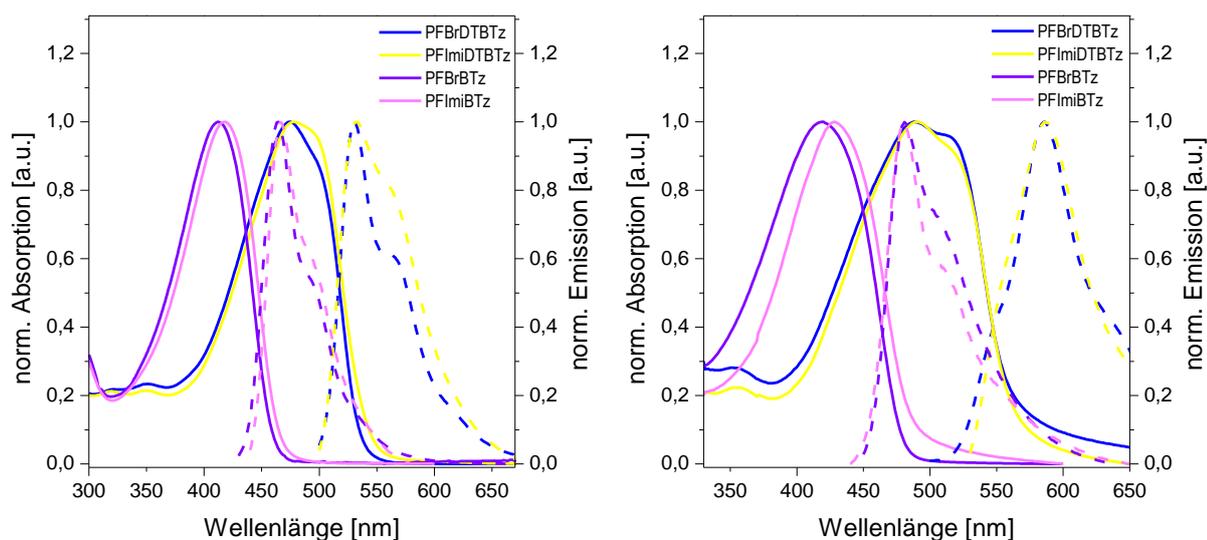


Abbildung 107 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (----) der Fluoren-BTz Copolymeren im Vergleich zu deren Dithienyl-Analoga in Lösung (links, CHCl_3 : **PF₆DTBTz**, **PFBrBTz**; MeOH : **PF₆ImiDTBTz**, **PFImiBTz**) und Feststoff (rechts)

Die optischen Eigenschaften des Vorläufer-Polymeren **PFBrBTz** und Polykation **PFImiBTz** stimmen in Form und Lage gut überein, demnach liegen die Absorptionsmaxima in Lösung bei 412 bzw. 419 nm, sowie im Feststoff bei 419 respektive 428 nm. Die Emissionsmaxima liegen mit einer Differenz von jeweils nur 2 nm sogar noch näher zusammen, was bei minimal bathochrom verschobenen Maxima für den Elektrolyten **PFImiBTz** von 466 nm in Lösung und 483 nm im Film der Fall ist. Erwartungsgemäß ist ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Benzotriazol-Polymeren im Vergleich zu den entsprechenden Benzothiadiazol-Polymeren **PF₆BrBT** und **PF₆ImiBT**,

welche mit den Dodecyl-substituierten Fluoren-BT-Polymeren **PF₁₂BrBT** und **PF₁₂ImiBT** vergleichbar sind, zu beobachten. Die optische Bandlücke des Benzotriazol-Polykations **PFImiBTz** ist mit 2,87 eV zudem etwa 200 meV größer als die des Benzothiadiazol-Polymeres **PF₆ImiBT** bzw. fast 400 meV als die des Analogon **PF₆ImiDTBTz** mit zusätzlichen Thiophen-Ringen in der Hauptkette. Abschließend kann festgehalten werden, dass Fluoren-Bausteine als Donor-Einheiten für Donor/Akzeptor-Copolymere geeignet sind, jedoch nur einen verhältnismäßig schwachen Donor-Charakter aufweisen. Dies wird durch das stark abweichende Verhalten der optischen Eigenschaften der Fluoren-Polymere mit bzw. ohne zusätzliche Thiophen-Einheiten im Vergleich zu den entsprechenden Copolymeren mit CPDT-Monomeren als Donor-Komponente bestätigt. Die durch die Thiophen-Cyclen erhöhte Elektronendichte trägt zu einer verbesserten ET-Wechselwirkung mit den guten Akzeptor-Bausteinen Benzothiadiazol und Benzotriazol bei, was in stark bathochrom verschoben Absorptions- und Emissionsmaxima resultiert. Tabelle 18 fasst Absorptions- und Emissionsmaxima, sowie die optischen Bandlücken der synthetisierten Fluoren-basierten Imidazolium-Polyelektrolyte zusammen.

Tabelle 18 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften der Fluoren-Polyelektrolyte

Polymer	$\lambda_{\text{max.Abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max.Em.}}$ [nm]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
PF₁₂ImiDTBT	378, 503	657 (500)	2,18
PF₆ImiDTBTz	475	534 (480)	2,50
PF₆ImiBT	321, 450	553 (480)	2,65
PF₁₂ImiBT	320, 448	551 (450)	2,66
PFImiBTz	412	464 (430)	2,87

^aAbsorptionsmaxima in Lösung; ^bEmissionsmaxima in Lösung mit der jeweiligen Anregungswellenlänge in Klammern

4.10 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde abschließend die Synthese neuartiger, Methanol-löslicher Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte vorgestellt. Ausgehend von verschiedenen CPDT-BT Copolymeren wurde das π -konjugierte System durch Verwendung unterschiedlicher Donor- und Akzeptor-Bausteine systematisch variiert.

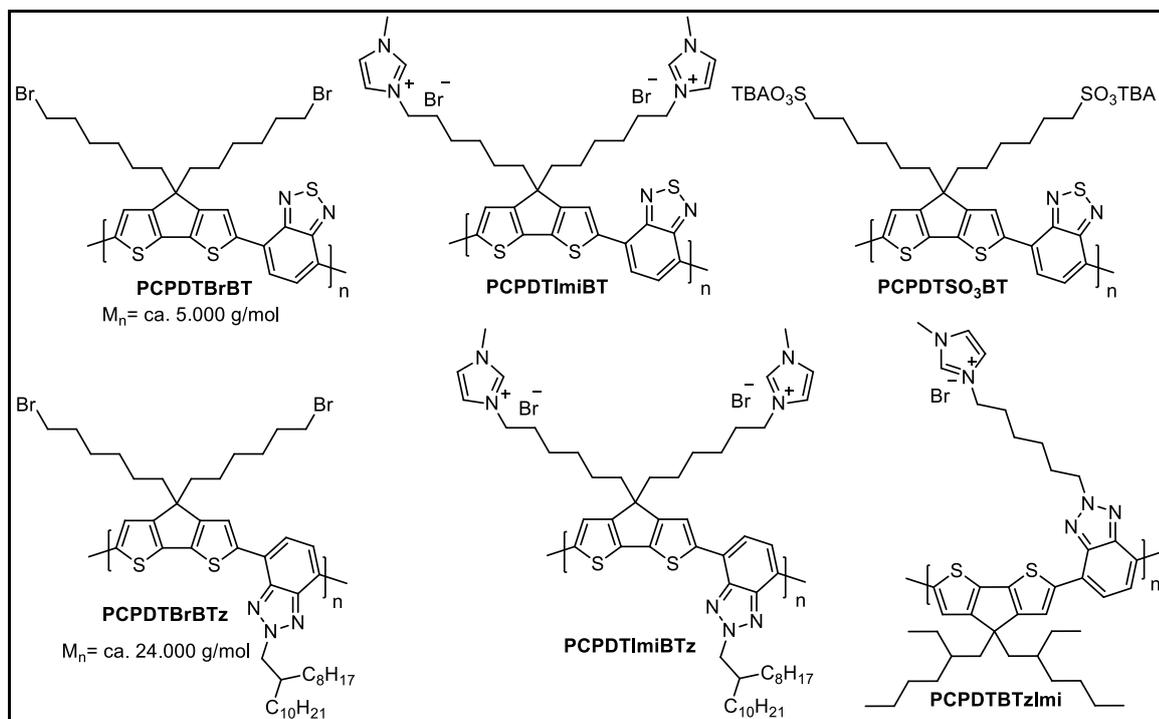


Abbildung 108 Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte mit Benzothiadiazol bzw. Benzotriazol als Akzeptor-Baustein

Zunächst konnte, wie in Abbildung 108 dargestellt, durch Substitution der BT-Einheit gegen Benzotriazol mit verzweigtem, sperrigem Alkylrest die Löslichkeit des neutralen Vorläufer-Polymers **PCPDTBrBTz** drastisch erhöht werden, was am nahezu verfünffachten Molekulargewicht zu erkennen ist (M_n von etwa 5.000 auf 24.000 g/mol). Ebenso konnte der Polyelektrolyt **PCPDTBTzImi**, auf CPDT-BTz-Basis, dargestellt werden, der die kationische Imidazolium-Gruppe am Akzeptor-Baustein Benzotriazol trägt (Abb. 108).

Durch Implementierung zweier zusätzlicher Thiophen-Ringe in das Polymerrückgrat sollte die Elektronendichte erhöht werden, um den daraus resultierenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften überprüfen zu können. Auch hierbei wurde löslichkeitsbedingt bevorzugt mit alkylierten Benzotriazol-Derivaten gearbeitet. Neben Polymeren, die die ionischen Gruppen am CPDT-Baustein tragen, konnte auch ein Polyelektrolyt mit ionischen Seitenketten an Donor- und Akzeptor-Einheit synthetisiert werden. Die konjugierten Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte sind in Abbildung 109 gezeigt.

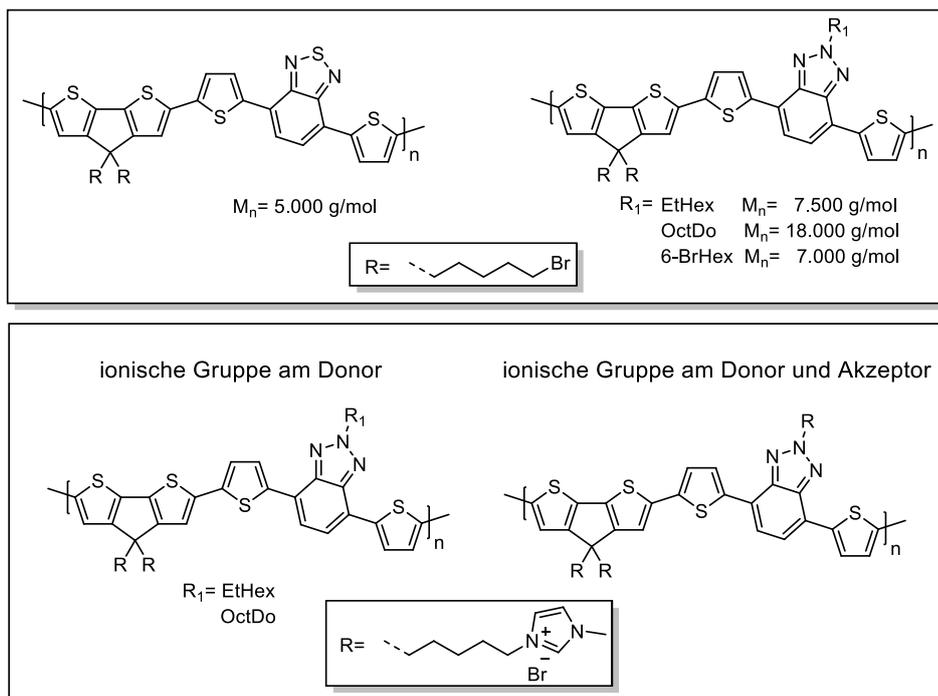


Abbildung 109 Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte mit zusätzlichen Thiophen-Einheiten im Polymerrückgrat

Analog zu den CPDTBTz-Copolymeren konnte eine deutliche Zunahme der Löslichkeit im Vergleich zu den Benzothiadiazol-basierten Copolymeren festgestellt werden. Demnach konnte das Molekulargewicht von etwa 5.000 g/mol für das BT-Polymer auf 18.000 g/mol für das Octyldodecyl-BTz-Polymer **PCPDTBrBTzO** erhöht werden. Die zusätzlichen heteroaromatischen Einheiten sind ebenso an der verursachten starken hypsochromen Verschiebung von etwa 51 nm im Vergleich zu **PCPDTBrBTz** zu erkennen.

Weitergehend konnte gezeigt werden, dass Alkylreste an den Thiophen-Einheiten einen enormen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der korrespondierenden Polyelektrolyte nehmen (Abb. 110).

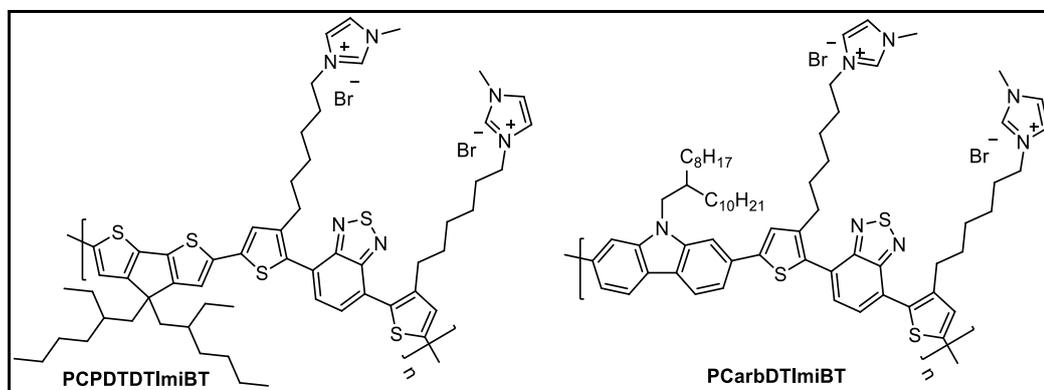


Abbildung 110 Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte mit Alkylthiophen-Bausteinen

Dazu wurden CPDT- und Carbazol-basierte Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte, welche in Abbildung 110 dargestellt sind, synthetisiert, deren neutralen Vorläufer-Polymere gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und damit erhöhte Molekulargewichte von 10.000 bzw. 25.000 g/mol besitzen. Durch den sterischen Anspruch der Alkylkette wird eine Verdrillung der Thiophen-Cyclen gegen den Benzothiadiazol-Kern verursacht, was in einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von 94 nm im Vergleich zu **PCPDTBrDTBT** resultiert. Weiterhin ist festzustellen, dass auch der Austausch des CPDT-Donor-Bausteins gegen die elektronenärmere Carbazol-Einheit zu einer zusätzlichen Blauverschiebung von 45 nm führt.

Abschließend wurde der Einsatz von Fluoren als Donor-Baustein vorgestellt, welcher verglichen mit **CPDT**, über eine wesentlich geringeren Donor-Charakter verfügt (siehe Abbildung 111). Herausforderungen bezüglich der Löslichkeit konnten einerseits durch Verlängerung der ω -Bromalkylreste von Hexyl zu Dodecyl am Fluoren und andererseits durch Verwendung von Octyldodecyl-Benzotriazol- anstelle von BT-Akzeptorbausteinen umgangen werden. Demnach konnten die Molekulargewichte der neutralen Vorläufer-Polymere von etwa 2.000 g/mol auf 6.000 bzw. 8.000 g/mol angehoben werden.

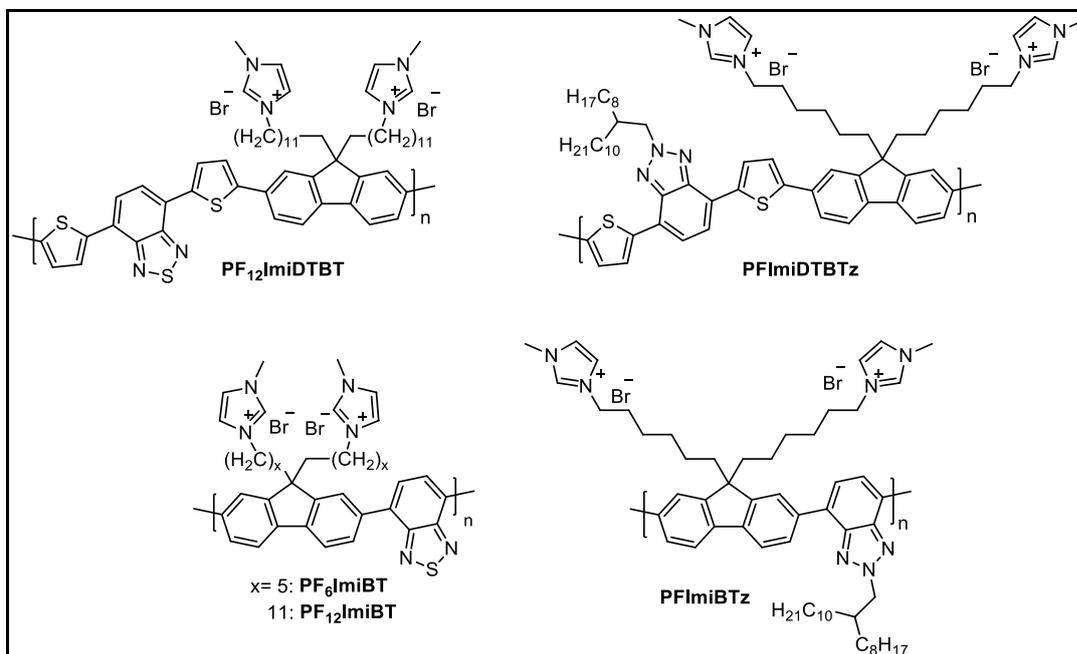


Abbildung 111 Chemische Strukturen Fluoren-basierter Polyelektrolyte

Zudem konnten entsprechende BT- und BTz-Polymere ohne zusätzliche Thiophen-Einheiten synthetisiert werden, wobei auch in diesem Fall ein deutlicher Anstieg der erreichten Molekulargewichte von 16.700 auf 24.700 g/mol durch den Wechsel von Bromhexyl- zu Bromdodecyl-Seitenketten festzustellen ist. Erstaunlicherweise konnte die entsprechende

Benzotriazol-Variante nur mit verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht von 7.700 g/mol hergestellt werden, was eventuell auf die schlechtere Reaktivität der verwendeten Monomer-Bausteine zurückgeführt wird. Nucleophile Substitution der Bromid-Endgruppen mit *N*-Methylimidazol lieferte anschließend in sehr guten Ausbeuten die kationischen Fluoren-Polyelektrolyte, welche Abbildung 111 zeigt. Interessanterweise führt der Einbau der zusätzlichen Thiophene in das Polymerrückgrat bei den Fluoren-Copolymeren, anders als bei den CPDT-basierten Polymeren, zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima, was durch den wesentlich schwächeren Donor-Charakter des Fluoren-Bausteins erklärt wird.^{186,195}

Auf dem Gebiet konjugierter Donor/Akzeptor-Copolymere ist eine Vielzahl an Kombinationen verschiedener Donor- und Akzeptor-Bausteine bekannt, welche über jeweils besondere optische und elektronische Eigenschaften verfügen. Die Synthese derartiger ionischer Polymere erfordert jedoch eine geschickte Wahl dieser Monomere, da die Löslichkeit der neutralen Vorläufer-Polymere aufgrund mangelnder solubilisierender Alkylreste oft relativ stark begrenzt ist. Zudem haben die elektronischen Untersuchungen (siehe Kapitel 5) gezeigt, dass die chemische Änderung des Polymerrückgrates oft keinen allzu starken Effekt auf die Austrittsarbeit von CPE-modifizierten Substratoberflächen zur Folge hat. Dies liegt vermutlich daran, dass es sich bei den vorgestellten Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten durchweg um relativ elektronenreiche Materialien handelt, die sich im Großen und Ganzen ähnlich verhalten. Ein vielversprechenderer Variationsansatz ist daher die Modifikation der ionischen Seitengruppen der Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte. So könnte beispielweise die anionische Sulfonat-Gruppe in verschiedene Donor-Akzeptor-Copolymere eingebaut werden, was die in Abbildung 112 gezeigten Polyelektrolyte **170** und **171** liefert.

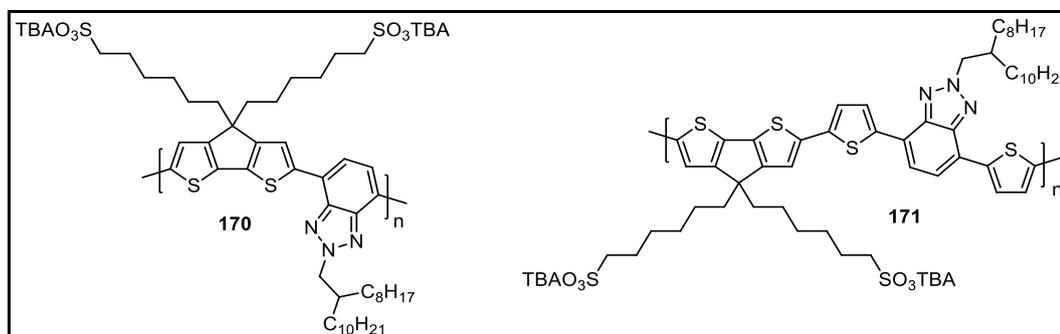


Abbildung 112 Chemische Strukturen anionischer Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte

Insgesamt gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Variation konjugierter Polyelektrolyte, welche tiefergehende Untersuchungen zur CPE-basierten Modifikation organisch/anorganischer Grenzflächen erlauben.

5. Modifikation von Substratoberflächen

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse sind in Kooperation mit dem Lehrstuhl für elektronische Bauelemente von Prof. Dr. Thomas Riedl an der Bergischen Universität Wuppertal entstanden, die dazu vorgenommenen Messungen wurden von M.Sc. Kai Oliver Brinkmann und M.Sc. Tim Becker durchgeführt. Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse zur Modifikation von Substratoberflächen stellen eine Zusammenfassung der erzielten Resultate dar. Durch das Abscheiden einer CPE-Schicht auf verschiedene anorganische Elektrodenmaterialien soll die dadurch hervorgerufene jeweilige Änderung der Austrittsarbeit der Substratoberflächen bestimmt werden, wobei die dabei ermittelten Werten in Zusammenhang mit ionischer Seitenkette und konjugiertem Polymerrückgrat interpretiert werden.

Die jeweiligen Polyelektrolyte werden lösungsprozessiert auf den entsprechenden Substratoberflächen abgeschieden, wobei durch einen anschließenden Waschschrift unabhängig vom Polymer und der Konzentration der Elektrolyt-Lösung im Mittel nur Monolagen auf dem Elektrodenmaterial verbleiben, was durch Ellipsometrie und XPS-Messungen bestätigt werden konnte (Abb. 113 links).

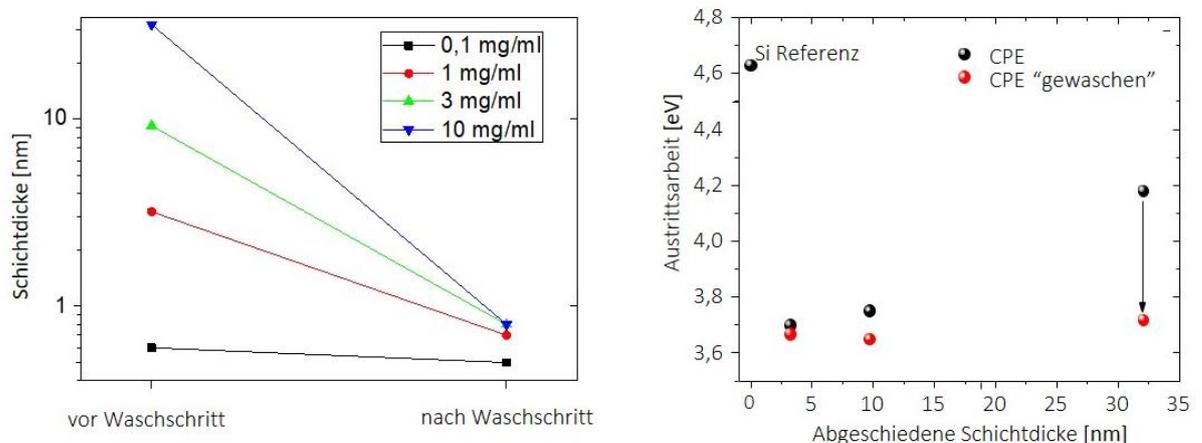


Abbildung 113 Schichtdicke des Polyelektrolyten vor und nach dem Waschschrift (links) und Auswirkung der Schichtdicke auf die Austrittsarbeit einer Siliziumoberfläche (rechts)

Durch AFM-Aufnahmen konnte zudem eine sehr gleichmäßige Verteilung der Polymere auf der Oberfläche gezeigt werden, bemerkenswerterweise nimmt durch die Behandlung die Oberflächenrauheit der Substrate sogar ab. Die Austrittsarbeit einer Siliziumoberfläche konnte durch die Behandlung zwar abgesenkt werden, jedoch wurde die Wichtigkeit des Waschschriftes zusätzlich dadurch verdeutlicht, dass die Austrittsarbeit der behandelten Elektrodenmaterialien mit steigender Schichtdicke deutlich zunimmt (Abb. 113 rechts). Die gewaschenen Schichten zeigen bei unterschiedlichen Substraten eine stabile Änderung der Austrittsarbeit in

Abhängigkeit vom Ausgangswert. Dabei läuft diese energetische Absenkung auf einen Grenzwert zu, welcher dem sogenannten *pinning* (siehe Einleitung) entspricht und bei **P3ImiHT** bei 3,8 eV für alle Elektrodenmaterialien mit einer Austrittsarbeit von unter 4,3 eV liegt. Dieses Modifikationsverhalten ist auch für die anderen kationischen Polythiophene festzustellen, wohingegen das Polyzwitterion **P3SBDEAHT** ein um 150 meV abweichendes Verhalten mit einem niedrigeren Grenzwert von 3,65 eV zeigt. Werden die anderen Polyzwitterionen betrachtet, weicht nur die Variante mit nur zwei Methylengruppen zwischen positiver und negativer Ladung um weitere -100 meV ab, die anderen zwitterionischen Polyelektrolyte hingegen zeigen keine Unterschiede in ihrem Modifikationsverhalten. Naheliegend ist, dass der Unterschied in einem abweichenden, fixierten Dipolmoment begründet ist, wobei **P3SEDEAHT** mit zwei Methylengruppen im Gegensatz zu den Varianten mit längeren „Spacern“ keine ausreichend hohe Flexibilität zeigt, um das Dipolmoment durch Rückfaltung zu minimieren.

Erstaunlicherweise ist kein Unterschied in der Modifikation von organisch/anorganischen Grenzflächen festzustellen, wenn die Dichte ionischer Seitengruppen auf 50 % reduziert wird. Substratoberflächen, die mit **P3ImiHT** oder **P3ImisoHT** behandelt wurden, zeigen elektronisch nahezu denselben Effekt, was nahelegt, dass nur ein begrenzter Anteil an funktionellen Endgruppen einen Einfluss auf die Ausbildung eines Dipols und die Polarisierung des Polymerrückgrates nehmen bzw. der resultierende elektronische Effekt nur durch einen Bruchteil der vorhandenen ionischen Gruppen bewirkt wird. Dieser Aspekt ermöglicht einen Vergleich zwischen den gezeigten Polythiophenen und den Akzeptor- oder Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten mit abweichendem Polymerrückgrat, welche einen geringen Anteil ionischer Seitengruppen bezogen auf die Zahl an aromatischen und heteroaromatischen Ringen besitzen. Bei einem Wechsel zum elektronenarmen Benzotriazol-Polymerrückgrat ist neben dem deutlich um 150 meV abgesenkten Sättigungsniveaus von **PBTzImi** (-3,66 eV) im Vergleich zu **P3ImiHT** auch auffällig, dass sich die Trimethylammonium- und Imidazolium-Variante in ihrem Verhalten unterscheiden. Demnach liegt das Sättigungsniveau von **PBTzMA** in etwa im Bereich von dem von **P3ImiHT**, also bei ca. -3,8 eV. Der Unterschied beider kationischer Polybenzotriazole wird auf die wesentlich schwächere Abschirmung des Dipolfeldes durch das elektronenarme Polymerrückgrat zurückgeführt. In Abbildung 114 ist die Abhängigkeit der Austrittsarbeit-Modifikation vom Polymerrückgrat dargestellt, wobei die Sättigung der Änderung der Austrittsarbeit gut zu erkennen ist.

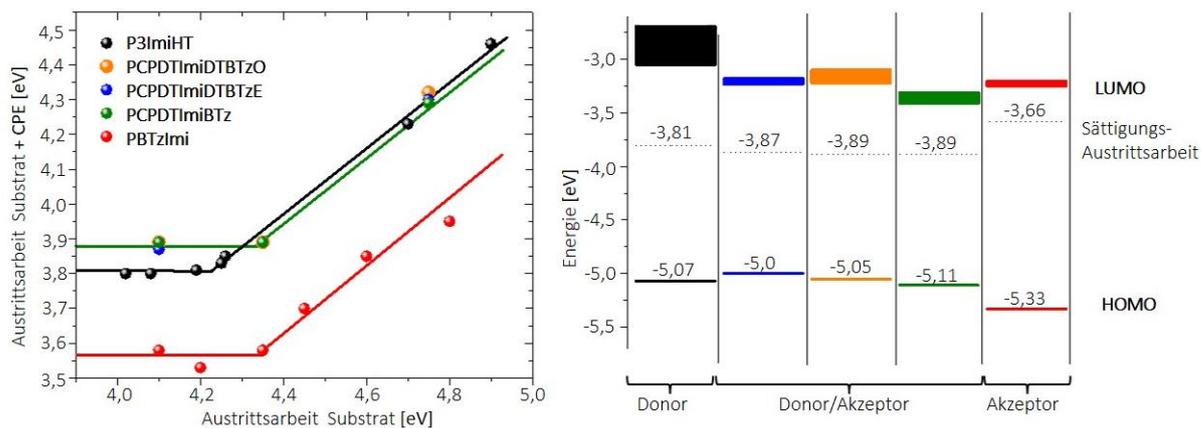


Abbildung 114 Austrittsarbeit nach Abscheiden der CPEs mit unterschiedlichem π -konjugiertem Polymerrückgrat in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des verwendeten Substrats (links) und Energieschema der verwendeten CPEs mit Lage von HOMO und LUMO sowie dem gemessenen Wert für die Sättigungs-Austrittsarbeit (rechts)

Dies wird dadurch bekräftigt, dass die Sättigungsniveaus sämtlicher kationischer Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte im Wesentlichen denen der kationischen Polythiophene entsprechen, was an der deutlich höheren Elektronendichte der Polymerkette liegen sollte. Interessanterweise ist dabei kein wesentlicher Unterschied zwischen sämtlichen CPDT-basierten, kationischen Imidazolium-Donor/Akzeptor-Polyelektrolyten erkennbar. Dementsprechend scheint es für die Modifikation von organisch/anorganischen Grenzflächen unerheblich zu sein, ob die Elektronendichte im Polymerrückgrat durch zusätzliche Thiophen-Einheiten erhöht wird. Zudem spielt die Verknüpfung der ionischen Seitengruppe keine Rolle, da keine Veränderung der Sättigungsniveaus bei unterschiedlichen Konnektivitäten (über Donor- oder Akzeptor-Baustein) auftritt. Demnach zeigen Donor/Akzeptor-Polyelektrolyte, die die Ladung am Donor- oder Akzeptor-Baustein tragen kein anderes Verhalten zu Copolymeren, die durchgehend ionische Gruppen an allen Bausteinen aufweisen. Interessanterweise weicht das Modifikationsverhalten des Fluoren-Polyelektrolyten **PF₁₂ImiDTBT** davon ab und ähnelt in etwa dem von Polybenzotriazol **PBTzImi**, was wahrscheinlich auf den schwächeren Donor-Charakter des Fluoren-Bausteins zurückgeführt werden kann.

Abschließend lässt sich festhalten, dass Monolagen von Polyelektrolyten jeglicher Art einen starken Einfluss auf die Austrittsarbeit von Substratoberflächen haben. Wesentliche Unterschiede treten bei elektronenreichen Polymeren jedoch nur bei zwitterionischen Polyelektrolyten auf, wogegen auch eine Reduktion der Dichte der Dipole keinen signifikanten Effekt verursacht. Im Gegensatz dazu zeigen die elektronenarmen Benzotriazol-basierten Polyelektrolyte ein abweichendes Verhalten, was diese zu besonders interessanten Kandidaten für weiterführende Untersuchungen macht. Zudem kann die Kombination von Benzotriazol-

Polymerrückgrat und zwitterionischer Seitengruppe (siehe Ausblick von Kapitel 3 *Polybenzotriazol-basierte Polyelektrolyte*) als sehrvielversprechend für die Modifikation der Austrittsarbeit von Grenzflächen angesehen werden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Materialien und Geräte

6.1.1 Verwendete Chemikalien

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel sowie absolutes THF, Toluol und DMF wurden von den Firmen ABCR GmbH, VWR, Sigma-Aldrich Co., TCI Deutschland GmbH, Grüssing GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG, Fisher Scientific und ChemSolute erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

6.1.2 Dünnschichtchromatographie

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

6.1.3 Präparative Säulenchromatographie

Für die manuelle säulenchromatographische Aufreinigung der Monomere wurde Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 63-200 μm) der Firma Merck sowie deaktiviertes Aluminiumoxid (10 % Wasseranteil) verwendet. Bei komplexeren Trennproblemen fand das Flash-Chromatographie-System der Firma Grace (Modell Reveleris-X2) unter Verwendung von vorgefertigten Säulen (Modell Resolv Silica Cartridge Silica 40 μm) seine Anwendung.

6.1.4 Trocknen von Lösungsmitteln

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

6.1.5 Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung der Molekulargewichte M_n und M_w erfolgte mit Hilfe einer analytischen GPC-Anlage der Firma PSS (Modell Agilent SECurity GPC System) unter Verwendung von THF oder Chloroform als Eluenten (Relativmethode, Polystyrol als Standard). Zur Detektion wurden ein Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) und ein RI-Detektor (G1362A) für THF als

Eluent und ein UV-Detektor (VWD G1329A ALS) und ein RI-Detektor (C1362A) für Chloroform als Eluent verwendet. Zur Trennung wurden zwei 8 x 300 mm GPC Säulen und eine 8 x 50 mm Vorsäule (Modell PSS SDV analytical linear M für THF und MZ Gel SDplus linear für Chloroform, Partikelgröße: 5 µm) eingesetzt. Die Hochtemperatur-GPC Analysen wurden am Max-Planck-Institut (MPI) für Polymerforschung in Mainz, sowie von der Firma PSS durchgeführt. Am MPI wurde das GPC-System Water Alliance 2000 mit einem RIDetektor verwendet. Als Säule wurde eine PLgel MIXED-B und als Vorsäule eine PLgel Guard eingesetzt. Die Firma PSS nutzte SDV 5 µm-Säulen. Als Eluent wurde 1,2,4-Trichlorbenzol bei einer Temperatur von 135°C verwendet. Die GPC-Analyse mit DMF als Eluent wurde am MPI durchgeführt, wobei eine SECcurity Pumpe der Firma PSS mit zwei Gram 1000 und einer Gram 30A-Säulen benutzt wurden. Die Temperatur betrug 60 °C bei einer Flussrate von 1,0 mL/min.

6.1.6 Massenspektrometrie

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

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

6.1.7 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 MHz bzw. Avance III 600 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker unter Verwendung deuterierter Lösungsmittel aufgenommen. Bei der Auswertung wird die chemische Verschiebung in ppm angegeben und die Kopplungskonstante J in Hz. Als Referenz dient das ^1H - bzw. ^{13}C -Signal des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels. Zur Zuordnung der Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: d (Dublett), t (Triplett), quart (Quartett), quint (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett), m (Multipllett).

6.1.8 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektren wurden an einem FluroMax-4 Spektrometer der Firma Horiba Scientific aufgenommen. Bei der Auswertung werden die Photolumineszenzmaxima mit λ_{\max} gekennzeichnet und die jeweils verwendete Anregungswellenlänge als λ_{exc} . Das absolute Maximum wird in kursiver Schrift angegeben und Schultern am zugehörigen Maximum werden in Klammern gesetzt.

6.1.9 UV/VIS-Spektroskopie

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

6.1.10 Abschätzung der optischen Bandlücke^{196,197}

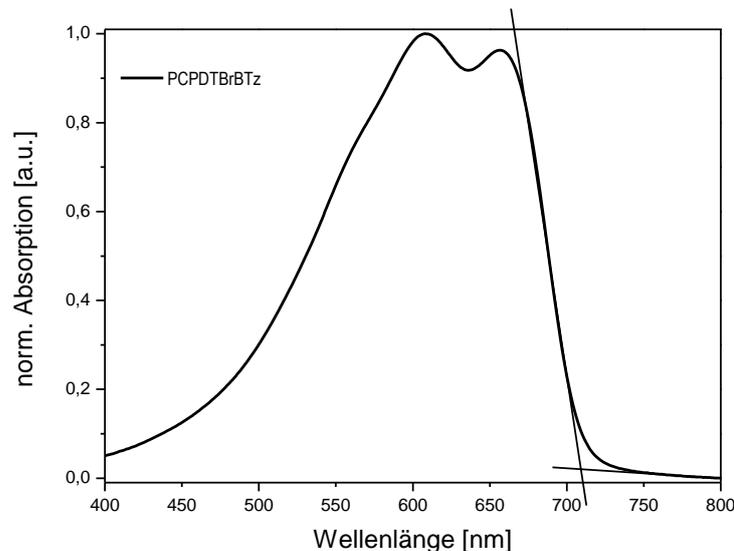


Abbildung 115 Darstellung zur Bestimmung der optischen Bandlücke aus dem Feststoffspektrum von **PCPDTBrBTz**

Die Vorgehensweise zur Abschätzung der optischen Bandlücke E_g^{opt} ist in Abbildung 112 dargestellt. Durch Anlegen einer Tangente an die rechte Flanke des langwelligsten Absorptionsmaximums wird aus dem Schnittpunkt mit der Wellenlängenchse bzw. der Verlängerung der Grundlinie die Wellenlänge λ_g der optischen Bandlücke bestimmt. Die Energie der Photonen ist im Allgemeinen durch die nachfolgende Gleichung beschrieben, wobei $h = 4,135667516 \cdot 10^{-15}$ eVs für das Planck'sche Wirkungsquantum und $c = 299792458$ m/s für die Lichtgeschwindigkeit stehen. Für die Berechnung der optischen

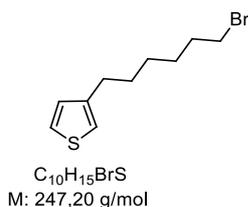
Bandlücke wird ein Korrekturfaktor von ca. 0,3 eV für die Excitonenbindungsenergie verwendet. Daraus ergibt für die Abschätzung der optischen Bandlücke folgende Gleichung:

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

6.2 Monomer-Synthesen

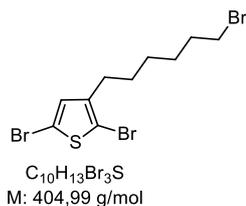
6.2.1 Thiophen-Monomere

6.2.1.1 3-(6-Bromhexyl)thiophen (49)



In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 30,0 g (184 mmol, 1,0 Äq.) 3-Bromthiophen in 270 mL trockenem Hexan gelöst und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 73,6 mL (184 mmol, 1,0 Äq.) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan langsam zugegeben. Nach 10-minütigem Rühren wurde das Gemisch mit 60 mL trockenem THF verdünnt und eine weitere Stunde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, woraufhin die Reaktionslösung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 84 mL (552 mmol, 3,0 Äq.) 1,6-Dibromhexan hinzugefügt wurden. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Gemisch in Diethylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Auf das Abdestillieren ($75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3,4 \times 10^{-2}$ mbar) des überschüssigen Dibromhexans folgte die Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase. Die Synthese lieferte 27,0 g (109 mmol, 59 %) farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 7,27 (dd, $J = 4,9; 2,9$ Hz, 1 H), 6,97-6,94 (m, 2 H), 3,43 (t, $J = 7,7$ Hz, 2 H), 2,67 (t, $J = 7,8$ Hz, 2 H), 1,96-1,86 (m, 2 H), 1,71-1,64 (m, 2 H), 1,57-1,46 (m, 2 H), 1,46-1,35 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 142,9; 128,2; 125,2; 119,9; 33,9; 32,7; 30,3; 30,1; 28,4; 28,0. **GC-MS**: t_r : 6,4 min; m/z : 248,0 (M^+).

6.2.1.2 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (23)



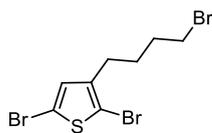
In einem 250 mL-Rundkolben wurden 6,66 g (26,9 mmol, 1,0 Äq.) 3-(6-Bromhexyl)thiophen (49) in 50 mL DMF gelöst und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 10,0 g (56,2 mmol, 2,1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 100 mL DMF unter Lichtausschluss portionsweise zugegeben und das resultierende Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegeben, mit DCM extrahiert, mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Hexan als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase wurden 9,51 g (23,5 mmol, 87 %) eines farblosen Öls erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$ 300 K) δ 6,80 (s, 1 H), 3,43 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 2,54 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 1,95-1,84 (m, 2 H), 1,66-1,54 (m, 2 H), 1,53-1,44 (m, 2 H), 1,43-1,34 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $CDCl_3$ 300 K) δ 142,6; 130,9; 110,5; 108,1; 33,8; 32,7; 29,3; 29,3; 28,2; 27,9. **GC-MS**: t_r : 8,1 min; m/z : 403,8 (M^+).

6.2.1.3 3-(4-Brombutyl)thiophen (48)



Die Synthese wurde analog zu Vorschrift 6.2.1.1 durchgeführt. Dazu wurden 15,0 g (92 mmol, 1,0 Äq.) 3-Bromthiophen in 150 mL Hexan gelöst und 36,8 mL (92 mmol, 1,0 Äq.) 2,5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan verwendet. Das Gemisch wurde mit 50 mL THF verdünnt und 43,6 mL (368,0 mmol, 4,0 Äq.) 1,4-Dibrombutan zugegeben. Die Synthese lieferte 10,1 g (46 mmol, 50 %) eines farblosen Öls. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 7,29-7,27 (m, 1 H), 6,99-6,96 (m, 2 H), 3,45 (t, $J = 6,7$ Hz, 2 H), 2,71 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 1,98-1,90 (m, 2 H), 1,86-1,78 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 142,1; 128,1; 125,4; 120,2; 33,5; 32,3; 29,3; 29,0. **GC-MS**: t_r : 5,3 min; m/z : 220,0 (M^+).

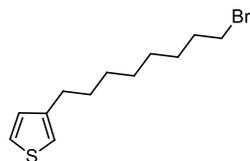
6.2.1.4 2,5-Dibrom-3-(4-brombutyl)thiophen (52)



$C_8H_9Br_3S$
M: 376,93 g/mol

Gemäß der Vorschrift **6.2.1.2** wurden 6,0 g (27,4 mmol, 1,0 Äq.) Brombutylthiophen **48** in 25 mL DMF und 12,18 g (68,4 mmol, 2,5 Äq.) NBS in 100 mL DMF verwendet. Insgesamt konnten 4,63 g (12,3 mmol, 45 %) Produkt als farbloses Öl isoliert werden. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 6,81 (s, 1 H), 3,45 (t, $J = 6,6$ Hz, 2 H), 2,58 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 1,98-1,83 (m, 2 H), 1,83-1,68 (m, 2 H). ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 141,9; 130,7; 110,7; 108,4; 33,2; 31,9; 28,5; 28,0. GC-MS: t_r : 7,4 min; m/z: 377,8 (M^+).

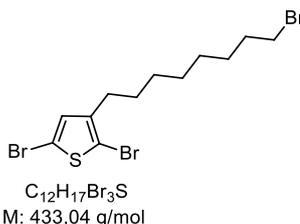
6.2.1.5 3-(8-Bromooctyl)thiophen (50)



$C_{12}H_{19}BrS$
M: 275,25 g/mol

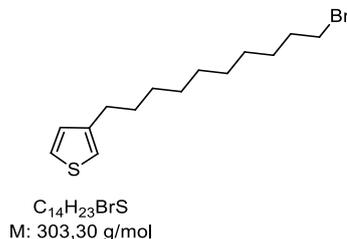
In Analogie zur Synthesevorschrift **6.2.1.1** wurden 10,0 g (61,3 mmol, 1,0 Äq.) 3-Bromthiophen, 90 mL trockenes Hexan, 38,3 mL (61,3 mmol, 1,0 Äq.) einer 1,6 M *n*-BuLi Lösung in Hexan, 15 mL THF und 11,3 mL (61,3 mmol, 1,0 Äq.) 1,8-Dibromoctan verwendet, was 5,10 g (18,5 mmol, 30 %) eines farblosen Öls lieferte. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 7,28-7,23 (m, 1 H), 6,99-6,92 (m, 2 H), 3,43 (t, $J = 6,9$ Hz, 2 H), 2,71-2,56 (m, 2 H), 1,95-1,83 (m, 2 H), 1,72-1,60 (m, 2 H), 1,53-1,29 (m, 8 H). ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 143,1; 128,3; 125,1; 119,8; 34,0; 32,8; 30,5; 30,2; 29,2; 29,2; 28,7; 28,1. GC-MS: t_r : 7,1 min; m/z: 276,1 (M^+).

6.2.1.6 2,5-Dibrom-3-(8-bromooctyl)thiophen (53)



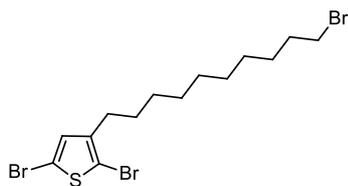
Die Synthese wurde analog zur Vorschrift **6.2.1.2** durchgeführt. Dazu wurden 6,40 g (23,3 mmol, 1,0 Äq.) Octylthiophen **50** in 50 mL DMF und 10,35 g (58,1 mmol, 2,5 Äq.) NBS in 100 mL DMF zur Reaktion gebracht. Die Synthese lieferte 8,05 g (18,6 mmol, 80 %) Produkt in Form eines farblosen Öls. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 6,80 (s, 1 H), 3,43 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 2,54 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 1,89 (quint, $J = 7,1$ Hz, 2 H), 1,62-1,52 (m, 2 H), 1,50-1,41 (m, 2 H), 1,34 (s, 6 H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 142,9; 131,0; 110,4; 108,0; 33,9; 32,8; 29,5; 29,4; 29,1; 28,9; 28,6; 28,1. **GC-MS**: t_r : 8,8 min, m/z : 431,9 (M^+).

6.2.1.7 3-(10-Bromdecyl)thiophen (51)



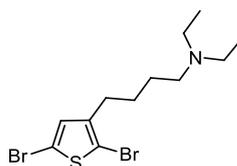
Gemäß der Synthesevorschrift **6.2.1.1** wurden 10,0 g (61,3 mmol, 1,0 Äq.) 3-Bromthiophen in 90 mL wasserfreiem Hexan, 28,0 mL (61,3 mmol, 1,0 Äq.) einer 2,8 molaren *n*-BuLi Lösung in Hexan, 15 mL THF und 36,0 mL (61,3 mmol, 1,0 Äq.) 1,10-Dibromdecan verwendet. Insgesamt konnten 8,0 g (26,4 mmol, 43 %) Produkt als farbloses Öl isoliert werden. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 7,27-7,25 (m, 1 H), 6,99-6,93 (m, 2 H), 3,44 (t, $J = 6,9$ Hz, 2 H), 2,65 (t, $J = 6,9$ Hz, 2 H), 1,94-1,84 (m, 2 H), 1,70-1,61 (m, 2 H), 1,50-1,42 (m, 2 H), 1,41-1,24 (m, 10 H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 143,2; 128,3; 125,0; 119,8; 34,0; 32,8; 30,5; 30,3; 29,4; 29,4; 29,4; 29,3; 28,7; 28,2. **GC-MS**: t_r : 7,8 min; m/z : 304,1 (M^+).

6.2.1.8 2,5-Dibrom-3-(10-bromdecyl)thiophen (54)



$C_{14}H_{21}Br_3S$
M: 461,09 g/mol

Analog zu Vorschrift **6.2.1.2** wurden 2,0 g (6,6 mmol, 1,0 Äq.) 3-(10-Bromdecyl)thiophen (**51**) in 20 mL DMF und 2,58 g (14,5 mmol, 2,2 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 30 mL DMF zur Reaktion gebracht, wobei 2,98 g (6,5 mmol, 98 %) Produkt als farbloses Öl erhalten wurden. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 6,80 (s, 1 H), 3,43 (t, $J = 6,9$ Hz, 2 H), 2,54 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 1,90 (quint, $J = 6,9$ Hz, 2 H), 1,67-1,51 (m, 2 H), 1,49-1,40 (m, 2 H), 1,32 (s, 10 H). ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 143,0; 131,0; 110,3; 107,9; 34,0; 32,8; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,3; 29,0; 28,7; 28,2. GC-MS: t_r : 9,8 min; m/z : 461,9 (M^+).

6.2.1.9 2,5-Dibrom-3-((4-*N,N*-diethylamino)butyl)thiophen (66)

$C_{12}H_{16}Br_2NS$
M: 369,16 g/mol

In einem Schlenkkolben wurden 4,0 g (10,6 mmol, 1,0 Äq.) Brombutylthiophen **52** und 10 mL (97 mmol, 9 Äq.) Diethylamin in einer Mischung aus 30 mL THF und 30 mL DMF gelöst und 48 h bei 60 °C gerührt, wobei der Hahn verschlossen wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Ether verdünnt, zweimal mit gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung und viermal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde zweimal mit halbkonzentrierter Salzsäure extrahiert und diese wässrige Phase anschließend mit Natriumcarbonat neutralisiert. Das dabei ausgefallene Öl wurde mit Ether extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Bei der Synthese fielen insgesamt 2,69 g (7,3 mmol, 69 %) Produkt in Form eines gelben Öls an. 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 6,81 (s, 1 H), 2,56 (s, $J = 7,6$ Hz, 2 H), 2,54 (q, $J = 7,2$ Hz, 4 H), 2,48-2,43 (m, 2 H), 1,62-1,54 (m, 2 H), 1,54-1,47 (m, 2 H), 1,04 (t, $J = 7,2$ Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 142,7; 130,9; 110,4; 108,1; 52,7; 46,9; 29,4; 27,6; 26,7; 11,7. **GC-MS**: t_r : 7,4 min; m/z : 370,9 (M^+).

6.2.1.10 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (72)



In einem Rundkolben wurden 4,50 g (26,7 mmol, 1,0 Äq.) 3-Hexylthiophen in 50 mL DMF gelöst und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise mit einer Lösung von 11,90 g (66,8 mmol, 2,5 Äq.) NBS in 100 mL DMF versetzt. Nach vollendeter Zugabe wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Zur Aufarbeitung wurde die wässrige Phase mit DCM extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Abschließend wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent und Kieselgel als stationäre Phase gereinigt, wonach 7,5 g (23 mmol, 86 %) eines farblosen Öls erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 6,80 (s, 1 H), 2,54 (t, $J = 7,6$ Hz, 2 H), 1,61-1,54 (m, 2 H), 1,40-1,28 (m, 6 H), 0,92 (t, $J = 7,0$ Hz, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 143,0; 131,0; 110,3; 107,9; 31,6; 29,5; 29,5; 28,8; 22,6; 14,0. **GC-MS**: t_r : 6,5 min; m/z : 325,9 (M^+).

6.2.1.11 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon (172, Theonin)



Es wurden 78,1 mL (892 mmol, 1,0 Äq.) Thiophen-3-carbaldehyd und 6,01 g (22,3 mmol, 0,025 Äq.) 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazol-3-iumchlorid in 250 mL Ethanol in einem 500 mL-Dreihalskolben unter Argonatmosphäre vorgelegt. Nach der Zugabe von 40,8 mL (294 mmol, 0,33 Äq.) Triethylamin wurde das Reaktionsgemisch für 3 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Gemisch auf etwa 1,5 L Eiswasser gegossen, der gelbliche Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde anschließend aus 300 mL Ethanol umkristallisiert, wonach 77,8 g (347 mmol, 78 %) Produkt

als gelber Feststoff erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,07–8,06 (m, 1 H), 7,53 (d, $J = 5,1$ Hz, 2 H), 7,34 (s, 2 H), 7,30 (dd, $J = 4,6; 3,2$ Hz, 2 H), 7,02 (d, $J = 5,0$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 192,4; 139,9; 137,9; 134,1; 127,2; 126,9; 126,5; 126,2; 124,1; 72,4. **GC-MS**: t_r : 7,3 min; m/z: 224,0 (M^+).

6.2.1.12 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (173, Thenil)



Es wurden 190,6 g (762 mmol, 2,2 Äq.) CuSO_4 (als Pentahydrat) in 100 mL warmen Wasser gelöst, dann 200 mL Pyridin dazugegeben und die Mischung auf 60 °C erwärmt. Nach Zugabe von 77,8 g (347 mmol, 1,0 Äq.) Theonin **172** wurde die Reaktionslösung 1 h bei 80 °C gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 800 mL 10 %ige wässrige HCl dazugegeben und die Lösung mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das noch heiße Öl wurde dann mit Isopropanol versetzt, wobei 68,0 g (306 mmol, 88 %) Produkt als gelbe Nadeln auskristallisierten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,36 (dd, $J = 2,9; 1,2$ Hz, 2 H), 7,70 (dd, $J = 5,1; 1,2$ Hz, 2 H), 7,39 (dd, $J = 5,1; 2,9$ Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 185,7; 137,5; 137,3; 127,5; 126,8. **GC-MS**: t_r : 7,2 min; m/z: 222,0 (M^+).

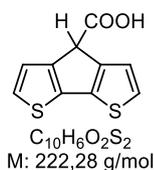
6.2.1.13 2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure (174)



In 340 mL eines 1:1 Gemisches aus Ethanol und Wasser wurden 58,3 g (1,039 mol, 3,4 Äq.) KOH gelöst. Bei Raumtemperatur wurden 68,0 g (306 mmol, 1,0 Äq.) Diketon **173** dazugegeben und das Gemisch für 15 min mit Hilfe eines vorgeheizten Ölbad auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und die Lösung mit konzentrierter wässriger HCl auf einen pH-Wert von 1 gebracht. Das Ethanol wurde im Vakuum entfernt und die verbliebene wässrige Phase mit Diethylether ausgeschüttelt. Die

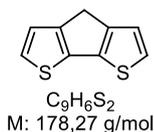
organische Phase wurde mit gesättigter wässriger Na_2CO_3 -Lösung extrahiert. Dann wurde die wässrige Phase vorsichtig mit 10 %iger wässriger HCl versetzt und der entstehende, weiße Feststoff abfiltriert, wieder in Diethylether aufgenommen, sorgfältig mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Rohprodukt (50 g) als graues Pulver isoliert und direkt für die nächste Stufe weiterverwendet.

6.2.1.14 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure (**175**)



In einem Dreihalskolben wurden 50 g (208 mmol, 1,0 Äq.) Hydroxycarbonsäure **174** in 300 mL Benzol gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 86 g (574 mmol, 2,8 Äq.) AlCl_3 im Argongegenstrom zugegeben, die Lösung langsam erhitzt und 30 min refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL Wasser und 300 mL 4 M wässriger HCl versetzt. Daraufhin wurde das Gemisch mit Diethylether extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand aus Diisopropylether umkristallisiert. Die Synthese lieferte 30,66 g (137,9 mmol, 66 %) eines grauen Pulvers. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6 , 300 K) δ 11,23 (s, 1 H), 7,40 (d, $J = 4,9$ Hz, 2 H), 7,28 (dd, $J = 0,8, 5,0$ Hz, 2 H), 4,78 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, Aceton- d_6 , 300 K) δ 170,7; 149,7; 139,7; 126,9; 125,3; 50,5. **GC-MS**: t_r : 6,3 min; m/z : 178,0 (CPDT^+).

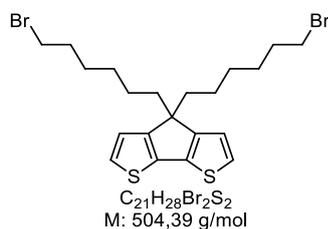
6.2.1.15 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT, **176**)



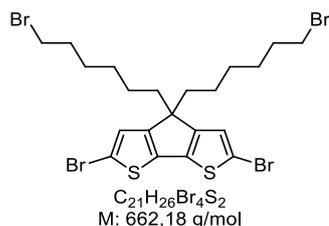
In einem Dreihalskolben wurden 10,0 g (45,0 mmol, 1,0 Äq.) CPDT-Carbonsäure **175** und 2,14 g (33,7 mmol, 0,75 Äq.) Kupfer-Pulver vorgelegt und der Kolben mehrfach evakuiert und mit Argonatmosphäre belüftet. Mit einer Spritze wurden 70 mL Chinolin zugegeben und das Reaktionsgemisch 45 min auf ca. 245 °C erhitzt. Danach wurde das Gemisch auf eine Mischung aus Eis und konzentrierter wässriger HCl gegossen und das Rohprodukt mit Diethylether

aufgenommen, woraufhin die organische Phase mit 10 %iger wässriger HCl und gesättigter wässriger Na₂CO₃-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Filtration durch Kieselgel gereinigt, wonach 5,96 g Produkt (33,4 mmol, 74 %) als gelblicher Feststoff erhalten wurden. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,23 (d, *J* = 4,9 Hz, 2 H), 7,14 (d, *J* = 4,9 Hz, 2 H), 3,58 (s, 2 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 149,6; 138,6; 124,4; 122,9; 31,8. **GC-MS**: *t_r*: 6,3 min; *m/z*: 178,0 (M⁺).

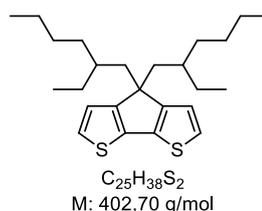
6.2.1.16 4,4'-Bis-(6-bromhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (177)



In einem Zweihalskolben wurden 3,0 g (16,8 mmol, 1,0 Äq.) **CPDT** und 1,24 g (3,2 mmol, 0,2 Äq.) Tetrabutylammoniumiodid unter Argonatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurden 75 mL 50 %ige wässrige NaOH-Lösung zugegeben, welche unmittelbar zuvor aus 60 g (1,5 mol) NaOH und 60 mL entgastem Wasser hergestellt wurde. Danach wurden 12,0 mL (83,5 mmol, 5,0 Äq.) 1,6-Dibromhexan zugegeben und die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren 3 h auf 75 °C erwärmt und abschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase gereinigt. Die Synthese lieferte 5,51 g (10,9 mmol, 65 %) eines gelben Öls. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,18 (d, *J* = 4,8 Hz, 2 H), 6,95 (d, *J* = 4,8 Hz, 2 H), 3,35 (t, *J* = 6,8 Hz, 4 H), 1,90-1,84 (m, 4 H), 1,75 (quint, *J* = 7,5 Hz, 4 H), 1,31 (quint, *J* = 7,4 Hz, 4 H), 1,17 (quint, *J* = 7,5 Hz, 4 H), 0,99-0,92 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 157,7; 136,6; 124,7; 121,5; 53,1; 37,7; 33,9; 32,7; 29,0; 27,9; 24,2. **GC-MS**: *t_r*: 5,1 min; *m/z*: 504,1 (M⁺).

6.2.1.17 2,6-Dibrom-4,4'-bis-(6-bromhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**78**)

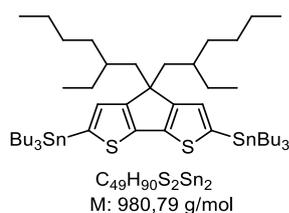
Es wurden 1,50 g (3,0 mmol, 1,0 Äq.) des CPDT-Derivats **177** in 50 mL DMF gelöst und unter Lichtausschluss 1,32 g (7,4 mmol, 2,5 Äq.) NBS zugegeben, wonach die Mischung 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser versetzt wurde. Danach wurde mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase gereinigt, wonach 1,85 g (2,8 mmol, 94 %) eines grünen Öls erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 6,95 (s, 2 H), 3,37 (t, $J = 6,8$ Hz, 4 H), 1,83-1,74 (m, 8 H), 1,33 (quint, $J = 7,5$ Hz, 4 H), 1,18 (quint, $J = 7,5$ Hz, 4 H), 0,93 (quint, $J = 7,8$ Hz, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 155,6; 136,5; 124,4; 111,4; 54,9; 37,5; 33,8; 32,7; 29,0; 27,9; 24,2. **GC-MS**: t_r : 9,4 min; m/z : 661,9 (M^+).

6.2.1.18 4,4'-Bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**178**)

Unter Argonatmosphäre wurden 90 mg (0,54 mmol, 4 mol%) Kaliumiodid, 3,09 g (55,0 mmol, 4,0 Äq.) Kaliumhydroxid und 2,45 g (13,7 mmol, 1,0 Äq.) **CPDT** in 75 mL trockenem DMSO gelöst. Nach Zugabe von 9,5 mL (53,4 mmol, 3,9 Äq.) 2-Ethylhexylbromid wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 20 mL Wasser und 150 mL gesättigte, wässrige NaCl-Lösung zugegeben. Auf eine Extraktion mit MTBE und Trocknen über Magnesiumsulfat folgte das destillative Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Abschließend wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase gereinigt, wodurch 4,79 g (11,9 mmol, 87 %) Produkt als gelbes Öl isoliert werden konnten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,

CDCl₃, 300 K) δ 7,14 (d, $J = 4,9$ Hz, 2 H), 6,95 (dt, $J = 4,9; 3,0$ Hz, 2 H), 1,90 (qdd, $J = 13,9; 5,2; 2,1$ Hz, 4 H), 1,08-0,98 (m, 6 H), 0,99-0,92 (m, 6 H), 0,92-0,86 (m, 6 H), 0,78 (td, $J = 7,1; 1,5$ Hz, 6 H), 0,62 (td, $J = 7,3; 2,0$ Hz, 6 H). ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 157,6; 136,8; 124,0; 122,3; 53,3; 43,3; 35,0; 34,1; 28,6; 27,3; 22,7; 14,0; 10,6.

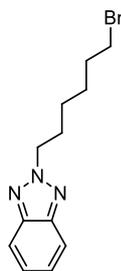
6.2.1.19 2,6-Bis(tributylstannyl)-4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]-dithiophen (79)



Unter Schutzgas wurden 1,8 mL (10,6 mmol, 2,132 Äq.) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 30 mL trockenem THF vorgelegt, wozu bei Raumtemperatur 6,6 mL (10,5 mmol, 2,114 Äq.) einer 1,6 M *n*-BuLi Lösung in Hexan langsam zugetropft wurden. Danach wurde bei -78 °C eine Lösung von 2,00 g (5,0 mmol, 1,0 Äq.) Ethylhexyl-CPDT **178** in 10 mL THF zugegeben und das resultierende Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurden 2,9 mL (10,6 mmol, 2,126 Äq.) Tributylzinnchlorid zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 2 M wässriger Ammoniumchlorid-Lösung abgebrochen, mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit desaktiviertem Aluminiumoxid (enthält 10 % Wasser zur Desaktivierung, Eluent: Hexan/CHCl₃ 9:1) gereinigt. Schließlich konnten 3,27 g (3,3 mmol, 67 %) eines gelben Öls isoliert werden. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 6,95-6,92 (m, 2 H), 1,99-1,84 (m, 4 H), 1,71-1,56 (m, 12 H), 1,44-1,34 (m, 12 H), 1,21-1,09 (m, 12 H), 1,12-1,01 (m, 4 H), 1,00-0,87 (m, 32 H), 0,83-0,76 (m, 6 H), 0,71-0,58 (m, 6 H). ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 159,6; 142,8; 135,1; 130,4; 52,1; 43,4; 35,0; 34,4; 29,0; 28,8; 27,4; 27,3; 22,8; 14,1; 13,6; 10,9; 10,7.

6.2.2 Benzotriazol-Monomere

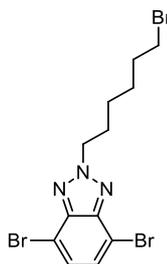
6.2.2.1 2-(6-Bromhexyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (179)



$C_{12}H_{16}BrN_3$
M: 282,18 g/mol

Unter Schutzgas wurden 10,0 g (84 mmol, 1,0 Äq.) Benzotriazol und 14,1 g (126 mmol, 1,5 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt und vorsichtig bei 0 °C 100 mL Methanol zugegeben. Anschließend wurden 20,0 mL (126 mmol, 1,5 Äq.) 1,6-Dibromhexan hinzugefügt und das resultierende Gemisch über Nacht refluxiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Gemisch säulenchromatographisch mit $CHCl_3$ als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase gereinigt. Die Synthese ergab 9,8 g (35 mmol, 41 %) Produkt als farbloses Öl. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 7,91-7,86 (m, 2 H), 7,44-7,37 (m, 2 H), 4,76 (t, $J = 7,1$ Hz, 2 H), 3,40 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 2,20 (quint, $J = 7,1$ Hz, 2 H), 1,90 (quint, $J = 6,9$ Hz, 2 H), 1,57-1,48 (m, 2 H), 1,48-1,36 (m, 2 H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 144,3; 126,2; 118,0; 58,5; 33,5; 32,4; 29,8; 27,6; 25,7. **GC-MS**: t_r : 7,8 min; m/z : 283,1 (M^+).

6.2.2.2 4,7-Dibrom-2-(6-bromohexyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (97)

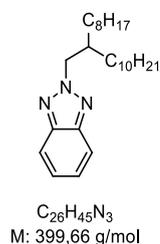


$C_{12}H_{14}Br_3N_3$
M: 439,97 g/mol

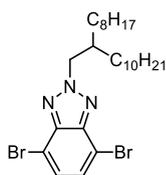
In einem Dreihalskolben wurden 5,0 g (18 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylbenzotriazol **179** mit einer Mischung aus 12 mL Wasser und 23 mL 48 %iger, wässriger Bromwasserstoffsäure versetzt und eine Stunde bei 100 °C gerührt. Daraufhin wurden 2,3 mL (44 mmol, 2,5 Äq.) Brom zugegeben und das Gemisch über Nacht bei 135 °C gerührt. Die Reaktionsmischung

wurde auf eine Natriumthiosulfat-Lösung gegeben und mit CHCl_3 extrahiert, woraufhin das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Chloroform als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase und anschließender Umkristallisation aus Hexan gereinigt wurde. Dabei wurden 3,40 g (7,7 mmol, 44 %) Produkt als weißer Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 7,47 (s, 2 H), 4,82 (t, $J = 7,3$ Hz, 2 H), 3,42 (t, $J = 6,7$ Hz, 2 H), 2,20 (quint, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 1,89 (quint, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 1,58-1,50 (m, 2 H), 1,48-1,36 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 143,8; 129,6; 110,0; 57,2; 33,4; 32,4; 29,9; 27,5; 25,7. **GC-MS**: t_r : 10,1 min; m/z: 438,9 (M^+).

6.2.2.3 2-(2-Octyldodecyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (180)

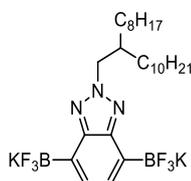


In einem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 7,6 g (64 mmol, 1,0 Äq.) Benzotriazol, 22,9 g (77 mmol, 1,2 Äq.) 2-Octyldodecanol und 20,1 g (77 mmol, 1,2 Äq.) Triphenylphosphin in 200 mL trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden 15,5 g (77 mmol, 1,2 Äq.) Diisopropylazodicarboxylat zugespritzt und das resultierende Gemisch zunächst 10 min bei derselben Temperatur und anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung in Wasser gegeben, mit Diethylether extrahiert und mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Chloroform als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase gereinigt. Bei der Synthese wurden 15,1 g (38 mmol, 57 %) Produkt als farbloses Öl erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 7,93-7,84 (m, 2 H), 7,43-7,35 (m, 2 H), 4,64 (d, $J = 7,1$ Hz, 2 H), 2,30 (sept, $J = 5,9$ Hz, 1 H), 1,40-1,19 (m, 32 H), 0,95-0,84 (m, 6 H). $^{13}\text{C-NMR}^*$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 144,2; 126,0; 118,0; 60,4; 39,2; 31,9; 31,9; 31,4; 29,8; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 26,2; 22,7; 22,6; 14,1. **GC-MS**: t_r : 11,7 min; m/z: 399,5 (M^+). *Es sind nicht alle Signale des Alkylrestes sichtbar.

6.2.2.4 4,7-Dibrom-2-(2-octyldodecyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (**128**)

$C_{26}H_{43}Br_2N_3$
M: 557,45 g/mol

Es wurden 12,8 g (32 mmol, 1,0 Äq.) Octyldodecylbenzotriazol **180** in 90 mL 6 M wässriger Bromwasserstoffsäure eine Stunde bei 100 °C gerührt. Nach der Zugabe von 6,0 mL (117 mmol, 3,6 Äq.) Brom wurde die Mischung über Nacht bei 135 °C gerührt und anschließend mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung versetzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus Hexan und $CHCl_3$ (9:1) und Kieselgel als stationäre Phase gereinigt, wonach 17,4 g (31 mmol, 98 %) Produkt als grün-braunes Öl erhalten wurden. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 7,46 (s, 2 H), 4,69 (d, $J = 7,3$ Hz, 2 H), 2,42-2,31 (m, 1 H), 1,41-1,22 (m, 32 H), 0,94-0,86 (m, 6 H). ^{13}C -NMR* (101 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 143,7; 129,4; 110,0; 61,2; 39,0; 31,9; 31,9; 31,2; 29,8; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 26,0; 22,7; 22,6; 14,1; 14,1. GC-MS: t_r : 19,5 min; m/z: 557,4 (M^+). *Es sind nicht alle Signale des Alkylrestes erkennbar.

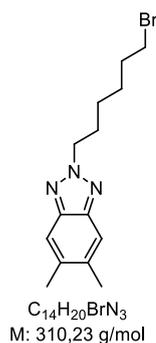
6.2.2.5 Dikalium[2-(2-octyldodecyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol]-4,7-bis(trifluoroborat) (**98**)

$C_{26}H_{43}B_2F_6K_2N_3$
M: 611,45 g/mol

Unter Schutzgas wurden zunächst 2,44 g (4,4 mmol, 1,0 Äq.) Dibrom(octyldodecyl)-benzotriazol **128** in 30 mL THF vorgelegt. Bei -78 °C wurden 12,8 mL (22 mmol, 5,0 Äq.) einer 1,7 M *tert*-Butyllithium Lösung in Pentan langsam zugetropft und das Gemisch 10 min bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend wurden 2,4 mL (12 mmol, 2,7 Äq.)

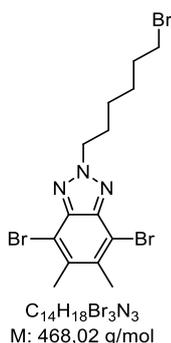
2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zugetropft und die Reaktionslösung 30 min weiter bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nachdem die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, folgte das Verdünnen mit Diethylether und das Waschen mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung, wonach die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit 70 mL Methanol verdünnt und mit 30 mL einer 3 M Lösung von KHF_2 versetzt. Nach 30-minütigem Rühren wurde der entstandene Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus einer Mischung aus Diethylether, Aceton und Wasser umkristallisiert. Die Synthese lieferte 0,75 g (1,2 mmol, 28 %) Produkt als weißen Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , 300 K) δ 7,08 (s, 2 H), 4,53-4,42 (m, 2 H), 2,24-2,13 (m, 1 H), 1,39-1,08 (m, 32 H), 0,91-0,78 (m, 6 H). **MS (APCI)**: m/z: 612,4 ($\text{M}+\text{H}^+$).

6.2.2.6 2-(6-Bromhexyl)-5,6-dimethyl-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (105)



In einem Dreihalskolben wurden 10,0 g (61 mmol, 1,0 Äq.) 5,6-Dimethylbenzotriazol und 13,6 g (121 mmol, 2,0 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 70 mL Methanol gelöst. Anschließend wurden 13,8 mL (91 mmol, 1,5 Äq.) 1,6-Dibromhexan zugegeben und das Gemisch über Nacht refluxiert. Danach wurde die Reaktionslösung mit Chloroform extrahiert, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Abschließend wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Chloroform als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase gereinigt, wonach 2,50 g (8,1 mmol, 13 %) eines farblosen Feststoffes erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 7,61 (s, 2 H), 4,70 (t, $J = 7,0$ Hz, 2 H), 3,43 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 2,42 (s, 6 H), 2,18-2,09 (m, 2 H), 1,93-1,87 (m, 2 H), 1,55-1,46 (m, 2 H), 1,46-1,34 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 143,7; 136,6; 116,5; 56,0; 33,5; 32,5; 29,8; 27,6; 25,7; 20,8. **GC-MS**: tr: 8,5 min; m/z: 311,2 (M^+).

6.2.2.7 4,7-Dibrom-2-(6-bromhexyl)-5,6-dimethyl-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (106)



In einem Dreihalskolben wurden 1,50 g (4,8 mmol, 1,0 Äq.) Dimethylalkylbenzotriazol **105** in 10 mL 30 %iger wässriger Bromwasserstoffsäure eine Stunde bei 100 °C gerührt. Danach folgte die Zugabe von 0,62 mL (12,1 mmol, 2,5 Äq.) Brom und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf 135 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung auf Natriumthiosulfat-Lösung gegeben und mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit gesättigter wässriger $Na_2S_2O_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Es konnten nach säulenchromatographischer Reinigung mit Chloroform als Eluent und Kieselgel als stationärer Phase 1,34 g (2,9 mmol, 59 %) Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 4,76 (t, $J = 7,3$ Hz, 2 H), 3,40 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 2,61 (s, 6 H), 2,17 (dt, $J = 14,9$; 7,4 Hz, 2 H), 1,88 (dd, $J = 14,3$; 7,3 Hz, 2 H), 1,58-1,48 (m, 2 H), 1,41 (ddd, $J = 15,8$; 7,2; 3,2 Hz, 2 H). ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 142,8; 136,4; 110,6; 56,8; 33,5; 32,4; 29,9; 27,5; 25,7; 20,8. GC-MS: t_r : 11,6 min; m/z : 469,0 (M^+).

6.2.3 Donor- und Akzeptor-Monomere

6.2.3.1 4,7-Dibrombenzo[c][2,1,3]thiadiazol (127)



In einem Dreihalskolben wurden 26,9 g (197 mmol, 1,0 Äq.) Benzo[c][2,1,3]thiadiazol in 500 mL 45 %iger, wässriger Bromwasserstoffsäure vorgelegt und bei 0 °C 30,0 mL (591 mmol, 3,0 Äq.) Brom zugegeben. Daraufhin wurde das Gemisch 3 h refluxiert und anschließend auf Eis gegossen. Danach wurde das überschüssige Brom durch Zugabe von Natriumthiosulfat-Lösung reduziert, das Rohprodukt abgesaugt und mehrfach mit Wasser

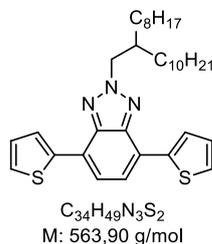
gewaschen. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus Ethanol wurden 33,9 g (116 mmol, 65 %) Produkt in Form gelber Nadeln erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 7,74 (s, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 153,0; 132,3; 113,9. **GC-MS**: t_r : 6,9 min; m/z: 293,8 (M^+).

6.2.3.2 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol (146)



Eine Mischung aus 4,00 g (13,61 mmol, 1,0 Äq.) 4,7-Dibrombenzothiadiazol **127**, 7,60 g (29,9 mmol 2,2 Äq.) Bis(pinakolato)diboron, 498 mg (0,68 mmol, 5 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ und 5,61 g (57,1 mmol, 4,2 Äq.) Kaliumacetat in 80 mL trockenem Dioxan wurde bei 90 °C 16 h unter Argonatmosphäre gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Eluent: Hexan:Ethylacetat 8:2, stationäre Phase: Kieselgel) gereinigt und das gewonnene Produkt aus Ethanol umkristallisiert. Die Synthese ergab 2,61 g (6,7 mmol, 33 %) Produkt als orange-gelben Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,15 (s, 2 H), 1,47 (s, 24 H). $^{13}\text{C-NMR}^*$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 157,0; 137,7; 84,4; 24,9. **GC-MS**: t_r : 9,9 min; m/z: 388,1 (M^+). *Das Signal der den Boratomen benachbarten Kohlenstoffatome ist nicht sichtbar.

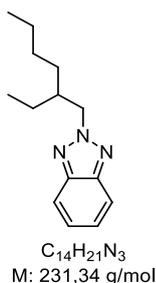
6.2.3.3 2-(2-Octyldodecyl)-4,7-di(thiophen-2-yl)-2H-benzo[*d*][1,2,3]triazol (131)



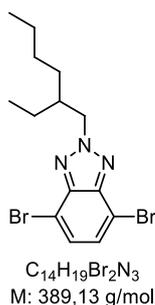
Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 2,47 g (4,4 mmol, 1,0 Äq.) Octyldodecylbenzotriazol **128**, 3,64 g (9,8 mmol, 2,2 Äq.) 2-(Tributylstannyl)thiophen und 256 mg (0,22 mmol, 5 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 20 mL Toluol 24 h refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Chloroform verdünnt und mit 2 M Salzsäure und gesättigter

wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Hexan/CHCl₃ 8:2, stationäre Phase: Kieselgel). Die Synthese lieferte 1,86 g (3,3 mmol, 74 %) Produkt in Form eines grünen Feststoffs. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,13 (dd, *J* = 3,6; 1,1 Hz, 2 H), 7,66 (s, 2 H), 7,40 (dd, *J* = 5,1; 1,1 Hz, 2 H), 7,21 (dd, *J* = 5,1; 3,6 Hz, 2 H), 4,78 (d, *J* = 6,6 Hz, 2 H), 2,36 (sept, *J* = 6,3 Hz, 1 H), 1,48-1,36 (m, 8 H), 1,35-1,21 (m, 24 H), 0,94-0,88 (m, 6 H). **¹³C-NMR*** (151 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 142,0; 140,1; 128,0; 126,9; 125,5; 123,6; 122,6; 60,0; 39,1; 31,9; 31,9; 31,5; 29,9; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 26,3; 22,7; 22,7; 14,1. **MS (APCI):** m/z: 564,3 (M+H⁺). *Nicht alle Signale des Alkylrestes sind sichtbar.

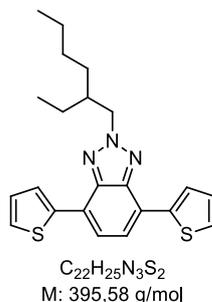
6.2.3.4 2-(2-Ethylhexyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (181)



Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift **6.2.2.3**. Dazu wurden 7,6 g (64 mmol, 1,0 Äq.) Benzotriazol, 12,0 mL (77 mmol, 1,2 Äq.) 2-Ethylhexanol, 20,1 g (77 mmol, 1,2 Äq.) Triphenylphosphin und 15,5 g (77 mmol, 1,2 Äq.) Diisopropylazodicarboxylat verwendet. Die Synthese lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung mit Chloroform als Eluent und Kieselgel als stationäre Phase 6,43 g (27,8 mmol, 43 %) Produkt als farbloses Öl. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,92-7,87 (m, 2 H), 7,42-7,37 (m, 2 H), 4,66 (d, *J* = 7,1 Hz, 2 H), 2,31-2,22 (m, 1 H), 1,45-1,26 (m, 8 H), 0,95 (t, *J* = 7,5 Hz, 3 H), 0,89 (t, *J* = 7,1 Hz, 3 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 144,3; 126,1; 118,0; 60,0; 40,5; 30,5; 28,5; 23,9; 22,8; 13,9; 10,5. **GC-MS:** t_r: 6,7 min; m/z: 231,2 (M⁺).

6.2.3.5 4,7-Dibrom-2-(2-ethylhexyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (129)

Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift **6.2.2.4** durchgeführt, wozu 6,0 g (26 mmol, 1,0 Äq.) Ethylhexylbenzotriazol **181** in 75 mL 30 %iger wässriger Bromwasserstoffsäure mit 3,3 mL (65 mmol, 2,5 Äq.) Brom versetzt wurden. Durch Reinigung mittels Säulenchromatographie (Eluent: Hexan/ $CHCl_3$ 9:1, stationäre Phase: Kieselgel) konnten 4,25 g (10,9 mmol, 42 %) eines farblosen Öls erhalten werden. 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 7,46 (s, 2 H), 4,71 (d, $J = 7,3$ Hz, 2 H), 2,38-2,29 (m, 1 H), 1,45-1,35 (m, 4 H), 1,35-1,26 (m, 4 H), 0,95 (t, $J = 7,5$ Hz, 3 H), 0,90 (t, $J = 7,1$ Hz, 3 H). ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 143,7; 129,5; 110,0; 60,8; 40,3; 30,3; 28,3; 23,8; 22,8; 13,9; 10,4. GC-MS: t_r : 8,5 min; m/z : 389,0 (M^+).

6.2.3.6 2-(2-Ethylhexyl)-4,7-di(thiophen-2-yl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (132)

Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift **6.2.3.3**. Dazu wurden 3,3 g (8,5 mmol, 1,0 Äq.) Alkylbenzotriazol **129**, 5,93 mL (18,6 mmol, 2,2 Äq.) Tributylstannylthiophen und 294 mg (0,25 mmol, 3,5 mol%) $Pd(PPh_3)_4$ verwendet. Nach chromatographischer Reinigung (Eluent: Hexan/ $CHCl_3$ 8:2, stationäre Phase: Kieselgel) wurden 2,41 g (6,1 mmol, 72 %) Produkt in Form gelblich-goldener Nadeln erhalten. 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 8,13 (d, $J = 3,6$ Hz, 2 H), 7,66 (s, 2 H), 7,41 (d, $J = 5,1$ Hz, 2 H), 7,22 (dd, $J = 5,0; 3,7$ Hz, 2 H), 4,79 (d, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 2,32 (sept, $J = 6,4$ Hz, 1 H), 1,49-1,31 (m, 8 H), 1,03 (t, $J = 7,5$ Hz, 3 H), 0,93 (t, $J = 7,3$ Hz, 3 H). ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 142,0; 140,0; 128,1; 126,9;

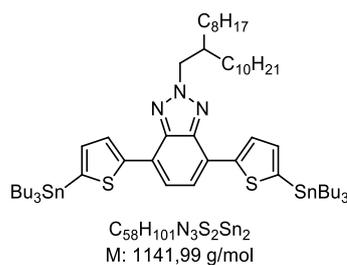
125,5; 123,6; 122,7; 59,8; 40,5; 30,6; 28,5; 24,0; 22,9; 14,0; 10,6. **MS (APCI):** m/z: 396,2 (M+H⁺).

6.2.3.7 4,7-Bis(thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol (130)



Die Synthese wurde analog zu Vorschrift **6.2.3.3** durchgeführt, wobei 5,0 g (17,0 mmol, 1,0 Äq.) Dibrombenzothiadiazol **127**, 11,0 mL (35 mmol, 2,05 Äq.) Tributylstannylthiophen und 293 mg (0,25 mmol, 1,5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 75 mL Toluol erhitzt wurden. Daran anschließend wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: Hexan/CHCl₃ 9:1 auf 6:4, stationäre Phase: Kieselgel), wonach 3,05 g (10,2 mmol, 60 %) Produkt in Form eines rot-orangen Feststoffes erhalten wurden. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,15 (dd, *J* = 3,7; 1,1 Hz, 2 H), 7,90 (s, 2 H), 7,49 (dd, *J* = 5,1; 1,1 Hz, 2 H), 7,24 (dd, *J* = 5,1; 3,7 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 152,7; 139,4; 128,0; 127,5; 126,8; 126,0; 125,8.

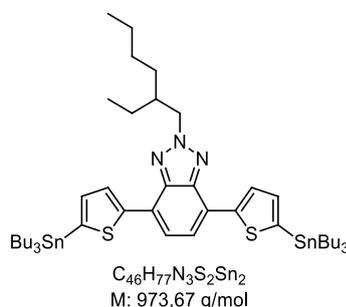
6.2.3.8 2-(2-Octyldodecyl)-4,7-bis(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (134)



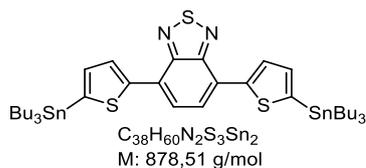
Die Synthese wurde analog zu Vorschrift **6.2.1.19** durchgeführt. Dazu wurden 0,64 mL (3,78 mmol, 2,132 Äq.) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 15 mL trockenem THF, 2,34 mL (3,75 mmol, 2,114 Äq.) einer 1,6 M *n*-BuLi Lösung in Hexan, 1,00 g (1,77 mmol, 1,0 Äq.) Bisthierylbenzotriazol **131** in 7 mL THF und 1,02 mL (3,77 mmol, 2,126 Äq.) Tributylzinnchlorid verwendet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit desaktiviertem Aluminiumoxid als stationärer Phase (enthält 10 % Wasser zur Desaktivierung, Laufmittel: Hexan/CHCl₃ 9:1) gereinigt. Schließlich wurden

1,31 g (1,2 mmol, 65 %) Produkt als grünes Öl erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,26 (d, $J = 3,4$ Hz, 2 H), 7,66 (s, 2 H), 7,26 (d, $J = 3,4$ Hz, 2 H), 4,76 (d, $J = 6,6$ Hz, 2 H), 2,39-2,30 (m, 1 H), 1,70-1,59 (m, 12 H), 1,48-1,36 (m, 12 H), 1,36-1,22 (m, 32 H), 1,23-1,14 (m, 12 H), 1,00-0,86 (m, 24 H). $^{13}\text{C-NMR}^*$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 145,7; 141,9; 137,6; 136,6; 128,1; 123,4; 122,8; 60,0; 39,08; 31,9; 31,9; 31,5; 29,9; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 29,9; 27,3; 26,3; 22,7; 22,7; 14,1; 13,7; 10,9. **MS (APCI)**: m/z : 1142,6 ($\text{M}+\text{H}^+$). *Es sind nicht alle Signale des Alkylrestes zu finden.

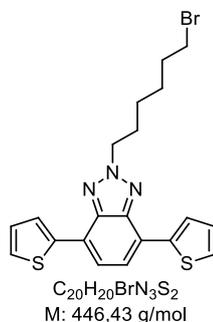
6.2.3.9 2-(2-Ethylhexyl)-4,7-bis(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)-2H-benzo[*d*][1,2,3]-triazol (135)



In Analogie zur Vorschrift **6.2.1.19** wurden 0,91 mL (5,39 mmol, 2,132 Äq.) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (in 22 mL THF gelöst), 3,80 mL (5,34 mmol, 2,114 Äq.) 1,4 M *n*-BuLi in Hexan, 1,00 g (2,53 mmol, 1,0 Äq.) Bisthienylbenzotriazol **132** (in 7 mL THF gelöst) und 1,46 mL (5,37 mmol, 2,126 Äq.) Tributylzinnchlorid verwendet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (stationäre Phase: Aluminiumoxid, mit 10 % Wasser desaktiviert, Eluent: Hexan/ CHCl_3 9:1) wurden 1,40 g (1,4 mmol, 57 %) eines grünen Öls erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,25 (d, $J = 3,4$ Hz, 2 H), 7,66 (s, 2 H), 7,27 (d, $J = 3,4$ Hz, 2 H), 4,77 (d, $J = 6,7$ Hz, 2 H), 2,41-2,24 (m, 1 H), 1,73-1,59 (m, 12 H), 1,50-1,34 (m, 20 H), 1,23-1,15 (m, 12 H), 1,02 (t, $J = 7,4$ Hz, 3 H), 0,99-0,90 (m, 21 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 145,7; 141,9; 137,7; 136,6; 128,0; 123,4; 122,8; 59,6; 40,4; 30,7; 29,0; 28,6; 27,3; 24,0; 22,9; 14,1; 13,7; 10,9; 10,6. **MS (APCI)**: m/z : 974,4 ($\text{M}+\text{H}^+$).

6.2.3.10 4,7-Bis(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol (133)

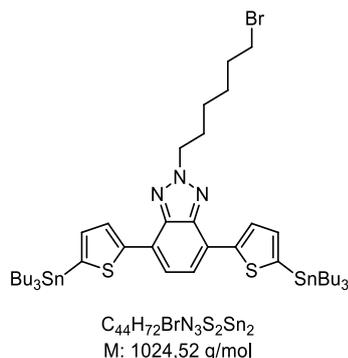
Gemäß der Synthesevorschrift **6.2.1.19** wurden 1,40 g (4,7 mmol, 1,0 Äq.) Bisthienylbenzothiadiazol **130** in 10 mL THF, 1,7 mL (9,94 mmol, 2,3 Äq.) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 30 mL THF, 6,2 mL (9,85 mmol, 2,1 Äq.) einer 1,6 M *n*-BuLi Lösung in Hexan und 2,7 mL (9,91 mmol, 2,3 Äq.) Tributylzinnchlorid zur Reaktion gebracht. Nach anschließender Säulenchromatographie mit desaktiviertem Aluminiumoxid als stationärer Phase (enthält 10 % Wasser, Eluent: Hexan) wurden 2,64 g (3,0 mmol, 64 %) Produkt in Form eines roten Öls erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,28 (d, $J = 3,4$ Hz, 2 H), 7,91 (s, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 7,31 (d, $J = 3,5$ Hz, 2 H), 1,69-1,62 (m, 12 H), 1,45-1,37 (m, 12 H), 1,20 (m, 12 H), 0,96 (t, $J = 7,3$ Hz, 18 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 152,7; 145,1; 139,4; 136,5; 128,6; 125,9; 125,8; 29,0; 27,3; 13,7; 10,9.

6.2.3.11 2-(6-Bromhexyl)-4,7-di(thiophen-2-yl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol (139)

Analog zur Vorschrift **6.2.3.3** wurden 1,93 g (4,4 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylbenzotriazol **97**, 3,07 mL (9,7 mmol, 2,2 Äq.) Tributylstannylthiophen und 152 mg (0,13 mmol, 3 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 20 mL Toluol über Nacht refluxiert. Nach anschließender Reinigung mittels Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$, 1:1) konnten 1,76 g (3,9 mmol, 90 %) eines grünlich-gelben, wachartigen Produktes isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,12 (dd, $J = 3,6; 1,1$ Hz, 2 H), 7,67 (s, 2 H), 7,41 (dd, $J = 5,1; 1,1$ Hz, 2 H), 7,22 (dd, $J = 5,1; 3,7$ Hz, 2 H), 4,86 (t, $J = 7,1$ Hz, 2 H), 3,43 (t, $J = 6,7$ Hz, 2 H), 2,26 (quint, $J = 7,2$ Hz, 2 H), 1,95-1,87 (m, 2 H), 1,64-1,56 (m, 2 H), 1,54-1,44 (m, 2 H). $^{13}\text{C-}$

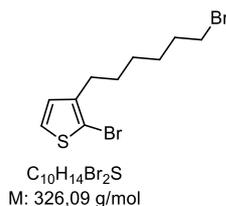
NMR (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 142,1; 139,9; 128,1; 126,9; 125,6; 123,6; 122,8; 56,6; 33,6; 32,5; 29,8; 27,6; 25,8. **MS (APCI)**: m/z : 446,0 (M^+).

6.2.3.12 2-(6-Bromhexyl)-4,7-bis(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)-2H-benzo[d][1,2,3]-triazol (140)



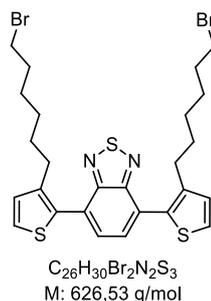
Die Synthese wurde analog zur Vorschrift **6.2.1.19** durchgeführt. Dazu wurden 600 mg (1,34 mmol, 1,0 Äq.) Thienyl-Benzotriazol **139** in 6 mL THF, 0,49 mL (2,87 mmol, 2,3 Äq.) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 12 mL THF, 1,78 mL (2,84 mmol, 2,1 Äq.) *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan) und 0,78 mL (2,86 mmol, 2,3 Äq.) Tributylzinnchlorid verwendet. Nach Säulenchromatographie mit desaktiviertem Aluminiumoxid als stationäre Phase (enthält 10 % Wasser, Eleuent: Hexan/ CHCl_3 8:2) konnten 270 mg (0,26 mmol, 20 %) Produkt in Form eines grünlichen Öls erhalten werden. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,25 (d, $J = 3,4$ Hz, 2 H), 7,67 (s, 2 H), 7,28 (d, $J = 3,4$ Hz, 2 H), 4,85 (d, $J = 7,1$ Hz, 2 H), 3,43 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 2,30-2,22 (m, 2 H), 1,95-1,87 (m, 2 H), 1,69-1,60 (m, 14 H), 1,55-1,48 (m, 2 H), 1,45-1,36 (m, 12 H), 1,22-1,16 (m, 12 H), 0,95 (t, $J = 7,3$ Hz, 18 H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 142,1; 136,6; 135,2; 128,1; 123,7; 123,2; 123,0; 50,1; 36,9; 33,6; 29,8; 29,0; 27,8; 27,6; 27,3; 13,7; 10,9. **MS (APCI)**: m/z : 1024,2 (M^+).

6.2.3.13 2-Brom-3-(6-bromhexyl)thiophen (145)

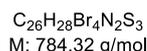
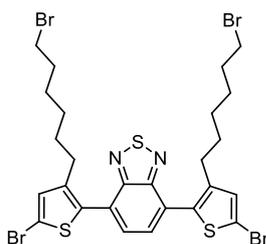


Es wurden 7,5 g (31 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylthiophen **49** in 50 mL DMF gelöst und nach dem Abkühlen auf -20 °C eine Suspension von 5,7 g (32 mmol, 1,05 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 150 mL DMF unter Lichtausschluss langsam zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zunächst 30 min bei -20 °C und dann 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wonach die Lösung auf Eis gegeben, mit DCM extrahiert, anschließend mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet wurde. Abschließend wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Laufmittel und Kieselgel als stationärer Phase gereinigt, wonach 7,1 g (22 mmol, 72 %) farbloses Öl erhalten wurden. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,21 (d, *J* = 5,6 Hz, 1 H), 6,81 (d, *J* = 5,6 Hz, 1 H), 3,43 (t, *J* = 6,8 Hz, 2 H), 2,61 (t, *J* = 7,5 Hz, 2 H), 1,94-1,85 (m, 2 H), 1,68-1,58 (m, 2 H), 1,53-1,47 (m, 2 H), 1,43-1,35 (m, 2 H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 141,6; 128,2; 125,3; 109,0; 33,8; 32,7; 29,5; 29,2; 28,2; 27,9. GC-MS: t_r: 7,3 min; m/z: 325,9 (M⁺).

6.2.3.14 4,7-Bis(3-(6-bromhexyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol (147)

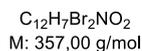
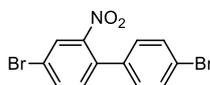


Unter Schutzgas wurden 2,65 g (8,1 mmol, 2,1 Äq.) 2-Brom-3-(6-bromohexyl)thiophen (**145**), 1,50 g (3,9 mmol, 1,0 Äq.) Benzothiadiazol-Boronsäureester **141**, 4,27 g (30,9 mmol, 8,0 Äq.) Kaliumcarbonat, 225 mg (0,20 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ und 10 Tropfen Aliquat 336 in 75 mL Toluol und 22,5 mL Wasser 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Chloroform verdünnt, mit 2 M Salzsäure und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (stationäre Phase Kieselgel, Eluent: Hexan auf Hexan/EtOAc 1:1) gereinigt. Die Synthese lieferte 2,00 g (3,2 mmol, 83 %) Produkt als orangenes Öl. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,68 (s, 2 H), 7,47 (d, *J* = 5,2 Hz, 2 H), 7,13 (d, *J* = 5,2 Hz, 2 H), 3,36 (t, *J* = 6,8 Hz, 4 H), 2,71 (t, *J* = 7,7 Hz, 4 H), 1,82 (quint, *J* = 6,8 Hz, 4 H), 1,66 (quint, *J* = 7,7 Hz, 4 H), 1,44-1,35 (m, 4 H), 1,34-1,24 (m, 4 H). ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 154,3; 141,3; 132,3; 129,9; 129,1; 127,5; 126,0; 33,8; 32,6; 30,4; 29,2; 28,5; 27,9. MS (APCI): m/z: 627,0 (M+H⁺).

6.2.3.15 4,7-Bis(5-brom-3-(6-bromhexyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol (148)

In einem Rundkolben wurden 1,0 g (1,6 mmol, 1,0 Äq.) Bisbromhexylthiophen-Benzothiadiazol **147** in 20 mL DMF gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurde eine Suspension von 0,71 g (4,0 mmol, 2,5 Äq.) NBS in 40 mL DMF unter Lichtausschluss portionsweise zugegeben und das Gemisch 30 min bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionslösung auf Eis gegeben und mit DCM extrahiert, wonach die organische Phase mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/EtOAc 8:2) gereinigt, wonach 1,02 g (1,3 mmol, 81 %) Produkt als oranges Öl erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 300 K) δ 7,63 (s, 2 H), 7,08 (s, 2 H), 3,36 (t, $J = 6,7$ Hz, 4H), 2,66 (t, $J = 7,7$ Hz, 4 H), 1,82 (quint, $J = 6,8$ Hz, 4 H), 1,68 (quint, $J = 7,7$ Hz, 4 H), 1,47-1,35 (m, 4 H), 1,34-1,27 (m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 153,9; 142,0; 133,7; 131,9; 129,7; 126,6; 113,3; 33,7; 32,5; 30,2; 29,3; 28,4; 27,8. **MS (APCI):** m/z : 784,8 ($\text{M}+\text{H}^+$).

6.2.3.16 4,4'-Dibrom-2-nitro-1,1'-biphenyl (182)



Es wurden 20,0 g (64 mmol, 1,0 Äq.) 4,4'-Dibrom-1,1'-biphenyl in 300 mL Essigsäure vorgelegt und langsam mit 100 mL 90 %iger Salpetersäure versetzt. Das Gemisch wurde 30 min auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend nach dem Abkühlen in 1 L Wasser gegeben. Der gelbe Feststoff wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert, wobei 20,2 g (57 mmol, 88 %) Produkt als gelber Feststoff erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,05 (d, $J = 2,0$ Hz, 1 H), 7,78 (dd, $J = 8,2$; 2,0 Hz, 1 H), 7,61-7,56 (m, 2 H), 7,31 (d,

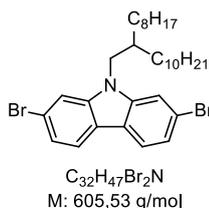
$J = 8,2$ Hz, 1 H), 7,21-7,16 (m, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 149,2; 135,5; 135,3; 134,1; 133,0; 132,0; 129,4; 127,3; 123,1; 121,8. **GC-MS**: t_r : 8,5 min; m/z : 356,9 (M^+).

6.2.3.17 2,7-Dibrom-9H-carbazol (183)



Unter Argonatmosphäre wurden 10,1 g (28 mmol, 1,0 Äq.) Nitrobiphenyl **182** und 36,0 mL (210 mmol, 7,4 Äq.) Triethylphosphit 18 h bei 160 °C gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Triethylphosphit im Vakuum abdestilliert und der Destillationssumpf säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationärer Phase (Eluent: Hexan/EtOAc 9:1) gereinigt. Das beim Einengen des Eluats ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, was insgesamt 5,8 g (18 mmol, 64 %) Produkt in Form beiger Kristalle lieferte. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,07 (s, 1 H), 7,90 (d, $J = 8,3$ Hz, 2 H), 7,60 (d, $J = 1,6$ Hz, 2 H), 7,38 (dd, $J = 8,3$; 1,7 Hz, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 140,3; 123,3; 121,8; 121,5; 119,8; 113,8. **GC-MS**: t_r : 9,9 min; m/z : 324,7 (M^+).

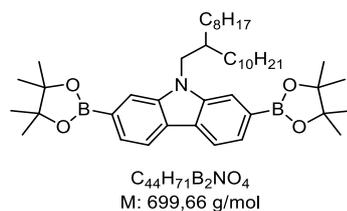
6.2.3.18 2,7-Dibrom-9-(2-octyldodecyl)-9H-carbazol (184)



Unter Argonatmosphäre wurden 3,0 g (9,2 mmol, 1,0 Äq.) 2,7-Dibromcarbazol (**183**), 3,60 g (13,9 mmol, 1,5 Äq.) PPh_3 und 4,10 g (13,9 mmol, 1,5 Äq.) 2-Octyldodecanol in 29 mL trockenem THF gelöst. Bei 0 °C wurden 2,9 mL (13,9 mmol, 1,5 Äq.) Diisopropylazodicarboxylat zugegeben und das Gemisch zunächst 10 min bei 0 °C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen, mit Diethylether extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Kieselgel als stationärer Phase (Eluent: Hexan/EtOAc 95:5) gereinigt. Die Synthese lieferte 2,55 g (4,2 mmol, 46 %) Produkt als farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$

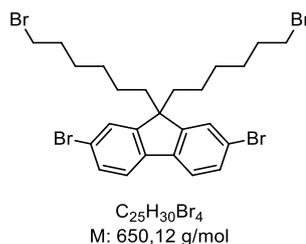
(400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 7,91 (d, $J = 8,3$ Hz, 2 H), 7,52 (d, $J = 1,5$ Hz, 2 H), 7,36 (dd, $J = 8,3$; 1,6 Hz, 2 H), 4,08 (d, $J = 7,6$ Hz, 2 H), 2,16-2,05 (m, 1 H), 1,44-1,18 (m, 32 H), 0,96-0,85 (m, 6 H). $^{13}\text{C-NMR}^*$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 141,9; 122,5; 121,4; 121,3; 119,7; 112,3; 47,9; 37,6; 31,9; 31,9; 31,7; 29,9; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 26,4; 22,7; 22,6; 14,1; 14,1. **MS (APCI)**: m/z : 605,2 (M^+). *Es sind nicht alle Signale des Alkylrestes erkennbar.

6.2.3.19 9-(2-Octyldodecyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazol (152)



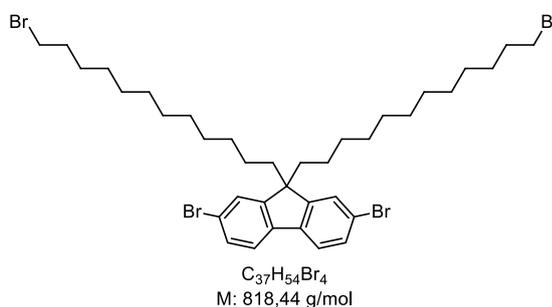
Unter Schutzgas wurden 2,0 g (3,3 mmol, 1,0 Äq.) Octyldodecylcarbazol **184** in 33 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurden 3,2 mL (6,8 mmol, 2,1 Äq.) einer 2,1 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Anschließend wurden 1,5 mL (7,3 mmol, 2,2 Äq.) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan schnell zugespritzt und die resultierende Lösung zunächst eine Stunde bei -78 °C, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch auf Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert, woraufhin die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das verbliebene Rohprodukt durch Säulenchromatographie mit Kieselgel als stationäre Phase (Eluent: Hexan auf Hexan/EtOAc 85:15) gereinigt wurde. Schließlich konnten 470 mg (0,67 mmol, 21 %) Produkt in Form eines farblosen, hochviskosen Öls erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,13 (d, $J = 7,8$ Hz, 2 H), 7,90 (s, 2 H), 7,69 (dd, $J = 7,8$; 0,5 Hz, 2 H), 4,27 (d, $J = 7,4$ Hz, 2 H), 2,22 (s, 1 H), 1,43 (s, 24 H), 1,39-1,16 (m, 32 H), 0,95-0,84 (m, 6 H). $^{13}\text{C-NMR}^*$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 140,9; 125,0; 124,7; 120,0; 115,7; 100,0; 83,7; 47,4; 37,7; 31,9; 31,7; 29,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 26,4; 24,9; 22,7; 14,1. **GC-MS**: t_r : 30,6 min; m/z : 699,7 (M^+). *Es sind nicht alle Signale des Alkylrestes zu erkennen.

6.2.3.20 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)-9H-fluoren (155)



In einem Dreihalskolben wurden unter Schutzgas 15,0 g (46 mmol, 1,0 Äq.) 2,7-Dibrom-9H-fluoren (**157**) und 4,5 g (14 mmol, 0,3 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid vorgelegt. Anschließend wurden zunächst 30 g einer 50%igen NaOH-Lösung in Wasser und dann 70,0 mL (462 mmol, 10 Äq.) 1,6-Dibromhexan zugefügt. Das resultierende Gemisch wurde 3 h bei 80 °C gerührt, im Anschluss daran mit 100 mL Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Darauffolgend wurde die organische Phase mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Kieselgel als stationärer Phase (Eluent: Hexan/DCM 9:1) gereinigt. Anschließendes Umkristallisieren aus Ethanol lieferte 15,6 g (24 mmol, 52 %) farblose Kristalle. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,55 (d, *J* = 8,0 Hz, 2 H), 7,52-7,44 (m, 4 H), 3,31 (t, *J* = 6,8 Hz, 4 H), 1,99-1,91 (m, 4 H), 1,69 (quint, *J* = 7,4 Hz, 4 H), 1,29-1,18 (m, 4 H), 1,17-1,06 (m, 4 H), 0,68-0,56 (m, 4 H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 152,2; 139,1; 130,3; 126,1; 121,6; 121,2; 55,5; 40,0; 33,8; 32,6; 28,9; 27,7; 23,4. MS (APCI): *m/z*: 649,9 (M⁺).

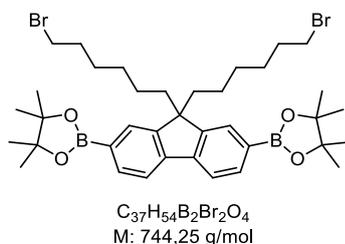
6.2.3.21 2,7-Dibrom-9,9-bis(12-bromododecyl)-9H-fluoren (158)



Unter Schutzgas wurden 10,0 g (31 mmol, 1,0 Äq.) 2,7-Dibromfluoren (**157**), 12,3 g (309 mmol, 10 Äq.) NaOH, 30,4 g (93 mmol, 3,0 Äq.) 1,12-Dibromdodecan und 2,98 g (9,3 mmol, 0,3 Äq.) TBABr vorgelegt. Das Gemisch wurde in 100 mL Toluol und 40 mL Wasser gelöst und unter Rühren für 24 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde die Mischung mit Ethylacetat verdünnt, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließende säulenchromatographische Reinigung mit Kieselgel als stationärer Phase und Hexan als Eluent lieferte 5,88 g (7,2 mmol, 23 %) Produkt in Form eines farblosen Feststoffes. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,54 (dd, *J* = 7,7; 0,9 Hz, 2 H), 7,50-7,45 (m, 4 H), 3,42 (t, *J* = 6,9 Hz, 4 H), 2,00-1,81 (m, 8 H), 1,48-1,38 (m, 4 H), 1,35-1,02 (m, 28 H), 0,67-0,55 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 152,6; 139,1; 130,2; 126,2; 121,5; 121,1; 55,7; 40,1; 34,0; 32,8; 29,8; 29,5; 29,4; 29,4; 29,4; 29,1; 28,7; 28,2; 23,6. **MS (APCI)**: *m/z*: 818,1 (M⁺).

6.2.3.22 2,2'-(9,9-Bis(6-bromhexyl)-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (167)



Unter Argonatmosphäre wurden 4,0 g (6,2 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylfluoren **155**, 3,44 g (13,5 mmol, 2,2 Äq.) Bis(pinacolato)diboron, 2,54 g (25,8 mmol, 4,2 Äq.) Kaliumacetat und 225 mg (0,31 mmol, 5 mol%) Pd(dppf)Cl₂ in 30 mL trockenem Dioxan gelöst und über Nacht bei 90 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan auf Hexan/EtOAc 8:2) gereinigt. Die Synthese lieferte 3,62 g (4,9 mmol, 79 %) Produkt als farblosen Feststoff. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,84 (dd, *J* = 7,5; 0,9 Hz, 2 H), 7,77-7,73 (m, 4 H), 3,27 (t, *J* = 6,9 Hz, 4 H), 2,09-1,98 (m, 4 H), 1,70-1,60 (m, 4 H), 1,41 (s, 24 H), 1,23-1,13 (m, 4 H), 1,12-1,02 (m, 4 H), 0,64-0,53 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 150,1; 143,9; 133,8; 128,7; 119,4; 83,7; 55,0; 39,9; 33,9; 32,6; 28,9; 27,7; 24,9; 23,4. **MS (APCI)**: *m/z*: 744,3 (M⁺).

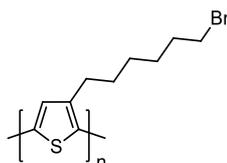
6.3 Polymer-Synthesen

Standardmethode zur Aufarbeitung von neutralen Vorläufer-Polymeren

Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Chloroform verdünnt und eventuell angefallener Feststoff abfiltriert. Anschließend wird die Lösung dreimal mit 2 M wässriger Salzsäure, einmal mit gesättigter, wässriger Natriumcarbonatlösung, dreimal mit gesättigter, wässriger EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen. Das Rohpolymer wird in kaltes Methanol gefällt und anschließend einer konsekutiven Soxhlet-Extraktion unterzogen, wobei zunächst mit Methanol und Aceton niedermolekulare Verunreinigungen entfernt werden, bevor mit Ethylacetat, Dichlormethan oder Chloroform die gewünschten Polymer-Fractionen erhalten werden.

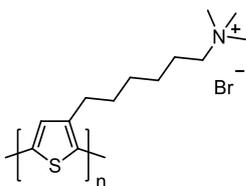
6.3.1 Polythiophene

6.3.1.1 Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (P3BrHT)



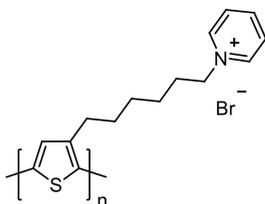
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 3,45 g (8,52 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Dibrom-3-(6-bromohexyl)thiophen (**23**) in trockenem THF gelöst. Anschließend wurden 8,52 mL (8,52 mmol, 1,0 Äq.) einer 1 M *t*-BuMgCl-Lösung in THF zugegeben und das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 60 mg (0,111 mmol, 1,3 mol%) Ni(dppp)Cl₂ in 5 mL THF suspendiert, schnell zugegeben und die Reaktionslösung 30 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 mL 5 M Salzsäure abgebrochen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Danach wurde das Rohpolymer in kaltes Methanol gefällt, abfiltriert und einer konsekutiven Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform als Lösungsmittel unterzogen. Die Synthese lieferte 1,25 g (5,04 mmol (WE), 59 %) Produkt als dunkler Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K) δ 7,00 (s, 1 H), 3,45 (t, *J* = 6,7 Hz, 2 H), 2,94-2,71 (m, 2 H), 2,00-1,82 (m, 2 H), 1,84-1,64 (m, 2 H), 1,57-1,39 (m, 4 H). GPC (THF) CHCl₃-Fraktion: M_n: 15.600 g/mol; M_w: 17.600 g/mol; PDI: 1,12. UV/VIS λ_{max}. [nm] = CHCl₃: 439, Film: 517 (568). PL λ_{max}. [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 460 nm) 568 (616), Film: (λ_{exc.} = 460 nm) 625 (678).

6.3.1.2 Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen]bromid (P3MAHT)

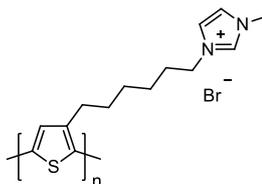


In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 135 mg (0,546 mmol, bezogen auf die Wiederholungseinheit (WE)) **P3BrHT** in 15 mL THF gelöst und auf 45 °C erwärmt. Anschließend wurden 1,5 mL einer 40 %igen wässrigen Trimethylamin-Lösung zugegeben, der Hahn geschlossen und die Reaktionslösung über Nacht bei 80 °C gerührt. Das Polymer wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und danach in Methanol gelöst. Die Polymer-Lösung wurde durch Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Dialysemembran: 3.500 g/mol) gereinigt. Insgesamt wurden 165 mg (0,535 mmol (WE), 98 %) Produkt als dunkler Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ 7,22 (s, 1 H), 3,44 (s, 2 H), 3,16 (s, 9 H), 2,86 (s, 2 H), 1,76 (s, 4 H), 1,50 (s, 2 H), 1,42 (s, 2 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 433. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 440 nm) 560 (610).

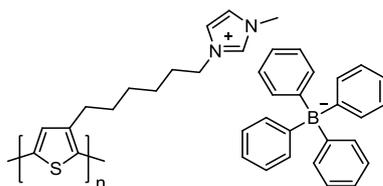
6.3.1.3 Poly[3-(6-pyridiniumhexyl)thiophen]bromid (P3PyHT)



In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 150 mg (0,545 mmol (WE)) **P3BrHT** in 20 mL THF gelöst und 2 mL Pyridin zugegeben. Das Gemisch wurde auf 80 °C erhitzt und bei geschlossenem Hahn über Nacht gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit THF gewaschen, bevor dieser mit Methanol aus dem Filter herausgewaschen wurde. Die Polymer-Lösung wurde mittels Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Dialysemembran: 3.500 g/mol) gereinigt. Nach dem Einengen der Dialyse-Lösung wurden 176 mg (0,497 mmol (WE), 91 %) Produkt als dunkler Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 9,20-9,02 (m, 2 H), 8,61 (t, *J* = 7,4 Hz, 1 H), 8,14 (t, *J* = 6,7 Hz, 2 H), 7,13 (s, 1 H), 4,57 (s, 2 H), 3,00-2,77 (m, 2 H), 2,16-2,02 (m, 2 H), 1,83-1,69 (m, 2 H), 1,63-1,47 (m, 4 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 442. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 440 nm) 559 (609).

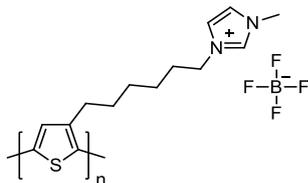
6.3.1.4 Poly[3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen]bromid (P3ImiHT)

Unter Schutzgas wurden 600 mg (2,43 mmol (WE)) **P3BrHT** in 80 mL THF gelöst und 8 mL *N*-Methylimidazol zugegeben. Nach dem Erhitzen auf 80 °C wurde der Hahn geschlossen und das Gemisch über Nacht bei derselben Temperatur gerührt, woraufhin der entstandene Feststoff abfiltriert, mit THF gewaschen und in Methanol gelöst wurde. Die Lösung wurde durch Dialyse gegen Methanol gereinigt (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol), wobei nach Entfernen des Lösungsmittels 783 mg (2,38 mmol (WE), 98 %) Produkt als dunkler Feststoff anfielen. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*₆, 353 K) δ 9,51 (s, 1 H), 7,81 (s, 1 H), 7,72 (s, 1 H), 7,19 (s, 1 H), 4,25 (s, 2 H), 3,92 (s, 3 H), 2,84 (s, 2 H), 1,92-1,85 (m, 2 H), 1,74-1,67 (m, 2 H), 1,49-1,37 (m, 4 H); (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,70-7,66 (m, 1 H), 7,60-7,56 (m, 1 H), 7,13-7,10 (m, 1 H), 4,28 (t, *J* = 7,3 Hz, 2 H), 3,96 (s, 3 H), 2,92-2,85 (m, 2 H), 2,00-1,91 (m, 2 H), 1,81-71 (m, 2 H), 1,57-1,42 (m, 4 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 435, DMSO: 446. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 440 nm) 559 (603), DMSO: (λ_{exc.} = 440 nm) 571 (604).

6.3.1.5 Poly[3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen]-Tetraphenylborat (P3ImiHT-BPh₄)

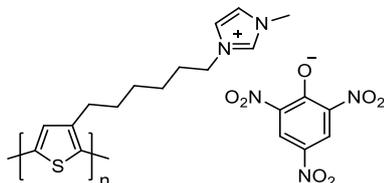
In einem Erlenmeyerkolben wurde eine Lösung von 1,0 g (2,92 mmol, 10 Äq.) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Methanol zu einer Lösung von 100 mg (0,304 mmol (WE), 1,0 Äq.) **P3ImiHT-Br** in 20 mL Methanol gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Synthese lieferte 152 mg (0,267 mmol, 88 %) orangenen Feststoff. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K) δ 8,80 (s, 1 H), 7,54 (s, 2 H), 7,21-7,17 (m, 8 H), 7,13 (s, 1 H), 6,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 8 H), 6,78 (t, *J* = 7,2 Hz, 4 H), 3,97 (s, 2 H), 3,69 (s, 3 H), 2,75 (s, 2 H), 1,68 (s, 2 H), 1,61 (s, 2 H), 1,35 (s, 2 H), 1,23 (s, 2 H). **¹¹B-NMR** (193 MHz, DMSO-*d*₆, 353 K) δ -6,55.

6.3.1.6 Poly[3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen]-Tetrafluoroborat (P3ImiHT-BF₄)



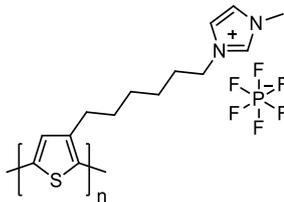
Zu einer Lösung von 100 mg (0,304 mmol (WE)) **P3ImiHT-Br** in 10 mL Methanol wurde eine Lösung von 0,4 g (1,22 mmol, 10 Äq.) Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Synthese lieferte 95 mg (0,282 mmol, 93 %) Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ 9,03 (s, 1 H), 7,79-7,54 (m, 2 H), 7,16 (s, 1 H), 4,18 (t, *J* = 7,0 Hz, 2 H), 3,87 (s, 3 H), 2,82 (s, 2 H), 1,93-1,80 (m, 2 H), 1,70 (s, 2 H), 1,52-1,32 (m, 4 H). ¹¹B-NMR (193 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ -1,21. ¹⁹F-NMR (376 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ -149,14; -149,19.

6.3.1.7 Poly[3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen]-Pikrat (P3ImiHT-Pic)



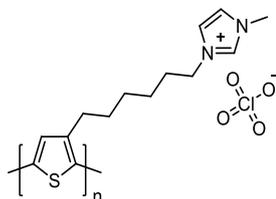
Eine Mischung von 1 g NaOH und 1 g Pikrinsäure (mit Wasser befeuchtet) wurde in 10 mL Methanol gelöst und die Pikrat-Lösung zu 125 mg (0,380 mmol (WE)) **P3ImiHT-Br** in 20 mL Methanol gegeben. Der dabei entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser, sowie Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 158 mg (0,330 mmol (WE), 87 %) dunkler Feststoff erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 300 K) δ 9,17 (s, 1 H), 8,57 (s, 2 H), 7,75 (s, 1 H), 7,69 (s, 1 H), 7,12 (s, 1 H), 4,16 (s, 2 H), 3,85 (s, 3 H), 2,76 (s, 2 H), 1,80 (s, 2 H), 1,64 (s, 2 H), 1,40 (s, 2 H), 1,30 (s, 2 H).

6.3.1.8 Poly[3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen]-Hexafluorophosphat (P3ImiHT-PF₆)

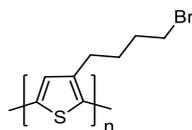


Eine Lösung von 1,3 g Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in 10 mL Methanol wurde zu einer Lösung von 100 mg (0,304 mmol (WE)) **P3ImiHT-Br** in 20 mL Methanol gegeben. Das Gemisch wurde 15 min gerührt und der entstandene Niederschlag anschließend abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Synthese lieferte 95 mg (0,240 mmol (WE), 79 %) Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffes. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ 9,04 (s, 1 H), 7,74-7,60 (m, 2 H), 7,16 (s, 1 H), 4,17 (t, *J* = 6,9 Hz, 2 H), 3,87 (s, 3 H), 2,82 (s, 2 H), 1,85 (s, 2 H), 1,70 (s, 2 H), 1,53-1,33 (m, 4 H). **³¹P-NMR** (243 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ -143,99 (hept, *J* = 711,0 Hz). **¹⁹F-NMR** (376 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ -70,57 (d, *J* = 711,0 Hz).

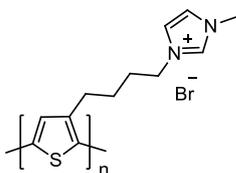
6.3.1.9 Poly[3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen]-Perchlorat (P3ImiHT-ClO₄)



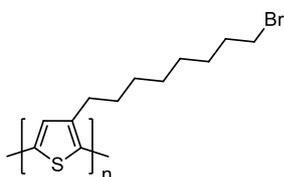
Zu einer Lösung von 100 mg (0,304 mmol (WE)) **P3ImiHT-Br** in 20 mL Methanol wurde eine Lösung von 0,5 g Lithiumperchlorat in 10 mL Methanol gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum resultierten 85 mg (0,243 mmol (WE), 80 %) eines dunkelroten Feststoffs. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ 9,03 (s, 1 H), 7,77-7,60 (m, 2 H), 7,16 (s, 1 H), 4,18 (t, *J* = 6,9 Hz, 2 H), 3,88 (s, 3 H), 2,82 (s, 2 H), 1,86 (s, 2 H), 1,70 (s, 2 H), 1,55-1,32 (m, 4 H).

6.3.1.10 Poly[3-(4-brombutyl)thiophen] (P3BrBT)

Analog zur Synthesevorschrift **6.3.1.1** wurden 3,14 g (8,33 mmol, 1,0 Äq.) Brombutylthiophen **52** in 140 mL THF gelöst und mit 4,9 mL (8,33 mmol, 1,0 Äq.) *t*-BuMgCl-Lösung in THF versetzt, als Katalysator dienten 60 mg (0,111 mmol, 1,3 mol%) Ni(dppp)Cl₂. Nach konsekutiver Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, EtOAc, CHCl₃) wurden 178 mg (0,812 mmol (WE), 10 %) Produkt als dunkler Feststoff in der Chloroform-Fraktion erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ 7,07-6,94 (m, 1 H), 3,53-3,41 (m, 2 H), 2,93-2,77 (m, 2 H), 2,08-1,94 (m, 2 H), 1,94-1,78 (m, 2 H). GPC (1,2,4-Trichlorbenzol, 135 °C) CHCl₃-Fraktion: M_n: 3.500 g/mol; M_w: 4.600 g/mol; PDI: 1,30. UV/VIS λ_{max}. [nm] = CHCl₃: 436. PL λ_{max}. [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 460 nm) 568 (620).

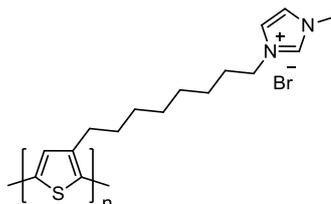
6.3.1.11 Poly[3-(*N*-methylimidazolium)butyl]thiophen]bromid (P3ImiBT)

Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift **6.3.1.4**, wobei 120 mg (0,548 mmol (WE)) **P3BrBT** und 2 mL *N*-Methylimidazol in 20 mL THF gerührt wurden. Nach anschließender Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) wurden 146 mg (0,485 mmol (WE), 89 %) Produkt als dunkler Feststoff erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,80-7,68 (m, 1 H), 7,60 (s, 1 H), 7,27-7,13 (m, 1 H), 4,44-4,23 (m, 2 H), 3,96 (s, 3 H), 3,06-2,82 (m, 2 H), 2,17-1,96 (m, 2 H), 1,90-1,66 (m, 2 H). UV/VIS λ_{max}. [nm] = MeOH: 425. PL λ_{max}. [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 440 nm) 557.

6.3.1.12 Poly[3-(8-bromooctyl)thiophen] (P3BrOT)

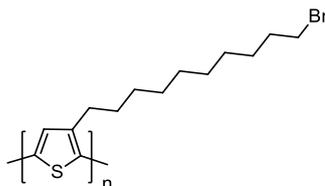
Gemäß der Synthesevorschrift **6.3.1.1** wurden 3,2 g (7,39 mmol, 1,0 Äq.) Dibromooctylthiophen **53** und 9,24 mL (7,39 mmol, 1,0 Äq.) einer 0,8 M *t*-BuMgCl Lösung in THF in 120 mL THF gerührt. Im Anschluss wurde die Polykondensation durch die Zugabe von 52 mg (0,96 mmol, 1,3 mol%) Ni(dppp)Cl₂ gestartet und nach 50 min abgebrochen. Nach Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, EtOAc und CHCl₃ konnten insgesamt 1,08 g (3,92 mmol (WE), 53 %; EtOAc-Fraktion: 442 mg, 22 %; CHCl₃-Fraktion: 638 mg, 31 %) Produkt als dunkler Feststoff erhalten werden. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,00 (s, 1 H), 3,42 (t, *J* = 6,8 Hz, 2 H), 2,84 (t, *J* = 7,5 Hz, 2 H), 1,94-1,82 (m, 2 H), 1,80-1,67 (m, 2 H), 1,54-1,30 (m, 8 H). **GPC** (THF) EtOAc-Fraktion: M_n: 5.700 g/mol; M_w: 10.100 g/mol; PDI: 1,77, CHCl₃-Fraktion: M_n: 14.100 g/mol; M_w: 16.300 g/mol; PDI: 1,15. **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = CHCl₃: 437. **PL** λ_{max.} [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 430 nm) 568.

6.3.1.13 Poly[3-(8-(*N*-methylimidazolium)octyl)thiophen]bromid (P3ImiOT)



Analog zu **6.3.1.4** wurden 200 mg (0,727 mmol (WE)) **P3BrOT** und 2 mL *N*-Methylimidazol in 20 mL THF gerührt. Nach anschließender Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) konnten 254 mg (0,712 mmol (WE), 98 %) Produkt als dunkler Feststoff isoliert werden. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,66 (s, 1 H), 7,58 (s, 1 H), 7,06 (s, 1 H), 4,24 (s, 2 H), 3,95 (s, 3 H), 2,84 (s, 2 H), 1,92 (s, 2 H), 1,74 (s, 2 H), 1,43 (s, 8 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 432. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 440 nm) 560.

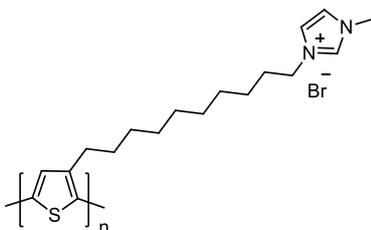
6.3.1.14 Poly[3-(10-bromodecyl)thiophen] (P3BrDT)



Die Synthese erfolgte analog zu der Vorschrift **6.3.1.1**. Dabei wurden 2,4 g (5,21 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Dibrom-3-(10-bromodecyl)thiophen (**54**), 10,4 mL (5,21 mmol, 1,0 Äq.) 0,5 M *t*-

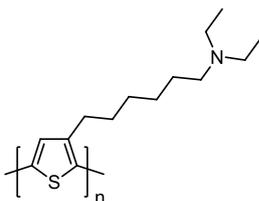
BuMgCl-Lösung in 90 mL THF für die Bildung des Grignard-Reagenzes verwendet. Die Polykondensation wurde durch 60 mg (0,11 mmol, 2 mol%) Ni(dppp)Cl₂ katalysiert und wurde nach 45 min abgebrochen. Nach konsekutiver Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, EtOAc und Dichlormethan und Fällern in kaltes Methanol wurden 188 mg (0,62 mmol, 12 %) dunkler Feststoff in der Ethylacetat-Fraktion und 606 mg (2,00 mmol, 38 %) in der Dichlormethan-Fraktion erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K) δ 7,00 (s, 1 H), 3,39 (t, *J* = 6,7 Hz, 2 H), 2,82 (t, *J* = 7,4 Hz, 2 H), 1,88 (quint, *J* = 7,0 Hz, 2 H), 1,79-1,67 (m, 2 H), 1,53-1,26 (m, 12 H). GPC (THF) EtOAc-Fraktion: M_n: 6.200 g/mol; M_w: 7.300 g/mol; PDI: 1,18, CH₂Cl₂-Fraktion: M_n: 14.900 g/mol; M_w: 20.800 g/mol; PDI: 1,40. UV/VIS λ_{max}. [nm] = CHCl₃: 440. PL λ_{max}. [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 460 nm) 568.

6.3.1.15 Poly[3-(10-(*N*-methylimidazolium)decyl)thiophen]bromid (P3ImiDT)



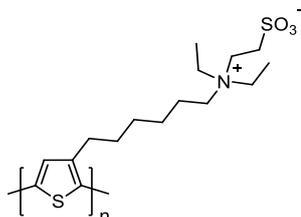
Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift 6.3.1.4. Dazu wurden 200 mg (0,604 mmol (WE)) P3BrDT und 2 mL *N*-Methylimidazol in 20 mL THF zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wurde durch Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ des Dialyseschlauches: 3.500 g/mol) gereinigt. Insgesamt wurden 228 mg (0,551 mmol, 91 %) Produkt als dunkler Feststoff erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,71-7,52 (m, 2 H), 7,10-6,83 (m, 1 H), 4,20 (s, 2 H), 3,92 (s, 3 H), 2,78 (s, 2 H), 1,88 (s, 2 H), 1,72 (s, 2 H), 1,36 (s, 12 H). UV/VIS λ_{max}. [nm] = MeOH: 446. PL λ_{max}. [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 440 nm) 566.

6.3.1.16 Poly[3-(6-(*N,N*-diethylamino)hexyl)thiophen] (P3DEAHT)



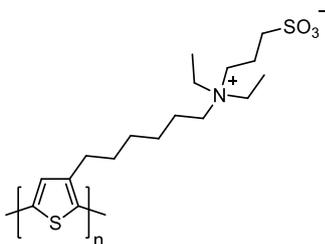
Unter Schutzgas wurden in einem Schlenkrohr 200 mg (0,809 mmol (WE)) **P3BrHT** in 6 mL THF gelöst und auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurden 5 mL DMF und 4 mL Diethylamin hinzugefügt und der Hahn geschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 80 °C gerührt und nach dem Abkühlen in einen Dialyseschlauch („cutoff“: 3.500 g/mol) umgefüllt. Danach wurde die Lösung zunächst ein Tag gegen eine 1:1 Mischung von Methanol und THF und daran anschließend zwei Tage gegen eine 0,4 M wässrige Natronlauge dialysiert, wonach der dabei entstandene Feststoff mit Wasser gewaschen, getrocknet und danach mit Chloroform aus dem Filter gelöst wurde. Die Synthese lieferte 175 mg (0,731 mmol (WE), 90 %) Produkt als dunkler Feststoff. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,00 (s, 1 H), 2,86-2,81 (m, 2 H), 2,55 (q, *J* = 7,1 Hz, 4 H), 2,47-2,42 (m, 2 H), 1,77-1,71 (m, 2 H), 1,53-1,43 (m, 4 H), 1,43-1,35 (m, 2 H), 1,04 (t, *J* = 7,2 Hz, 6 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = CHCl₃: 446, Film: 488 (598). **PL** λ_{max.} [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 460 nm) 571 (624), Film: (λ_{exc.} = 460 nm) 654 (713).

6.3.1.17 Poly[3-(*N*-(2-sulfonatoethyl)-*N,N*-diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (**P3SEDEAHT**)



Unter Schutzgas wurden 70 mg (0,292 mmol (WE)) **P3DEAHT** in 7 mL Toluol gelöst und eine Lösung von 872 mg (5,23 mmol) Natrium 2-chlorethylsulfonat (**63**) in 7 mL Wasser zugespritzt und das Gemisch anschließend 72 h unter kräftigem Rühren auf 90 °C erhitzt. Im Anschluss daran wurde die wässrige Phase ein Tag gegen Wasser und zwei Tage gegen Methanol dialysiert („cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol), wonach die Synthese 97 mg (0,279 mmol (WE), 95 %) Produkt als dunkelroten Feststoff lieferte. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-d₆, 300 K) δ 7,15-7,09 (m, 1 H), 3,25 (s, 8 H), 3,04-2,73 (m, 4 H), 1,78-1,52 (m, 4 H), 1,51-1,27 (m, 4 H), 1,26-1,00 (m, 6 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 442, H₂O: 434, Film: 478. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 500 nm) 579, H₂O: (λ_{exc.} = 450 nm) 591 (640), Film: (λ_{exc.} = 550 nm) 611 (657).

6.3.1.18 Poly[3-(N-(3-sulfonatopropyl)-N,N-diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3SPDEAHT)



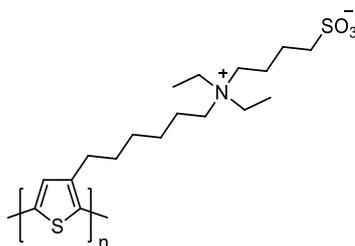
Variante A:

In einem Schlenkrohr wurden 70 mg (0,292 mmol (WE)) **P3DEAHT** und 639 mg (5,23 mmol) Propansulton **60** in 15 mL Toluol 72 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit THF gewaschen und in Wasser gelöst. Darauffolgend wurde die Lösung durch Dialyse („cutoff-limit“ der Dialysemembran: 3.500 g/mol) gegen eine 1:1 Mischung aus Methanol und Wasser (ein Tag) sowie Methanol (zwei Tage) gereinigt. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Polymer einer Soxhlet-Extraktion für 6 h mit Methanol und über Nacht mit Chloroform unterzogen. Abschließend wurde das Produkt wiederum in Wasser gelöst, in einem Plastikgefäß eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Die Synthese lieferte 65 mg (0,180 mmol (WE), 62 %) Produkt als dunkler Feststoff.

Variante B:

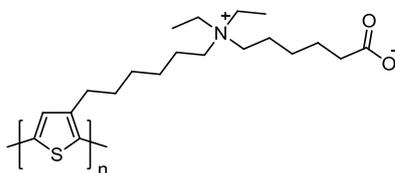
Unter Argonatmosphäre wurden 200 mg (0,835 mmol (WE)) Polyamin **P3DEAHT** in 15 mL Toluol gelöst und mit einer Lösung von 3 g Natrium 3-brompropylsulfonat (**61**) in 15 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 72 h bei 90 °C kräftig gerührt, bevor die wässrige Phase in einen Dialyseschlauch (MWCO: 3.500 g/mol) gefüllt wurde. Nach erfolgter Dialyse gegen ein 1:1 Gemisch von Methanol und Wasser (zwei Tage), sowie Wasser (zwei Tage) konnte das Produkt als dunkelroter Feststoff isoliert werden (Ausbeute: 260 mg, 0,719 mmol, 86 %). **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆, 300 K) δ 6,92 (s, 1 H), 3,31-2,80 (m, 8 H), 2,77-2,54 (m, 4 H), 2,05-1,71 (m, 2 H), 1,53 (s, 4 H), 1,28 (s, 4 H), 1,10 (s, 6 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 438, H₂O: 446, Film: 469. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 500 nm) 569, H₂O: (λ_{exc.} = 450 nm) 582 (634), Film: (λ_{exc.} = 490 nm) 611 (642).

6.3.1.19 Poly[3-(*N*-(4-sulfonatobutyl)-*N,N*-diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3SBDEAHT)



Unter Schutzgas wurden 259 mg (1,082 mmol (WE)) **P3DEAHT** auf 110 °C erhitzt. Zu der resultierenden Polymerschmelze wurden dann 7 mL 1,4-Butansulton zugespritzt und das Gemisch drei Tage bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde der Feststoff nach dem Abkühlen vom überschüssigen Butansulton befreit und mit THF gewaschen. Das Rohpolymer wurde, in Wasser gelöst, durch Dialyse gereinigt, wobei zunächst eine 1:1 Mischung von Methanol und Wasser (ein Tag) und dann Methanol (zwei Tage) verwendet wurde („cutoff-limit“ der Dialysemembran: 3.500 g/mol). Danach wurde der ausgefallene Feststoff für 6 h einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol und ein Tag mit Chloroform unterzogen. Abschließend wurde der verbliebene Feststoff mit Wasser herausgewaschen und nach dem Eindampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet. Die Synthese lieferte 207 mg (0,551 mmol (WE), 51 %) Produkt als dunkler Feststoff. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆, 300 K) δ 6,94 (s, 1 H), 3,26-2,75 (m, 10 H), 2,67-2,55 (m, 2 H), 1,88-1,44 (m, 8 H), 1,29 (s, 4 H), 1,09 (s, 6 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = H₂O: 455, Film: 461 (508). **PL** λ_{max.} [nm] = H₂O: (λ_{exc.} = 460 nm) 588 (643), Film: (λ_{exc.} = 460 nm) 600 (643).

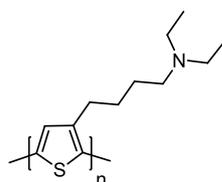
6.3.1.20 Poly[3-(*N*-(6-hexanoat)-*N,N*-diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3CPDEAHT)



Unter Argonatmosphäre wurden 80 mg (0,334 mmol (WE)) **P3DEAHT** in 10 mL Toluol gelöst und mit einer Mischung von 700 mg (3,59 mmol) 6-Bromhexansäure (**65**) und 390 mg (9,75 mmol) NaOH in 5 mL Wasser 72 h bei 90 °C gerührt. Nach anschließender, dreitägiger Dialyse gegen Methanol (MWCO: 3.500 g/mol) konnten 116 mg (0,327 mmol (WE), 98 %) Produkt als dunkler Feststoff isoliert werden. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,13 (s,

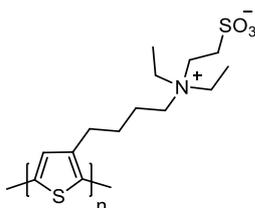
1 H), 3,19-2,74 (m, 10 H), 1,87-1,62 (m, 6 H), 1,60-1,39 (m, 6 H), 1,35-1,16 (m, 10 H).
UV/VIS λ_{max} . [nm] = MeOH: 442, Film: 467. **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 470 nm) 567 (637), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 480 nm) 606 (655).

6.3.1.21 Poly[3-(4-(*N,N*-diethylamino)butyl)thiophen] (P3DEABT)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden in einem Schlenkkolben 2,5 g (6,77 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Dibrom-3-(4-*N,N*-diethylaminobutyl)thiophen (**66**) in 100 mL THF gelöst und mit 6,77 mL (6,77 mmol, 1,0 Äq.) einer 1 M Lösung von *t*-BuMgCl in THF langsam versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Suspension von 73 mg (0,135 mmol, 2 mol%) Ni(dppp)Cl₂ in 5 mL THF schnell zugegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel eingeeengt und das Rohpolymer durch Dialyse (MWCO: 5000-8000 g/mol) gegen Methanol (zwei Tage) und eine Chloroform/Methanol-Mischung (eine Woche) gereinigt. Die Synthese lieferte 405 mg (1,69 mmol, 25 %) Produkt als dunkler Feststoff. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte aus dem korrespondierenden Polyzwitterion (**Kapitel 6.3.1.22**). ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ 7,14-7,11 (m, 1 H), 3,25-3,07 (m, 4 H), 2,99-2,90 (m, 2 H), 2,07-1,97 (m, 2 H), 1,94-1,83 (m, 2 H), 1,56-1,48 (m, 2 H), 1,46-1,37 (m, 6 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 447. **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 440 nm) 573 (610).

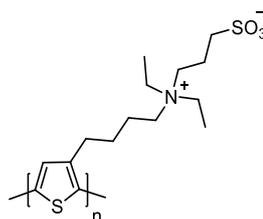
6.3.1.22 Poly[3-(4-(*N*-(2-sulfonatoethyl)-*N,N*-diethylammonium)butyl-2,5-thiophen] (P3SEDEABT)



Unter Argonatmosphäre wurden 100 mg (0,418 mmol (WE)) **P3DEABT** in 10 mL Toluol gelöst und mit einer Lösung von 1,4 g Natrium 2-chlorethylsulfonat (**63**) in 8 mL Wasser, der Synthesevorschrift **6.3.1.17** entsprechend, zur Reaktion gebracht. Nach Dialyse (MWCO:

3.500 g/mol) gegen Methanol (zwei Tage) und Wasser (zwei Tage) konnten 117 mg (0,337 mmol (WE), 81 %) eines schwarzen Feststoffs isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,30-7,11 (m, 1 H), 3,24-3,07 (m, 10 H), 3,04-2,87 (m, 2 H), 1,88-1,75 (m, 4 H), 1,35-1,26 (m, 6 H). GPC (DMF, 60 °C): M_n : 3.300 g/mol; M_w : 4.900 g/mol; PDI: 1,47. UV/VIS λ_{max} . [nm] = MeOH: 447. PL λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 440 nm) 571.

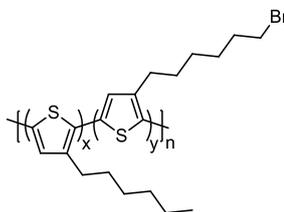
6.3.1.23 Poly[3-(4-(N-(3-sulfonatopropyl)-N,N-diethylammonium)butyl-2,5-thiophen)] (P3SPDEABT)



Gemäß der Synthesevorschrift **6.3.1.18** wurden 100 mg (0,418 mmol (WE)) **P3DEABT** in 10 mL Toluol gelöst mit 1,6 g Natrium 3-brompropylsulfonat (**61**) in 8 mL Wasser umgesetzt. Nach erfolgter, jeweils zweitägiger Dialyse gegen Methanol und Wasser konnten 126 mg (0,348 mmol (WE), 83 %) Produkt in Form eines dunklen Feststoffes erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,29-7,17 (m, 1 H), 3,29-3,14 (m, 8 H), 3,05-2,88 (m, 2 H), 1,95-1,78 (m, 6 H), 1,47-1,32 (m, 8 H). UV/VIS λ_{max} . [nm] = MeOH: 450. PL λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 440 nm) 580.

6.3.1.24 Poly[(3-hexylthiophen)-co-(3-(6-bromhexyl)thiophen)]

Verhältnis 1:1(P3Br₅₀HT)



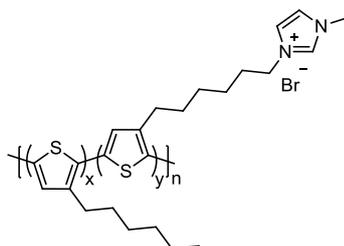
Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift **6.3.1.1**. Dazu wurden 1,402 g (4,30 mmol, 1,0 Äq.) 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**72**) und 1,741 g (4,30 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylthiophen **23** in 140 mL THF gelöst und mit 8,1 mL (8,60 mmol, 2,0 Äq.) einer 1,06 M *t*-BuMgCl Lösung in THF und 70 mg (0,129 mmol, 3 mol%) Ni(dppp)Cl₂ versetzt. Nach Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform wurden 714 mg

(1,727 mmol, 40 %) Produkt in Form eines dunklen Feststoffes in der Chloroform-Fraktion erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 7,04-6,97 (m, 2 H), 3,45 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 2,90-2,76 (m, 4 H), 1,97-1,87 (m, 4 H), 1,80-1,67 (m, 4 H), 1,58-1,30 (m, 8 H), 0,94 (t, $J = 6,8$ Hz, 3 H). **GPC** (CHCl_3) CHCl_3 -Fraktion: M_n : 11.100 g/mol; M_w : 12.700 g/mol; PDI: 1,14. **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : 446, Film: 538 (585). **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : ($\lambda_{\text{exc.}} = 450$ nm) 573 (622), Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 550$ nm) 630 (680).

Verhältnis 9:1 (P3Br₁₀HT)

Analog zur Vorschrift **6.3.1.1** wurden 2,5 g (7,67 mmol, 1,8 Äq.) 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**72**) und 0,35 g (0,85 mmol, 0,2 Äq.) Bromhexylthiophen **23** in 140 mL THF gelöst. Das Gemisch wurde mit 6,89 mL (8,26 mmol, 1,94 Äq.) einer 1,2 M *t*-BuMgCl Lösung versetzt und nach abgeschlossener Grignard-Metathese wurden 70 mg (0,129 mmol, 3 mol%) Ni(dppp)Cl₂ zugegeben. Nach erfolgter Soxhlet-Extraktion konnten 542 mg (1,54 mmol, 36 %) Produkt in Form eines dunklen Feststoffs erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 7,01 (s, 2 H), 3,44 (t, $J = 6,8$ Hz, 0,2 H), 2,83 (t, $J = 7,7$ Hz, 4 H), 2,00-1,86 (m, 4 H), 1,82-1,63 (m, 4 H), 1,55-1,25 (m, 8 H), 0,94 (t, $J = 7,0$ Hz, 5,7 H). **GPC** (THF) CHCl_3 -Fraktion: M_n : 11.200 g/mol; M_w : 13.000 g/mol; PDI: 1,16. **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : 451, Film: 519 (487, 550, 598). **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : ($\lambda_{\text{exc.}} = 450$ nm) 573 (617), Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 550$ nm) 654 (706).

6.3.1.25 Poly[(3-hexylthiophen)-*co*-(3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen)]bromid Verhältnis 1:1 (P3Imi₅₀HT)



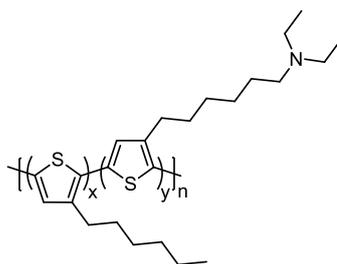
Die Synthese wurde analog zu **6.3.1.4** durchgeführt, wobei 200 mg (0,484 mmol (WE)) Vorläufer-Polymer **P3Br₅₀HT** und 2 mL *N*-Methylimidazol in 20 mL THF gelöst wurden. Nach dreitägiger Dialyse gegen Methanol (MWCO: 3.500 g/mol) wurden 224 mg (0,452 mmol (WE), 93 %) eines dunklen Feststoffs erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-D_6 , 353 K) δ 9,23 (s, 1 H), 7,88-7,61 (m, 2 H), 7,15 (s, 2 H), 4,21 (s, 2 H), 4,06-3,80 (m, 3 H), 2,83 (s, 4 H), 1,87 (s, 4 H), 1,69 (s, 4 H), 1,58-1,23 (m, 8 H), 0,90 (s, 3 H). **UV/VIS**

$\lambda_{\max.}$ [nm] = MeOH: 442, MeOH/CHCl₃: 444, Film: 493. **PL** $\lambda_{\max.}$ [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 500 nm) 573, MeOH/CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 450 nm) 570 (620), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) 626 (675).

Verhältnis 9:1 (P3Imi₁₀HT)

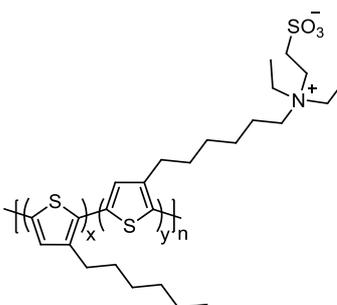
UV/VIS $\lambda_{\max.}$ [nm] = MeOH/CHCl₃: 439, Film: 507 (542, 597). **PL** $\lambda_{\max.}$ [nm] = MeOH/CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 450 nm) 572, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 490 nm) 571 (612).

6.3.1.26 Poly[(3-hexylthiophen)-co-(3-(6-(N,N-diethylamino)hexyl)thiophen)] Verhältnis 1:1 (P3DEA₅₀HT)



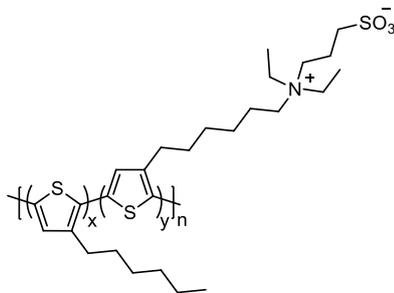
Analog zur Vorschrift **6.3.1.16** wurden 250 mg (0,605 mmol (WE)) **P3Br₅₀HT** in 6 mL THF gelöst und mit 5 mL DMF, sowie 4 mL Diethylamin versetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung durch Dialyse (MWCO: 3.500 g/mol) konnten 131 mg (0,323 mmol (WE), 53 %) Produkt in Form eines dunklen Feststoffs isoliert werden. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,00 (s, 2 H), 2,84 (t, J = 7,5 Hz, 4 H), 2,56 (q, J = 7,1 Hz, 4 H), 2,46 (t, J = 7,5 Hz, 2 H), 1,80-1,63 (m, 4 H), 1,57-1,42 (m, 6 H), 1,43-1,30 (m, 6 H), 1,09-0,98 (m, 6 H), 0,98-0,86 (m, 3 H). UV/VIS $\lambda_{\max.}$ [nm] = CHCl₃: 445, Film: 517 (549, 597). **PL** $\lambda_{\max.}$ [nm] = CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 450 nm) 572 (619), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) 652 (713).

6.3.1.27 Poly[(3-hexylthiophen)-co-(3-(N-(2-sulfonato-1-ethyl)-N,N-diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen)] Verhältnis 1:1 (P3SEDEA₅₀HT)



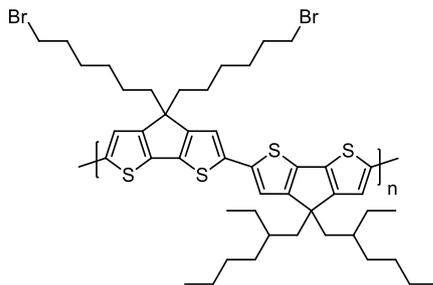
Die Synthese wurde entsprechend der Vorschrift **6.3.1.17** durchgeführt. Dazu wurden 60 mg (0,148 mmol (WE)) **P3DEA₅₀HT** in 10 mL Toluol gelöst und mit einer Lösung von 0,50 g Natrium 2-chlorethylsulfonat (**63**) in 5 mL Wasser versetzt. Nach Aufreinigung durch dreitägige Dialyse („cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) wurden 74 mg (0,145 mmol (WE), 98 %) Produkt als roter Feststoff isoliert. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 6,95 (s, 2 H), 3,18-2,39 (m, 14 H), 1,94-0,72 (m, 25 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 545 (521, 602), MeOH/CHCl₃: 447, Film: 517 (552, 600). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 500 nm) 643 (708), MeOH/CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 450 nm) 577, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 530 nm) 649 (705).

6.3.1.28 Poly[(3-hexylthiophen)-*co*-(3-(*N*-(3-sulfonato-1-propyl)-*N,N*-diethylammonium)-hexyl-2,5-thiophen)] Verhältnis 1:1 (**P3SPDEA₅₀HT**)



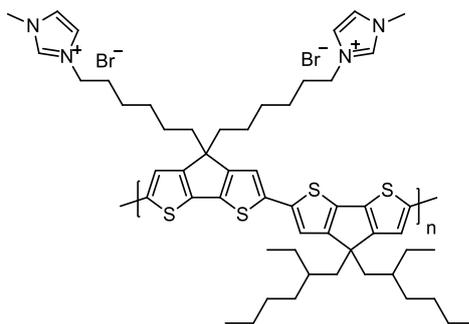
Analog zur Synthese in **6.3.1.18** wurden 60 mg (0,148 mmol (WE)) **P3DEA₅₀HT** in 10 mL Toluol gelöst. Zur Polymerlösung wurde eine Lösung von 0,50 g Natrium 3-brompropylsulfonat (**61**) in 5 mL zugegeben. Die Synthese lieferte nach erfolgter Dialyse (drei Tage, MWCO: 3.500 g/mol) 77 mg (0,145 mmol (WE), 98 %) Produkt in Form eines roten Feststoffs. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 6,94 (s, 2 H), 3,30-2,45 (m, 14 H), 1,99-0,72 (m, 27 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 542 (526, 597), MeOH/CHCl₃: 448, Film: 505 (549, 599). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 500 nm) 642 (704), MeOH/CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 450 nm) 577, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 530 nm) 655 (712).

6.3.1.29 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-2,6-(4,4'-bis-2-ethylhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen))] (PCPDTBr)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 444 mg (0,453 mmol, 1,0 Äq.) Bistributylstannyl-CPDT **79**, 300 mg (0,453 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexyl-CPDT **78** und 10 mg (0,009 mmol, 2 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 15 mL Toluol 72 h bei 110 °C gerührt. Nach anschließender Standardaufbereitung (siehe S. 149) konnten 130 mg (0,139 mmol, 31 %) Produkt in Form eines dunkelviolettten Feststoffs isoliert werden. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,07-7,12 (m, 4 H), 3,58-3,25 (m, 4 H), 1,79 (s, 4 H), 1,75-1,52 (m, 4 H), 1,50-0,46 (m, 46 H). **GPC** (THF) EtOAc-Fraktion: M_n: 6.100 g/mol; M_w: 8.100 g/mol; PDI: 1,32; CHCl₃-Fraktion: M_n: 9.200 g/mol; M_w: 14.100 g/mol; PDI: 1,53. **UV/VIS** λ_{max}. [nm] = CHCl₃: 574 (607), Film: 576. **PL** λ_{max}. [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 550 nm) 658 (700), Film: (λ_{exc.} = 580 nm) 671. E_g^{opt} [eV] = 2,13.

6.3.1.30 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(*N*-methylimidazolium)hexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-2,6-(4,4'-bis-2-ethylhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)]-bromid (PCPDTImi)

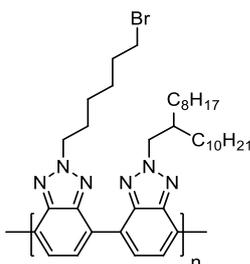


Die Synthese wurde analog zu **6.3.1.4** mit 80 mg (0,086 mmol (WE)) **PCPDTBr** und 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF durchgeführt. Nach dreitägiger Dialyse gegen Methanol (MWCO: 3.500 g/mol) konnten 86 mg (0,078 mmol (WE), 91 %) Produkt als dunkelvioletter Feststoff isoliert werden. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,73-7,47 (m, 4 H), 7,45-7,06 (m, 4 H), 4,30-4,06 (m, 4 H), 4,06-3,82 (m, 6 H), 2,20-1,94 (m, 8 H), 1,94-1,66 (m, 4 H), 1,52-

1,20 (m, 10 H), 1,20-0,87 (m, 20 H), 0,87-0,46 (m, 12 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 568 (598), Film: 573 (617). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) 642 (687), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 580 nm) 669. **E_g^{opt}** [eV] = 2,13.

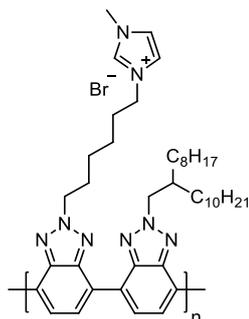
6.3.2 Polybenzotriazole

6.3.2.1 Poly[2-(6-bromhexyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-*alt*-2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol] (PBTzBr)



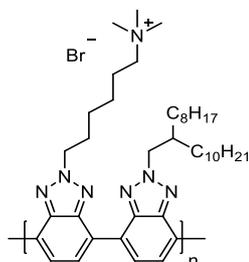
Unter Schutzgas wurden 500 mg (0,82 mmol, 1,0 Äq.) Trifluoroborat-Benzotriazol **98**, 360 mg (0,82 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylbenzotriazol **97** und 47 mg (0,41 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 12 mL Toluol 5 min bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde eine Mischung von 4,5 mL (Et₄N)OH (20 gew% in Wasser), 0,9 g LiOH und 9 mL Wasser zugegeben und das Zweiphasensystem 2 h lang bei 90 °C kräftig gerührt. Danach wurde eine Lösung von 0,2 g (1,64 mmol, 2,0 Äq.) Phenylboronsäure in 4 mL Toluol als Endcapping-Reagenz zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend der beschriebenen Standardmethode zur Polymeraufarbeitung (siehe S. 149) unterzogen. Die Synthese lieferte 482 mg (0,709 mmol (WE), 87 %) Produkt als orange-roter Feststoff in der Chloroform-Fraktion. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,98-8,82 (m, 4 H), 5,02-4,76 (m, 4 H), 3,58-3,27 (m, 2 H), 2,39-2,22 (m, 2 H), 2,01-1,88 (m, 1 H), 1,53-1,13 (m, 38 H), 0,98-0,76 (m, 6 H). **GPC** (1,2,4-Trichlorbenzol, 135 °C) CHCl₃-Fraktion: M_n: 10.500 g/mol; M_w: 19.900 g/mol; PDI: 1,89. **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl₃: 498 (520, 567), Film: 522 (502). **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 500 nm) 582, 630, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 520 nm) 587, 633. **E_g^{opt}** [eV] = 2,38.

6.3.2.2 Poly[2-(6-*N*-methylimidazoliumhexyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-*alt*-2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol]bromid (PBTzImi)



Analog zur Vorschrift **6.3.1.4** wurden 100 mg (0,147 mmol (WE)) **PBTzBr** und 2 mL *N*-Methylimidazol in 20 mL THF 24 h bei 80 °C gerührt. Nach anschließender Dialyse gegen Methanol (drei Tage, MWCO: 3.500 g/mol) wurden 110 mg (0,144 mmol (WE), 98 %) eines dunkelroten Feststoffes erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 10,04-8,65 (m, 7 H), 5,74-4,70 (m, 4 H), 4,30-3,54 (m, 5 H), 2,66-0,54 (m, 47 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : 490 (570), Film: 503 (536, 586). **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 500 nm) 583 (624), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 520 nm) 593, 643. E_g^{opt} [eV] = 2,39.

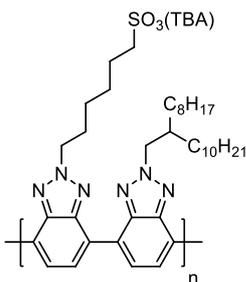
6.3.2.3 Poly[2-(6-trimethylammoniumhexyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-*alt*-2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol]bromid (PBTzMA)



In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0,147 mmol (WE)) Polybenzotriazol **PBTzBr** in 30 mL THF auf 45 °C erwärmt. Anschließend wurden 3,5 mL einer 40 %igen wässrigen Trimethylamin-Lösung zugespritzt, der Hahn geschlossen und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung durch Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) von niedermolekularen Verunreinigungen befreit. Abschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wonach 107 mg (0,144 mmol, 98 %) eines dunkelroten Feststoffes isoliert werden konnten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , 353 K) δ 8,99 (s, 4 H), 5,14-4,77 (m, 4 H), 3,35 (s, 2 H), 3,18-3,01 (m, 9 H), 2,13-1,90 (m, 1 H), 1,76 (s, 4 H), 1,68-0,99 (m, 36 H), 0,99-

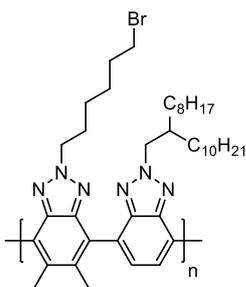
0,63 (m, 6 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH/THF: 500 (526), 575, Film: 498 (581). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH/THF: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 500 nm) 573, 639, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 480 nm) 595, 645. **E_g^{opt}** [eV] = 2,44.

6.3.2.4 Poly[2-(6-sulfonatohexyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-*alt*-2-(2-octyldodecyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol] als Tetrabutylammonium-Salz (PBTzSO₃)



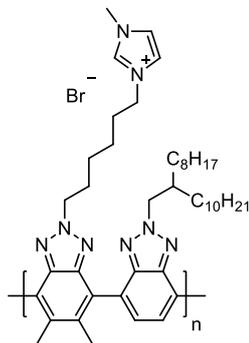
Unter Inertbedingungen wurden 80 mg (0,118 mmol (WE)) Polybenzotriazol **PBTzBr** in 30 mL THF gelöst und eine Mischung von 2,7 mL 1 M Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol und 0,3 mL Dimethylsulfit hinzugefügt. Das Gemisch wurde 24 h bei 40 °C gerührt und durch Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff“-limit der Dialysmembran: 3.500 g/mol) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurden 107 mg (0,116 mmol, 98 %) eines roten Feststoffs erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ 8,98 (s, 4 H), 5,11-4,77 (m, 4 H), 3,38-3,19 (m, 8 H), 2,39 (s, 2 H), 2,01 (s, 1 H), 1,86-1,60 (m, 8 H), 1,49 (dt, J = 14,5; 7,3 Hz, 8 H), 1,43-1,16 (m, 40 H), 1,06 (t, J = 7,3 Hz, 12 H), 0,99-0,79 (m, 6 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = THF: 495 (523, 567), Film: 520 (498). **PL** λ_{max} . [nm] = THF: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 480 nm) 582 (569, 626), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 480 nm) 585, 631. **E_g^{opt}** [eV] = 2,39.

6.3.2.5 Poly[2-(6-bromhexyl)-5,6-dimethyl-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-*alt*-2-(2-octyldodecyl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol] (PDMBTzBr)



Unter Argonatmosphäre wurden 150 mg (0,245 mmol, 1,0 Äq.) Benzotriazol-Bistrifluorborat **98**, 115 mg (0,245 mmol, 1,0 Äq.) Dimethylbenzotriazol **106** und 15 mg (0,013 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 5 mL Toluol 5 min bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde eine Mischung aus 200 mg (8,35 mmol, 34 Äq.) LiOH in 2 mL Wasser und 1 mL einer 20 %igen wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung zugegeben und das entstandene Zweiphasensystem 96 h bei 90 °C gerührt. Nach erfolgter Standardaufarbeitung des gebildeten Polymers (siehe S. 149) konnten 88 mg (0,124 mmol (WE), 51 %) Produkt als grünlicher Feststoff erhalten werden. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,79 (s, 2 H), 4,66 (s, 4 H), 3,39 (s, 2 H), 2,52-1,80 (m, 9 H), 1,49-1,12 (m, 38 H), 0,98-0,79 (m, 6 H). **GPC** (CHCl₃) CHCl₃-Fraktion: M_n: 11.300 g/mol; M_w: 22.100 g/mol; PDI: 1,95. **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = CHCl₃: 350, Film: 352. **PL** λ_{max.} [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 350 nm) 437, Film: (λ_{exc.} = 350 nm) 450. **E_g^{opt}** [eV] = 3,38.

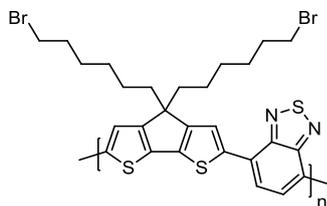
6.3.2.6 Poly[2-(6-*N*-methylimidazoliumhexyl)-5,6-dimethyl-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-*alt*-2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol]bromid (PDMBTzImi)



Analog zur Vorschrift **6.3.1.4** wurden 35 mg (0,049 mmol (WE)) Vorläufer-Polymer **PDMBTzBr** und 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF umgesetzt. Nach anschließender Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) wurden 38 mg (0,048 mmol (WE), 98 %) eines grünlichen Feststoffs erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,83-7,39 (m, 5 H), 4,61 (s, 4 H), 4,16 (s, 2 H), 4,12-3,75 (m, 3 H), 2,64-1,66 (m, 9 H), 1,70-0,54 (m, 38 H), 0,83 (s, 6 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH/CHCl₃: 347, Film: 357. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH/CHCl₃: (λ_{exc.} = 350 nm) 438, Film: (λ_{exc.} = 350 nm) 453. **E_g^{opt}** [eV] = 3,34.

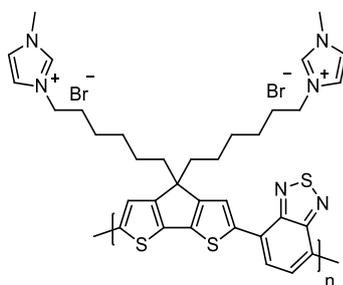
6.3.3 Donor/Akzeptor-Copolymere

6.3.3.1 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-(benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)] (PCPDTBrBT)



Es wurden 773 mg (1,166 mmol, 1,0 Äq.) Dialkyl-CPDT **78**, 456 mg (1,166 mmol, 1,0 Äq.) BT-Boronsäureester **146** und 36 mg (31,2 μ mol, 2 mol%) Pd(PPh₃)₄ unter Argonatmosphäre in 20 mL THF gelöst. Danach wurde eine Lösung von 3,73 g (26,96 mmol, 23,1 Äq.) K₂CO₃ in 8 mL Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch 16 h bei 80 °C gerührt. Die Mischung wurde anschließend in eine Mischung aus Methanol und wässriger, konzentrierter Salzsäure (5:1) gegeben, der Niederschlag abfiltriert und gut mit Methanol gewaschen. Zur Reinigung wurde der Rückstand einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton und Hexan unterzogen, bevor mit Dichlormethan und Chloroform die gewünschten Fraktionen gesammelt wurden. Die Synthese ergab 459 mg (0,721 mmol (WE), 20 %) Produkt als dunkelblauen Feststoff in der Chloroform-Fraktion. ¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ 8,09 (s, 2 H), 7,88 (s, 2 H), 3,42-3,27 (m, 4 H), 2,22-2,06 (m, 4 H), 1,91-1,75 (m, 4 H), 1,37-1,19 (m, 12 H). GPC (1,2,4-Trichlorbenzol, 135 °C) CHCl₃-Fraktion: M_n = 5.200 g/mol; M_w = 7.900 g/mol; PDI = 1,53. UV/VIS λ_{max} . [nm] = CHCl₃: 409, 700, Film: 422, 744. PL λ_{max} . [nm] = CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 660 nm) 767, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 690 nm) 825. E_g^{opt} [eV] = 1,65.

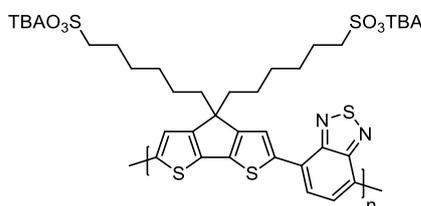
6.3.3.2 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(*N*-methylimidazolium)hexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)bromid-*alt*-4,7-(benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)]bromid (PCPDTImiBT)



Die Synthese erfolgte entsprechend der Vorschrift **6.3.1.4**. Dabei wurden 59 mg (0,093 mmol (WE)) PCPDTBrBT und 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF verwendet. Anschließend

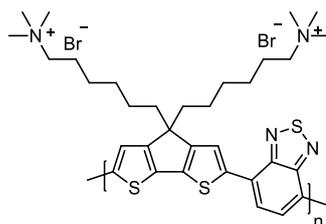
wurde die Lösung in einen Dialyseschlauch gefüllt („cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) und drei Tage gegen Methanol dialysiert. Abschließend wurde das Methanol im Vakuum entfernt, wonach 65 mg (0,081 mmol (WE), 87 %) Produkt als dunkelgrüner Feststoff resultierten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , 353 K) δ 9,21 (s, 2 H), 8,27 (s, 2 H), 8,18 (s, 2 H), 7,63 (s, 4 H), 4,14 (s, 4 H), 3,86 (s, 6 H), 2,12 (s, 4 H), 1,76 (s, 4 H), 1,28 (s, 12 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 420, 733 (773), Film: 424, 743 (843). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 660 nm) 751, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 690 nm) 823. E_g^{opt} [eV] = 1,67.

6.3.3.3 Poly[2,6-(4,4'-bis-hexylsulfonato-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*])dithiophen)-*alt*-4,7-(benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)] (Tetrabutylammonium-Salz)(PCPDTSO₃BT)



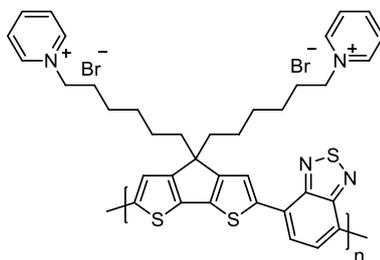
Analog zur Synthese in **6.3.2.4** wurden 26,5 mg (0,0416 mmol (WE)) **PCPD_TBrBT** und eine Mischung aus 0,1 mL Dimethylsulfid und 0,9 mL einer 1 M Lösung von TBAOH in Methanol in 10 mL THF gerührt. Danach wurde das Rohpolymer durch Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) gereinigt. Die Synthese lieferte 44,0 mg (0,039 mmol (WE), 94 %) Produkt als blau-grüner Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , 353 K) δ 8,22 (s, 2 H), 8,10 (s, 2 H), 3,20 (dt, J = 8,4; 3,2 Hz, 16 H), 2,37 (s, 4 H), 2,09 (s, 4 H), 1,67 (dt, J = 7,5 Hz, 16 H), 1,38 (dt, J = 7,3 Hz, 16 H), 1,32-1,14 (m, 12 H), 0,97 (t, J = 7,4 Hz, 24 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 420, 728, Film: 432, 763 (843). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 660 nm) 750, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 690 nm) 823. E_g^{opt} [eV] = 1,64.

6.3.3.4 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-trimethylammoniumhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*])dithiophen)bromid-*alt*-4,7-(benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)]bromid (PCPDTMABT)



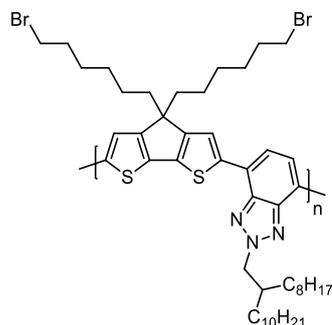
Entsprechend der Vorschrift **6.3.1.2** wurden 108 mg (0,170 mmol (WE)) **PCPDTBrBT** und 2 mL NMe₃ (40 %ig in Wasser) in 10 mL THF gerührt. Nach anschließender Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) wurden 85 mg (0,113 mmol (WE), 66 %) Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ 8,31 (s, 2 H), 8,22 (s, 2 H), 3,07-2,98 (m, 22 H), 2,12 (s, 4 H), 1,61 (s, 4 H), 1,45-1,05 (m, 12 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 412, 702, Film: 416, 739. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 660 nm) 753.

6.3.3.5 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-pyridiniumhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]-dithiophen)bromid-*alt*-4,7-(benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)] (PCPDTPyBT)



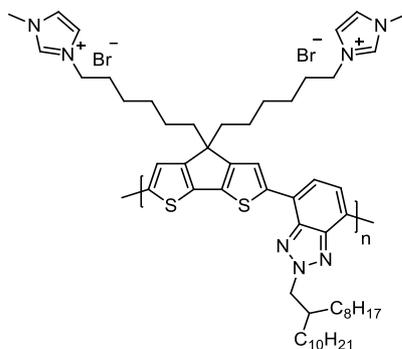
Analog zur Synthesevorschrift **6.3.1.3** wurden 48 mg (0,072 mmol (WE)) **PCPDTBrBT** und 2 mL Pyridin in 10 mL THF zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in einen Dialyseschlauch gefüllt („cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) und drei Tage gegen Methanol dialysiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 51 mg (0,064 mmol (WE), 89 %) Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ 9,07 (s, 4 H), 8,55 (s, 2 H), 8,25 (s, 2 H), 8,08 (s, 6 H), 4,61 (s, 4 H), 2,11 (s, 4 H), 1,89 (s, 4 H), 1,30-1,17 (m, 12 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 423, 763, Film: 429, 763. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 660 nm) 751.

6.3.3.6 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,7-(2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol)] (PCPDTBrBTz)



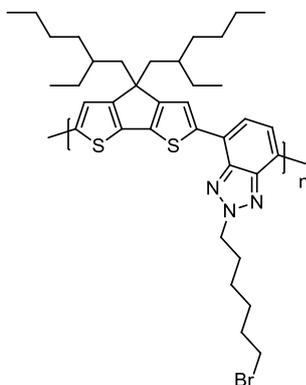
Unter Argonatmosphäre wurden in einem Schlenkrohr 325 mg (0,491 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexyl-CPDT **78**, 300 mg (0,491 mmol, 1,0 Äq.) Benzotriazoltrifluoroborat **98** und 30 mg (0,026 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 10 mL Toluol 5 min bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde eine Mischung aus 2,8 mL 20 %iger, wässriger Tetraethylammoniumhydroxid und 0,56 g LiOH in 5,6 mL Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei 90 °C gerührt, wonach das Produkt nach der Standardaufarbeitungsmethode für Polymere (siehe S. 149) isoliert wurde. Die Synthese lieferte 375 mg (0,403 mmol (WE), 82 %) Produkt in Form eines blauen, kupferfarbenen Feststoffs. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,24-7,55 (m, 4 H), 4,85 (s, 2 H), 3,35 (t, *J* = 7,6 Hz, 4 H), 2,41 (s, 1 H), 2,07 (s, 4 H), 1,94-1,66 (m, 4 H), 1,66-1,07 (m, 44 H), 1,00-0,79 (m, 6 H). GPC (CHCl₃) CHCl₃-Fraktion: M_n: 23.900 g/mol; M_w: 71.200 g/mol; PDI: 2,98. UV/VIS λ_{max}. [nm] = CHCl₃: 638 (600), Film: 609, 657. PL λ_{max}. [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 620 nm) 673 (731), Film: (λ_{exc.} = 600 nm) 694 (737). E_g^{opt} [eV] = 2,05.

6.3.3.7 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(*N*-methylimidazolium)hexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,7-(2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol)]bromid (PCPDTImiBTz)



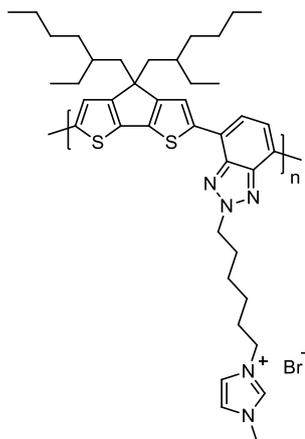
Gemäß der Synthesevorschrift **6.3.1.4** wurden 100 mg (0,111 mmol (WE)) **PCPDTBrBTz** und 2 mL *N*-Methylimidazol in 20 mL THF gerührt. Nach anschließender Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) wurden 116 mg (0,109 mmol (WE), 98 %) eines dunkelblauen Feststoffs erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 8,23-8,05 (m, 2 H), 7,68-7,40 (m, 6 H), 4,27-4,05 (m, 4 H), 3,99-3,75 (m, 8 H), 2,42-2,32 (m, 1 H), 2,24-2,13 (m, 4 H), 1,79 (s, 4 H), 1,68-1,07 (m, 32 H), 0,89 (s, 6 H). **UV/VIS** λ_{\max} . [nm] = MeOH: 638 (600), Film: 618 (662). **PL** λ_{\max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 610 nm) 669, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 620 nm) 715. **E_g^{opt}** [eV] = 2,00.

6.3.3.8 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethyl)hexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-(2-(6-bromhexyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol)] (PCPDTBTzBr)



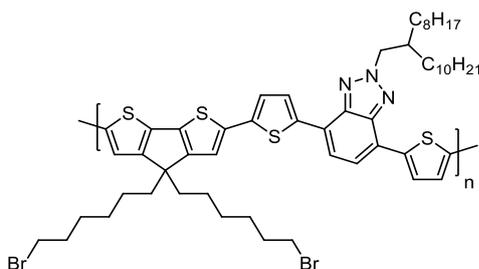
Unter inerten Bedingungen wurden 500 mg (0,510 mmol, 1,0 Äq.) Bisstannyl-CPDT **79**, 224 mg (0,510 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylbenzotriazol **97** und 29 mg (0,025 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 30 mL Toluol für 72 h bei 110 °C gerührt. Nach anschließender Aufarbeitung nach der Standardmethode für Polymere (siehe S. 149) wurden 35 mg (0,051 mmol (WE), 10 %) Produkt als dunkelblauer Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,02 (s, 2 H), 7,81-7,58 (m, 2 H), 5,02-4,77 (m, 2 H), 3,55-3,39 (m, 2 H), 2,40-2,25 (m, 2 H), 2,20-2,04 (m, 4 H), 1,96 (s, 4 H), 1,75-1,61 (m, 2 H), 1,15-0,99 (m, 14 H), 0,97-0,87 (m, 4 H), 0,77-0,57 (m, 12 H). **GPC** (CHCl₃) EtOAc-Fraktion: M_n : 17.500 g/mol; M_w : 67.500 g/mol; PDI: 3,85. **UV/VIS** λ_{\max} . [nm] = CHCl₃: 594, 627, Film: 601, 643. **PL** λ_{\max} . [nm] = CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 620 nm) 666, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 600 nm) 676. **E_g^{opt}** [eV] = 2,07.

6.3.3.9 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethyl)hexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-(2-(6-*N*-methylimidazolium)hexyl-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol)]bromid (PCPDTBTzImi)



Analog zur Vorschrift **6.3.1.4** wurden 27 mg (0,040 mmol (WE)) **PCPDTBTzBr** mit 1 mL *N*-Methylimidazol und 10 mL THF gerührt. Nach Dialyse gegen Methanol (drei Tage, MWCO: 3.500 g/mol) wurden 30 mg (0,039 mmol (WE), 98 %) Produkt als dunkelblauer Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,78-6,42 (m, 6 H), 4,23 (s, 2 H), 4,15-3,80 (m, 5 H), 2,51-0,58 (m, 42 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 588 (627), Film: 588 (633). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}} = 580 \text{ nm}$) 665, Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 580 \text{ nm}$) 679. **E_g^{opt}** [eV] = 2,08.

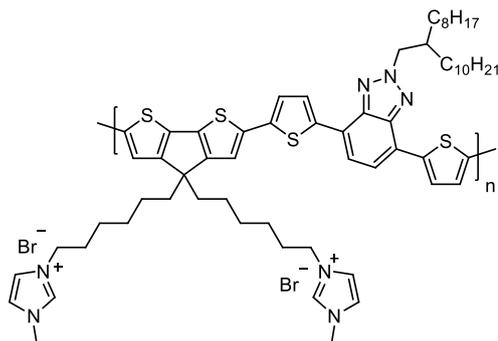
6.3.3.10 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol)] (PCPDTBrDTBTzO)



In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 273 mg (0,412 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexyl-CPDT **78**, 470 mg (0,412 mmol, 1,0 Äq.) Bis(stannylthienyl)-Benzotriazol **134** und 24 mg (0,021 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 20 mL Toluol für 72 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt nach der Standardmethode zur Polymeraufarbeitung (siehe S. 149) isoliert. Die Synthese lieferte 322 mg (0,302 mmol (WE), 73 %) Produkt als dunkelvioletten Feststoff mit metallischem Aussehen. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,16-8,03 (m, 2 H), 7,64 (s, 2 H), 7,15 (s, 4 H), 4,80 (s, 2 H), 3,38 (t, *J* = 6,8 Hz, 4 H), 2,38 (s, 1 H), 1,94 (s, 4 H), 1,87-1,69 (m, 4 H), 1,64-1,01 (m, 44 H), 1,01-0,76

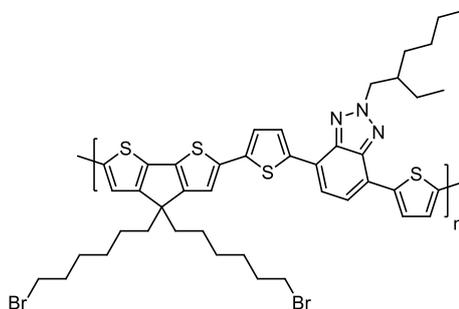
(m, 6 H). **GPC** (THF) CHCl_3 -Fraktion: M_n : 17.700 g/mol; M_w : 44.600 g/mol; PDI: 2,52. **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : 587 (609), Film: 587 (627). **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 560 nm) 646, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 590 nm) 678. E_g^{opt} [eV] = 2,10.

6.3.3.11 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(*N*-methylimidazolium)hexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazol]bromid (PCPDTImiDTBTzO)



Die Synthese wurde analog zu 2 mL *N*-Methylimidazol in 20 mL THF gerührt. Nach Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) konnten 113 mg (0,092 mmol (WE), 98 %) Produkt in Form eines dunkelvioletten Feststoffes isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,81-7,19 (m, 12 H), 4,16 (s, 4 H), 3,90 (s, 8 H), 2,00-0,57 (m, 59 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 583 (626), Film: 575 (625). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 580 nm) 670, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 570 nm) 685. E_g^{opt} [eV] = 2,13.

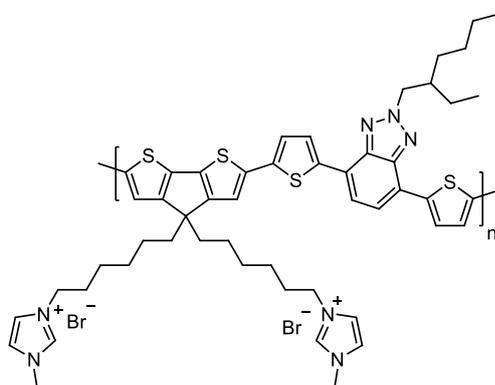
6.3.3.12 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-ethylhexyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol] (PCPDTBrDTBTzE)



In einem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 340 mg (0,514 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexyl-CPDT **78**, 500 mg (0,514 mmol, 1,0 Äq.) Bis(stannylthienyl)-Benzotriazol **135** und 18 mg (0,015 mmol, 3 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 20 mL Toluol 72 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Rohpolymer nach der Standardmethode zur

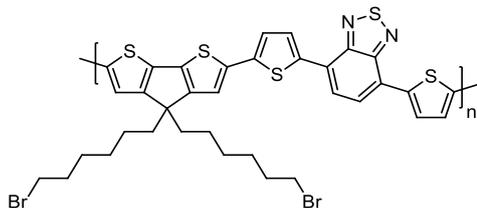
Polymeraufarbeitung isoliert (siehe S. 149). Die Synthese lieferte 297 mg (0,331 mmol (WE), 64 %) eines dunkelvioletten Feststoffs. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,18-8,03 (m, 2 H), 7,73-7,57 (m, 2 H), 7,25-7,11 (m, 4 H), 4,89-4,78 (m, 2 H), 3,44-3,33 (m, 4 H), 2,39-2,28 (m, 1 H), 2,03-1,88 (m, 2 H), 1,87-1,75 (m, 2 H), 1,53-1,43 (m, 6 H), 1,43-1,32 (m, 6 H), 1,31-1,18 (m, 4 H), 1,16-1,02 (m, 8 H), 1,02-0,90 (m, 6 H). **GPC** (THF) CHCl_3 -Fraktion: M_n : 7.400 g/mol; M_w : 14.600 g/mol; PDI: 1,98. **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : 558, Film: 586 (627). **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 560 nm) 628, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 590 nm) 677. E_g^{opt} [eV] = 2,09.

6.3.3.13 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(*N*-methylimidazolium)hexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-ethylhexyl)-2*H*-benzo[*d*]-[1,2,3]triazol]bromid (PCPDTImiDTBTzE)



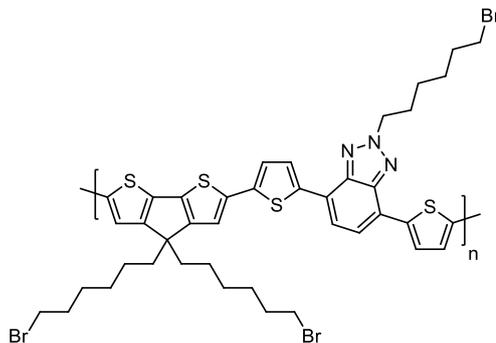
Entsprechend der Vorschrift in **Kapitel 6.3.1.4** wurden 50 mg (0,056 mmol (WE)) **PCPDTBrDTBTzE** mit 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF gerührt. Nach anschließender dreitägiger Dialyse gegen Methanol (MWCO: 3.500 g/mol) konnten 58 mg (0,055 mmol (WE), 98 %) eines dunkelvioletten Feststoffes mit metallischem Aussehen isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,93-7,10 (m, 12 H), 4,26-4,09 (m, 4 H), 4,07-3,79 (m, 8 H), 2,27-0,58 (m, 35 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 576 (630), Film: 594 (630). **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 560 nm) 624 (673), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 590 nm) 687. E_g^{opt} [eV] = 2,08.

6.3.3.14 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-(benzo[*c*][[2,1,3]thiadiazol)] (PCPDTBrDTBT)



Unter Argonatmosphäre wurden in einem Schlenkrohr 332 mg (0,501 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexyl-CPDT **78**, 440 mg (0,501 mmol, 1,0 Äq.) Stannylthieno-BT **133** und 29 mg (0,025 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 20 mL Toluol 4 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde das Rohpolymer nach der Standardaufarbeitungsmethode (siehe S. 149) isoliert, wonach 35 mg (0,044 mmol (WE), 9 %) Produkt in Form eines dunkelblauen Feststoffes anfielen. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,11-7,35 (m, 8 H), 3,43-3,28 (m, 4 H), 2,02-1,70 (m, 8 H), 1,43-0,99 (12 H). GPC (CHCl₃) CHCl₃-Fraktion: M_n: 4.700 g/mol. UV/VIS λ_{max}. [nm] = CHCl₃: 447, 618, Film: 457, 652. PL λ_{max}. [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 600 nm) 721, Film: (λ_{exc.} = 650 nm) 792. E_g^{opt} [eV] = 1,87.

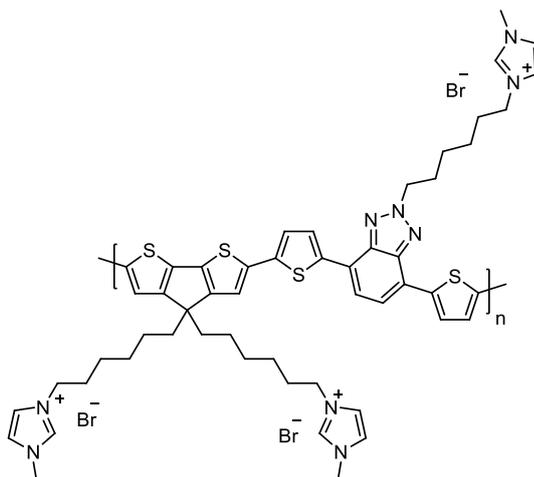
6.3.3.15 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-bromhexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(6-bromhexyl)-2*H*-benzo[*d*][[1,2,3]triazol)] (PCPDTBrDTBTzBr)



In einem Schlenkrohr wurden unter inerten Bedingungen 162 mg (0,244 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexyl-CPDT **78**, 250 mg (0,244 mmol, 1,0 Äq.) Stannylthieno-BTz **140** und 14 mg (0,012 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 10 mL Toluol für 48 h auf 110 °C erhitzt. Nach erfolgter Standardaufarbeitung für Polymere (siehe S. 149) wurden 154 mg (0,162 mmol (WE), 67 %) Produkt in Form eines dunkelvioletten Feststoffs isoliert. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,18-8,01 (m, 2 H), 7,73-7,56 (m, 2 H), 7,27-7,11 (m, 4 H), 4,98-4,84 (m, 2 H), 3,50-3,42 (m, 2 H), 3,42-3,31 (m, 4 H), 2,35-2,17 (m, 2 H), 2,06-1,73 (m, 8 H), 1,73-1,55 (m, 8 H), 1,45-0,97 (m, 10 H). GPC (THF) CHCl₃-Fraktion: M_n: 6.800 g/mol; M_w: 14.500 g/mol; PDI: 2,14.

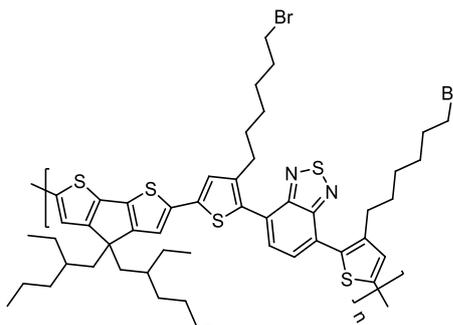
UV/VIS λ_{\max} . [nm] = CHCl₃: 556 (580), Film: 578 (613). **PL** λ_{\max} . [nm] = CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) 636 (689), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 580 nm) 678. **E_g^{opt}** [eV] = 2,09.

6.3.3.16 Poly[2,6-(4,4'-bis-6-(*N*-methylimidazolium)hexyl-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(6-(*N*-methylimidazoliumhexyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol)bromid (PCPDTImiDTBTzImi)



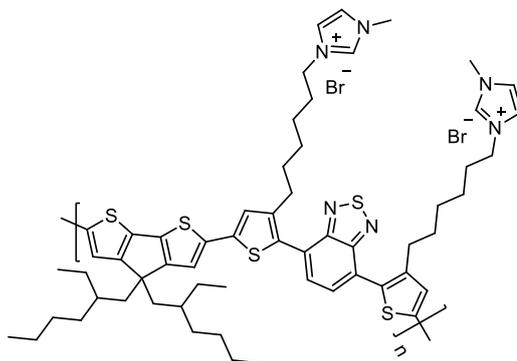
Die Synthese erfolgte analog zu **Kapitel 6.3.1.4**. Dazu wurden 80 mg (0,084 mmol (WE)) **PCPDTBrDTBTzBr** und 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF zur Reaktion gebracht. Anschließende Reinigung durch Dialyse (Methanol, drei Tage, „cutoff-limit“ der Dialysemembran: 3.500 g/mol) ergab eine Ausbeute von 98 mg (0,082 mmol (WE), 97 %) Produkt als dunkelvioletter Feststoff. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 8,12-6,95 (m, 14 H), 4,16 (s, 6 H), 4,05-3,71 (m, 11 H), 2,54-0,80 (m, 28 H). UV/VIS λ_{\max} . [nm] = MeOH: 559 (586), Film: 578 (623). **PL** λ_{\max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) 628 (655), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 580 nm) 699. **E_g^{opt}** [eV] = 2,08.

6.3.3.17 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-(bis(3-(6-bromhexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)] (PCPDTDTBrBT)



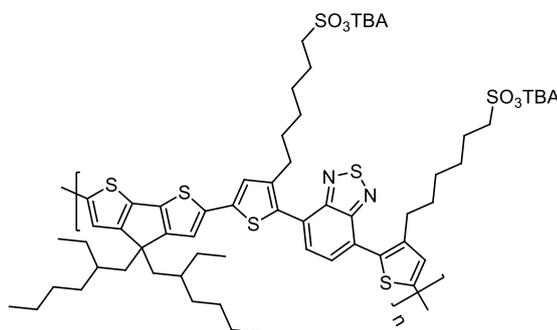
Unter Argonatmosphäre wurden 500 mg (0,510 mmol, 1,0 Äq.) Stannyl-CPDT **79**, 400 mg (0,510 mmol, 1,0 Äq.) Bisthienyl-BT **148** und 29 mg (0,025 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 30 mL Toluol für 72 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Standardaufarbeitung für Polymere (siehe S. 149), wonach 371 mg (0,361 mmol (WE), 71 %) dunkelbrauner Feststoff isoliert werden konnten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 7,73 (s, 2 H), 7,23-7,18 (m, 2 H), 7,17-7,13 (m, 2 H), 3,45-3,34 (m, 4 H), 2,75 (s, 4 H), 2,03-1,89 (m, 4 H), 1,89-1,80 (m, 4 H), 1,80-1,70 (m, 4 H), 1,51-1,35 (m, 8 H), 1,16-0,94 (m, 18 H), 0,87-0,78 (m, 6 H), 0,70 (t, *J* = 7,3 Hz, 6 H). **GPC** (CHCl₃) CHCl₃-Fraktion: *M_n*: 10.000 g/mol; *M_w*: 19.600 g/mol; PDI: 1,96. **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = CHCl₃: 428, 524, Film: 428, 534. **PL** λ_{max.} [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 500 nm) 702, Film: (λ_{exc.} = 520 nm) 685. **E_g^{opt}** [eV] = 2,18.

6.3.3.18 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-(bis(3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)]bromid (PCPDTDTImiBT)



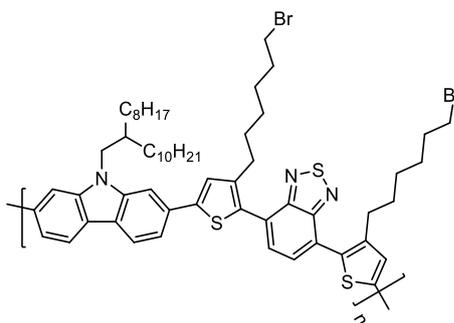
Die Synthese wurde analog zu **6.3.1.4** durchgeführt. Es wurden 100 mg (0,097 mmol (WE)) **PCPDTDTBrBT** und 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF zur Reaktion gebracht. Nach anschließender Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol), konnten 105 mg (0,088 mmol (WE), 91 %) Produkt in Form eines dunkelbraunen Feststoffs erhalten werden. **¹H-NMR** (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,90-7,81 (m, 2 H), 7,63 (s, 2 H), 7,57 (s, 4 H), 7,35-7,25 (m, 2 H), 4,19 (s, 4 H), 3,94 (s, 6 H), 2,84-2,67 (m, 4 H), 2,13-1,95 (m, 2 H), 1,93-1,80 (m, 8 H), 1,80-1,61 (m, 4 H), 1,48-1,26 (m, 10 H), 1,19-0,90 (m, 14 H), 0,85-0,58 (m, 12 H). **UV/VIS** λ_{max.} [nm] = MeOH: 429, 511, Film: 434, 538. **PL** λ_{max.} [nm] = MeOH: (λ_{exc.} = 500 nm) 689, Film: (λ_{exc.} = 530 nm) 697. **E_g^{opt}** [eV] = 2,15.

6.3.3.19 Poly[2,6-(4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-(4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:3,4-*b'*']dithiophen)-alt-4,7-(bis(3-(6-sulfonatohexyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)] (Tetrabutylammonium-Salz) (PCPDTDTSO₃BT)



Analog zu **6.3.2.4** wurden 50 mg (0,047 mmol (WE)) **PCPDTDTBrBT** gelöst in 20 mL THF und eine Mischung aus 1,8 mL 1 M TBAOH in Methanol und 0,2 mL Dimethylsulfit gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage gegen Methanol dialysiert („cutoff-limit“ der Dialysemembran: 3.500 g/mol), wonach 56 mg (0,046 mmol (WE), 98 %) eines braunen Feststoffs erhalten wurden. **¹H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*₆, 353 K) δ 7,86 (s, 2 H), 7,42 (s, 2 H), 7,39-7,25 (m, 2 H), 3,20 (dd, $J = 9,9; 6,9$ Hz, 16 H), 2,72 (s, 4 H), 2,38 (s, 4 H), 2,10-1,90 (m, 4 H), 1,64 (quint, $J = 8,1$ Hz, 16 H), 1,38 (dt, $J = 14,7; 7,4$ Hz, 16 H), 1,34-1,16 (m, 18 H), 1,14-1,00 (m, 16 H), 0,97 (t, $J = 7,4$ Hz, 24 H), 0,84-0,73 (m, 6 H), 0,69 (t, $J = 6,9$ Hz, 6 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 428, 514, Film: 436, 540. **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}} = 500$ nm) 695, Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 530$ nm) 692. **E_g^{opt}** [eV] = 2,16.

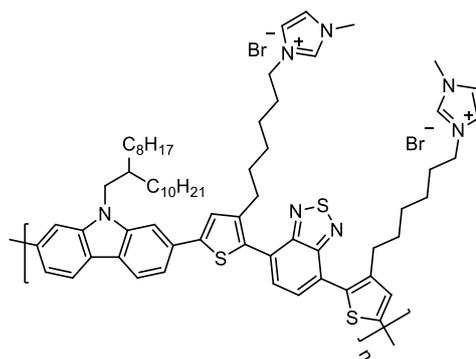
6.3.3.20 Poly[2,7-(9-(2-octyldodecyl)-9*H*-carbazol)-alt-4,7-(bis(3-(6-bromhexyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)] (PCarbDTBrBT)



Unter Schutzgas wurden 318 mg (0,455 mmol, 1,0 Äq.) Carbazol-Bisboronsäureester **152**, 356 mg (0,455 mmol, 1,0 Äq.) Alkylthienyl-BT **148**, 314 mg (2,273 mmol, 5,0 Äq.) Kaliumcarbonat und 26 mg (0,023 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 14 mL Toluol und 3 mL Wasser gelöst und nach der Zugabe von etwa fünf Tropfen Aliquat 336 für 48 h bei 80 °C

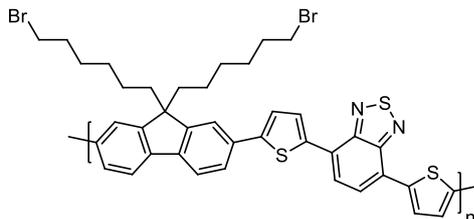
gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Rohpolymer nach der Standardmethode zur Polymeraufarbeitung isoliert (siehe S. 149), wonach 205 mg (0,191 mmol (WE), 42 %) Produkt in Form eines roten Feststoffs erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,12 (d, $J = 8,1$ Hz, 2 H), 7,78 (s, 2 H), 7,69 (s, 2 H), 7,62 (d, $J = 8,0$ Hz, 2 H), 7,46 (s, 2 H), 4,28 (s, 2 H), 3,57-3,32 (m, 4 H), 2,80 (s, 4 H), 2,33-2,17 (m, 1 H), 1,90-1,69 (m, 6 H), 1,43 (s, 16 H), 1,33-1,12 (m, 26 H), 0,94-0,77 (m, 6 H). **GPC** (CHCl_3) CHCl_3 -Fraktion: M_n : 25.000 g/mol; M_w : 96.000 g/mol; PDI: 3,84. **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : 371, 469, Film: 376, 488. **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : ($\lambda_{\text{exc.}} = 350$ nm) 644 (612), Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 430$ nm) 650. E_g^{opt} [eV] = 2,43.

6.3.3.21 Poly[2,7-(9-(2-octyldodecyl)-9H-carbazol)-alt-4,7-(bis(3-(6-(N-methylimidazolium)hexyl)thiophen-2-yl)benzo[c][2,1,3]thiadiazol)]bromid (PCarbDTImiBT)



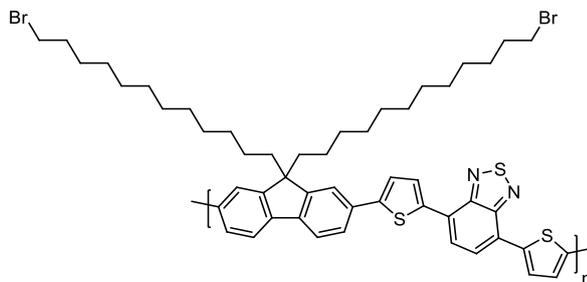
Analog zu **6.3.1.4** wurden 100 mg (0,093 mmol (WE) **PCarbDTBrBT** und 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF gerührt. Nach anschließender dreitägiger Dialyse gegen Methanol („cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) konnten 75 mg (0,061 mmol (WE), 65 %) eines dunkelroten Feststoffs isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 8,16-6,75 (m, 14 H), 4,68-4,47 (m, 6 H), 3,95 (s, 6 H), 1,82-0,25 (m, 59 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 370, 472, Film: 376, 488. **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}} = 480$ nm) 659, Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 450$ nm) 662. E_g^{opt} [eV] = 2,35.

6.3.3.22 Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)-9H-fluoren-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)(benzo[*c*][2,1,3]-thiadiazol)] (PF₆BrDTBT)



Unter Schutzgas wurden 700 mg (1,077 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylfluoren **155**, 946 mg (1,077 mmol, 1,0 Äq.) Bisstannylthienyl-BT **133** und 62 mg (0,054 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 20 mL Toluol gelöst 48 h auf 110 °C erhitzt. Anschließend wurden nach der Standardaufarbeitungsmethode für Polymere (siehe S. 149) 71 mg (0,090 mmol (WE), 8 %) Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffs erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,23-8,17 (m, 2 H), 8,02-7,53 (m, 2 H), 7,81-7,68 (m, 6 H), 7,57-7,43 (m, 2 H), 3,34-3,27 (m, 4 H), 2,18-2,01 (m, 4 H), 1,74-1,65 (m, 4 H), 1,36-1,05 (m, 8 H), 0,83-0,61 (m, 4 H). GPC (CHCl₃) CHCl₃-Fraktion: M_n: 2.200 g/mol; M_w: 3.000 g/mol; PDI: 1,36. UV/VIS λ_{max}. [nm] = CHCl₃: 378, 521. PL λ_{max}. [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 520 nm) 648.

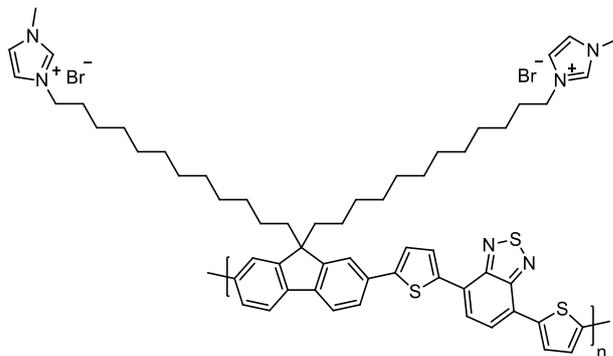
6.3.3.23 Poly[9,9-bis(12-bromdodecyl)-9H-fluoren-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-(benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol)] (PF₁₂BrDTBT)



Unter Argonatmosphäre wurden 466 mg (0,569 mmol, 1,0 Äq.) Bromdodecylfluoren **158**, 500 mg (0,569 mmol, 1,0 Äq.) Bisstannylthienyl-BT **133** und 33 mg (0,028 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 30 mL Toluol für 72 h auf 110 °C erhitzt. Das Rohpolymer wurde mit Chloroform verdünnt und nach der Standardmethode zur Polymeraufarbeitung (siehe S. 149) wonach 222 mg (0,231 mmol (WE), 41 %) Produkt in Form eines dunkelvioletten Feststoffs isoliert. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,24-8,13 (m, 2 H), 8,02-7,90 (m, 2 H), 7,81-7,67 (m, 6 H), 7,59-7,41 (m, 2 H), 3,35 (t, J = 6,9 Hz, 4 H), 2,12 (s, 4 H), 1,92-1,75 (m, 4 H), 1,46-0,98 (m, 32 H), 0,78 (s, 4 H). GPC (THF) CHCl₃-Fraktion: M_n: 6.900 g/mol; M_w:

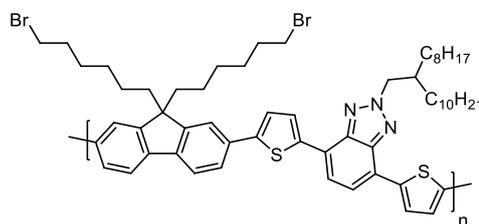
13.900 g/mol; PDI: 2,00. **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl₃: 383, 529, Film: 391, 554. **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 530 nm) 651, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) 671. **E_g^{opt}** [eV] = 2,18.

6.3.3.24 Poly[9,9-bis(12-(*N*-methylimidazolium)dodecyl)-9*H*-fluoren-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)(benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol]bromid (PF₁₂ImiDTBT)



Analog zu **6.3.1.4** wurden 75 mg (0,078 mmol (WE)) **PF₁₂BrDTBT** in 20 mL THF gelöst und mit 2 mL *N*-Methylimidazol über Nacht auf 80 °C erhitzt. Nach anschließender, dreitägiger Dialyse gegen Methanol (MWCO: 3.500 g/mol), konnten 81 mg (0,072 mmol (WE), 92 %) Produkt in Form eines dunkelvioletten Feststoffs isoliert werden. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 7,88-7,10 (m, 16 H), 3,92 (s, 10 H), 2,31-0,35 (m, 44 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 378, 503, Film: 383, 525. **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 500 nm) 657, Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 550 nm) 667. **E_g^{opt}** [eV] = 2,21.

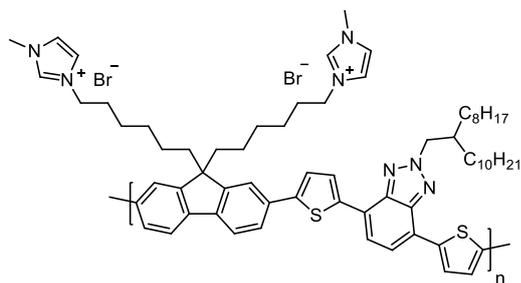
6.3.3.25 Poly[9,9-bis(6-bromohexyl)-9*H*-fluoren-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol] (PF₆BrDTBTz)



Unter Argonatmosphäre wurden 228 mg (0,350 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylfluoren **155**, 400 mg (0,350 mmol, 1,0 Äq.) Stannyldithienylbenzotriazol **134** und 20 mg (0,018 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 15 mL Toluol für 48 h auf 110 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung nach der Standardaufarbeitungsmethode für Polymere aufgearbeitet (siehe S. 149) und lieferte 184 mg (0,175 mmol (WE), 50 %) eines roten Feststoffs. **¹H-NMR**

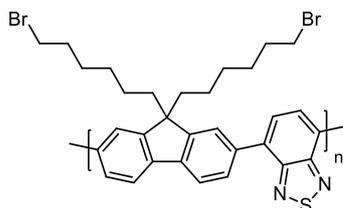
(400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,20 (s, 2 H), 7,84-7,65 (m, 8 H), 7,52 (s, 2 H), 4,83 (s, 2 H), 3,32 (t, $J = 6,7$ Hz, 4 H), 2,39 (s, 1 H), 2,26-1,94 (m, 4 H), 1,80-1,07 (m, 48 H), 0,98-0,59 (m, 6 H). **GPC** (THF) CHCl₃-Fraktion: M_n : 7.700 g/mol; M_w : 11.400 g/mol; PDI: 1,48. **UV/VIS** λ_{\max} . [nm] = CHCl₃: 474 (495), Film: 489 (511). **PL** λ_{\max} . [nm] = CHCl₃: ($\lambda_{\text{exc.}} = 480$ nm) 530 (561), Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 460$ nm) 586 (539, 637). E_g^{opt} [eV] = 2,52.

6.3.3.26 Poly[9,9-bis(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)-9*H*-fluoren-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)-2-(2-octyldodecyl)-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol]bromid (PFImiDTBTz)



Die Synthese erfolgte analog zu **6.3.1.4**. Dazu wurden 60 mg (0,057 mmol (WE)) **PFBrDTBTz** und 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) gereinigt. Die Synthese ergab 68 mg (0,056 mmol (WE), 98 %) eines rot-orangen Feststoffs. **¹H-NMR** (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 8,10-7,00 (m, 16 H), 4,62-4,44 (m, 2 H), 4,27-3,69 (m, 10 H), 1,95-0,54 (m, 49 H). **UV/VIS** λ_{\max} . [nm] = MeOH: 475 (493), Film: 489 (513). **PL** λ_{\max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}} = 480$ nm) 534 (569), Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 510$ nm) 586 (542, 631). E_g^{opt} [eV] = 2,50.

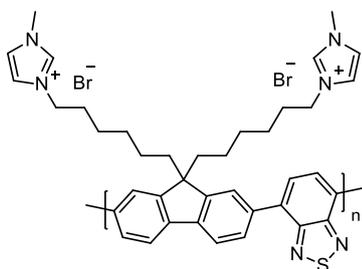
6.3.3.27 Poly[9,9-bis(6-bromohexyl)-9*H*-fluoren-*alt*-benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol] (F₆BrBT)



Unter Argonatmosphäre wurden 1,00 g (1,54 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylfluoren **155**, 0,60 g (1,54 mmol, 1,0 Äq.) BT-Boronsäureester **146**, 0,85 g (6,15 mmol, 4,0 Äq.) Kaliumcarbonat und 71 mg (0,062 mmol, 4 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 30 ml Toluol und 7,5 mL Wasser gelöst. Nach der Zugabe von zehn Tropfen Aliquat 336 wurde die Reaktionsmischung 72 h auf 80 °C

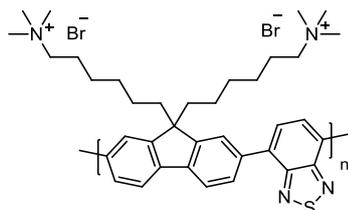
erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Standardmethode zur Aufarbeitung von Polymeren (siehe S. 149) wurden 768 mg (1,23 mmol, 80 %) Produkt als orangener Feststoff in der Chloroform-Fraktion isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 8,15-7,97 (m, 8 H), 3,34 (t, $J = 6,8$ Hz, 4 H), 2,21 (s, 4 H), 1,76 (quint, $J = 6,9$ Hz, 4 H), 1,38-1,31 (m, 4 H), 1,23 (s, 4 H), 0,99 (s, 4 H). **GPC** (CHCl_3) CHCl_3 -Fraktion: M_n : 16.700 g/mol; M_w : 39.300 g/mol; PDI: 2,35. **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : 321, 450, Film: 330, 478. **PL** λ_{max} . [nm] = CHCl_3 : ($\lambda_{\text{exc.}} = 470$ nm) 534, Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 450$ nm) 550. E_g^{opt} [eV] = 2,55.

6.3.3.28 Poly[9,9-bis(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)-9*H*-fluoren-*alt*-benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol]bromid (F₆ImiBT)



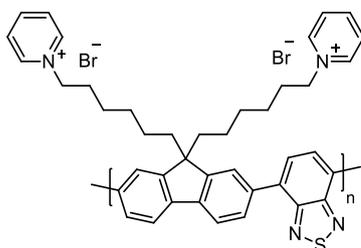
Analog zu **6.3.1.4** wurden 50 mg (0,080 mmol (WE)) **F₆BrBT** und 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF zur Reaktion gebracht. Nach Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) wurden 50 mg (0,063 mmol (WE), 79 %) Produkt als orangener Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 8,28 (s, 2 H), 8,23-8,01 (m, 5 H), 7,59-7,46 (m, 5 H), 4,16-4,04 (m, 4 H), 3,94-3,83 (m, 6 H), 2,31 (s, 4 H), 1,75 (s, 4 H), 1,49-1,09 (m, 8 H), 1,04-0,80 (m, 4 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 321, 450, Film: 329, 466. **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}} = 480$ nm) 553, Film: ($\lambda_{\text{exc.}} = 450$ nm) 565. E_g^{opt} [eV] = 2,65.

6.3.3.29 Poly[9,9-bis(6-trimethylammoniumhexyl)-9*H*-fluoren-*alt*-benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol]bromid (F₆MABT)



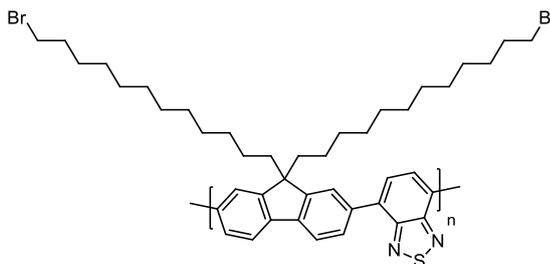
Die Synthese wurde entsprechend **6.3.1.2** durchgeführt, wobei 200 mg (0,319 mmol (WE)) **F₆BrBT** in 17 mL THF gelöst mit 2 mL einer 40 %igen NMe₃ Lösung in Wasser versetzt wurde. Dreitägige Dialyse („cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) gegen Methanol und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels lieferten 142 mg (0,191 mmol (WE), 60 %) eines orangenen Feststoffs. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 8,37-8,25 (m, 2 H), 8,25-7,98 (m, 6 H), 3,30-3,17 (m, 4 H), 3,14-2,96 (m, 18 H), 2,48-2,14 (m, 4 H), 1,64 (s, 4 H), 1,42-1,15 (m, 8 H), 0,94 (s, 4 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 319, 448. **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 450 nm) 553.

6.3.3.30 Poly[9,9-bis(6-pyridiniumhexyl)-9H-fluoren-*alt*-benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol]bromid (F₆PyBT)



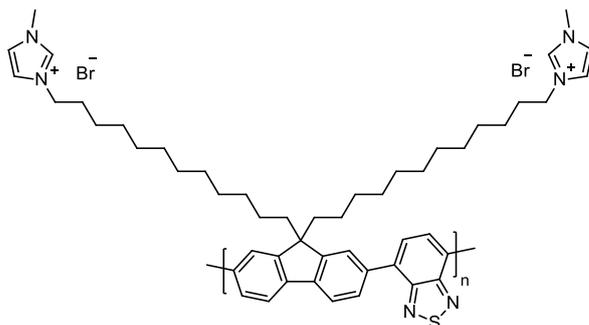
Analog zu **6.3.1.3** wurden 200 mg (0,319 mmol (WE)) **F₆BrBT** in 20 mL THF gelöst mit 2 mL Pyridin zur Reaktion gebracht. Nach anschließender Dialyse (drei Tage, „cutoff-limit“: 3.500 g/mol) gegen Methanol, wurden 55 mg (0,070 mmol (WE), 22 %) Produkt als oranger Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, MeOD, 300 K) δ 9,05-8,83 (m, 4 H), 8,53 (t, J = 7,9 Hz, 2 H), 8,28 (s, 2 H), 8,23-7,95 (m, 10 H), 4,63-4,45 (m, 4 H), 2,30 (s, 4 H), 1,89 (s, 4 H), 1,44-1,10 (m, 8 H), 1,01-0,77 (m, 4 H). **UV/VIS** λ_{max} . [nm] = MeOH: 320, 449. **PL** λ_{max} . [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 450 nm) 556.

6.3.3.31 Poly[9,9-bis(12-bromododecyl)-9H-fluoren-*alt*-benzo[*c*][2,1,3]thiadiazol] (PF₁₂BrBT)



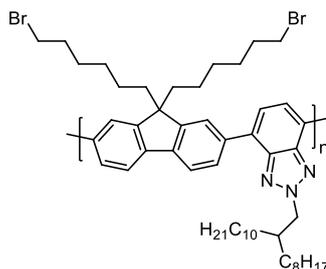
Unter Schutzgas wurden 0,844 g (1,031 mmol, 1,0 Äq.) Bromdodecylfluoren **152**, 0,400 g (1,031 mmol, 1,0 Äq.) BT-Boronsäureester **141**, 0,598 g (4,33 mmol, 4,2 Äq.) Kaliumcarbonat und 60 mg (0,052 mmol, 5 mol%) Pd(PPh₃)₄ in 20 mL Toluol und 5 mL Wasser 72 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung nach der Standardmethode für Polymere (S. 149) aufgearbeitet, wonach 590 mg (0,742 mmol (WE), 72 %) Produkt in Form eines dunkelorangeen Feststoffs erhalten wurden. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ 8,17-7,91 (m, 8 H), 3,42-3,35 (m, 4 H), 2,18 (s, 4 H), 1,89-1,79 (m, 4 H), 1,43-1,33 (m, 4 H), 1,33-1,08 (m, 28 H), 1,08-0,81 (m, 4 H). GPC (CHCl₃) CHCl₃-Fraktion: M_n: 27.500 g/mol; M_w: 70.100 g/mol; PDI: 2,55. UV/VIS λ_{max}. [nm] = CHCl₃: 321, 454, Film: 330, 468. PL λ_{max}. [nm] = CHCl₃: (λ_{exc.} = 450 nm) 533, Film: (λ_{exc.} = 450 nm) 546. E_g^{opt} [eV] = 2,63.

6.3.3.32 Poly[9,9-bis(12-(*N*-methylimidazolium)dodecyl)-9*H*-fluoren-*alt*-benzo[*c*][2,1,3]-thiadiazol]bromid (PF₁₂ImiBT)



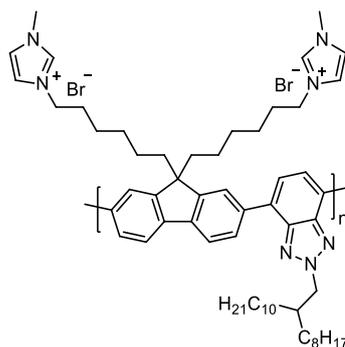
Die Synthese erfolgte analog zu **6.3.1.4**. Dazu wurden 150 mg (0,189 mmol (WE)) PF₁₂BrBT und 2 mL *N*-Methylimidazol in 20 mL THF gerührt. Durch anschließende Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Membran: 3.500 g/mol) konnten 51 mg (0,053 mmol (WE), 28 %) eines orangenen Feststoffs erhalten werden. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 353 K) δ 9,25 (s, 2 H), 8,20 (s, 8 H), 7,66 (s, 4 H), 4,16 (s, 4 H), 3,89 (s, 6 H), 1,78 (s, 4 H), 1,38-1,08 (m, 36 H), 0,95 (s, 4 H). UV/VIS λ_{max}. [nm] = MeOH/CHCl₃: 320, 448, Film: 330, 469. PL λ_{max}. [nm] = MeOH/CHCl₃: (λ_{exc.} = 450 nm) 551, Film: (λ_{exc.} = 450 nm) 549. E_g^{opt} [eV] = 2,66.

6.3.3.33 Poly[9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluoren-*alt*-2-(2-octyldodecyl)-2H-benzo[*d*][1,2,3]triazol] (PFBrBTz)



Unter inerten Bedingungen wurden 225 mg (0,403 mmol, 1,0 Äq.) Dibrombenzotriazol **128**, 300 mg (0,403 mmol, 1,0 Äq.) Bromhexylfluorenbisboronsäureester **167**, 234 mg (1,693 mmol, 4,2 Äq.) K_2CO_3 und 14 mg (0,012 mmol, 3 mol%) $Pd(PPh_3)_4$ in 10 mL Toluol und 4 mL Wasser mit fünf Tropfen Aliquat 336 drei Tage bei 80 °C gerührt. Nach anschließender Standard-Polymeraufarbeitung (siehe S. 149) konnten 130 mg (0,147 mmol (WE), 36 %) Produkt in Form eines orangenen Feststoffes erhalten werden. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ 8,30-7,68 (m, 8 H), 4,80 (s, 2 H), 3,45-3,22 (m, 4 H), 2,44 (s, 1 H), 2,26-2,06 (m, 6 H), 1,77-1,08 (m, 46 H), 0,91 (s, 6 H). GPC ($CHCl_3$) EtOAc-Fraktion: M_n : 7.700 g/mol; M_w : 11.200 g/mol; PDI: 1,46. UV/VIS λ_{max} . [nm] = $CHCl_3$: 412, Film: 428. PL λ_{max} . [nm] = $CHCl_3$: (λ_{exc} . = 420 nm) 466 (493), Film: (λ_{exc} . = 420 nm) 483 (518). E_g^{opt} [eV] = 2,91.

6.3.3.34 Poly[9,9-bis(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)-9H-fluoren-*alt*-2-(2-octyldodecyl)-2H-benzo[*d*][1,2,3]triazol]bromid (PFImiBTz)



Die Synthese wurde analog zu **6.3.1.4** durchgeführt, wobei 50 mg (0,056 mmol (WE)) **PFBrBTz** mit 1 mL *N*-Methylimidazol in 10 mL THF umgesetzt wurden. Nach anschließender Dialyse gegen Methanol (drei Tage, „cutoff-limit“ der Dialysemembran: 3.500 g/mol) wurden 58 mg (0,054 mmol (WE), 98 %) Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten. 1H -NMR (600 MHz, MeOD, 300 K) δ 8,41-8,24 (m, 3 H), 8,05-7,86 (m, 3 H), 7,54-7,40 (m, 6 H), 4,62-4,56 (m, 2 H), 4,12-3,98 (m, 4 H), 3,91-3,78 (m, 6 H), 2,45-

2,00 (m, 5 H), 1,76-1,63 (m, 4 H), 1,58-1,06 (m, 44 H), 0,98-0,78 (m, 6 H). **UV/VIS** λ_{max} [nm] = MeOH: 412, Film: 428. **PL** λ_{max} [nm] = MeOH: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 430 nm) 464 (490), Film: ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 430 nm) 481 (517). **E_g^{opt}** [eV] = 2,87.

7. Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

7.1.1 Allgemein

Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskopie
APCI	<i>atmospheric-pressure chemical ionization</i>
Äq.	Äquivalent/e
b	breit
BHJ	<i>bulk heterojunction</i>
bzw.	beziehungsweise
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
ca.	circa
calc.	<i>calculated</i>
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
EI	Elektronenstoßionisation
Em.	Emission
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
exc.	<i>excitation</i>
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Planksches Wirkumsquantum
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
ICT	<i>integer charge transfer</i>
Kap.	Kapitel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Multipllett, medium
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
max.	maximal/Maximum
MS	Massenspektroskopie
MWCO	Größenausschlussgrenze
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>

norm.	normiert
opt.	<i>optical</i>
PCE	<i>power conversion efficiency</i>
PL	Photolumineszenz
quart	Quartett
quint	Quintett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SAM	<i>self assembled monolayers</i>
sept	Septett
sext	Sextett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TOF	<i>time of flight</i>
UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich
WE	Wiederholungseinheit
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
z.B.	zum Beispiel

7.1.2 Verbindungen

BT	Benzo[c][2,1,3]thiadiazol
BTz	<i>1H</i> -Benzotriazol
COD	1,5-Cyclooctadien
CPDT	Cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen
CP	<i>conjugated polymer</i>
CPE	<i>conjugated polyelectrolyte</i>
DCM	Dichlormethan
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPP	2,5-Dihydropyrrolo[4,3- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat

EtOH	Ethanol
ITO	Indiumzinnoxid
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni(COD) ₂	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
Ni(dppp)Cl ₂	[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]dichloronickel
P3HT	Poly-3-hexylthiophen
PdCl ₂ (dppf)	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II)
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxithiophen
PSS	Polystyrolsulfonat
T	Thiophen
TBA	Tetra- <i>n</i> -butylammonium
TBABr	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid
TBAOH	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhydroxid
<i>t</i> -BuMgCl	<i>tert</i> -Butylmagnesiumchlorid
TFSI	Trifluormethansulfonimid
THF	Tetrahydrofuran

7.1.3 Einheiten

%	Prozent
°C	Grad Celsius
μmol	Micromol
a.u.	<i>arbitrary unit</i>
cm	Zentimeter
d	Tage
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
gew%	Gewichtsprozent
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin

L	Liter
m	Meter
M	molar
mbar	Millibar
meV	Millielektronenvolt
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
mol%	Molprozent
nm	Nanometer
ppm	<i>parts per million</i>
S	Siemens
t _r	Retentionszeit
V	Volt

7.1.4 Formelzeichen

$\delta^{+/-}$	positiver/negativer Pol
e ⁻	Elektron
E _g ^{opt}	optische Bandlücke
°	Grad
h ⁺	positives Loch
I _{SC}	Kurzschlussstrom
J	Kopplungskonstante
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M _w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
v	Frequenz
PDI	Polydispersitätsindex
P _n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
V _{OC}	Leerlaufspannung
λ	Wellenlänge
λ _{exc.}	Anregungswellenlänge

$\lambda_{\text{max. Abs./Em.}}$

(absolutes) Absorptions-/Emissionsmaximum

7.2 Literaturverzeichnis

- (1) Hess, M.; Jones, R. G.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kratochvíl, P.; Kubisa, P.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Tabak, D.; Vohlídal, J.; Wilks, E. S. *Pure and Applied Chemistry* **2006**, *78*, 2067–2074.
- (2) Pu, K.-Y.; Wang, G.; Liu, B. *Design and Synthesis of Conjugated Polyelectrolytes*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2013**.
- (3) Fuoss, R. M. *Science* **1948**, 545–550.
- (4) Rabiee, A. *J. Vinyl Addit. Technol. (Journal of Vinyl and Additive Technology)* **2010**, *1*, 111–119.
- (5) McCormick, C. L.; Salazar, L. C. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1896–1900.
- (6) Panarin, E. F.; Solovskii, M. V.; Zaikina, N. A.; Afinogenov, E. G. *Makromol. Chem., Suppl.* **1985**, *9*, 25–33.
- (7) Hoover, M. F. *J. Macromol. Sci. A* **1970**, *4*, 1327–1418.
- (8) Hsu, Y. G.; Hsu, M. J.; Chen, K. M. *Makromol. Chem.* **1991**, 999–1008.
- (9) Laschewsky, A. *Polymers* **2014**, *6*, 1544–1601.
- (10) Georgiev, G. S.; Kamenska, E. B.; Vassileva, E. D.; Kamenova, I. P.; Georgieva, V. T.; Iliev, S. B.; Ivanov, I. A. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1329–1334.
- (11) Davidson, N. S.; Fetters, L. J.; Funk, W. G.; Graessley, W. W.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1988**, *21*, 112–121.
- (12) Belloni, L.; Drifford, M. *Chem. Phys.* **1984**, *83*, 147–154.
- (13) Lifson, S.; Kaufman, B.; Lifson, H. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1356–1362.
- (14) Alexandrowicz, Z. *J. Polym. Sci.* **1962**, *56*, 97–114.
- (15) Eisenberg, H. *Biophys. Chem.* **1977**, *7*, 3–13.
- (16) Ikegami, A.; Imai, N. *J. Polym. Sci.* **1962**, *56*, 133–152.
- (17) Wyatt, N. B.; Liberatore, M. W. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3346–3352.
- (18) Schlenoff, J. B. *Langmuir* **2014**, *30*, 9625–9636.
- (19) Siegel, R. A.; Firestone, B. A. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3254–3259.
- (20) Katchalsky, A. *J. Polym. Sci.* **1954**, *12*, 159–184.
- (21) Xin, B.; Hao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 769–782.

- (22) Xu, W.; Ledin, P. A.; Shevchenko, V. V.; Tsukruk, V. V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12570–12596.
- (23) Reuter, J. M. *Chem.-Ing.-Tech* **1976**, *48*, 389–394.
- (24) La Mer, V. K. *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, *42*, 248–254.
- (25) Mortimer, D. A. *Polym. Int.* **1991**, *25*, 29–41.
- (26) Petzold, G.; Nebel, A.; Buchhammer, H.-M.; Lunkwitz, K. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 125–130.
- (27) Wang, H.; Nakamura, H.; Yao, K.; Uehara, M.; Nishimura, S.; Maeda, H.; Abe, E. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1937–1940.
- (28) Scherf, U.; List, E.J.W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477–487.
- (29) Facchetti, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733–758.
- (30) Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1979**, *366*, 23–46.
- (31) Mei, J.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2013**, *26*, 604–615.
- (32) McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93–116.
- (33) Johansson, T.; Mammo, W.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1316–1323.
- (34) Scherf, U. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853–1864.
- (35) Fang, J.; Wallikewitz, B. H.; Gao, F.; Tu, G.; Müller, C.; Pace, G.; Friend, R. H.; Huck, W. T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 683–685.
- (36) Zhang, M.; Guo, X.; Yang, Y.; Zhang, J.; Zhang, Z.-G.; Li, Y. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2900–2906.
- (37) Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378–3379.
- (38) Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 371–374.
- (39) Babel, A.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656–13657.
- (40) Morana, M.; Wegscheider, M.; Bonanni, A.; Kopidakis, N.; Shaheen, S.; Scharber, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1757–1766.
- (41) Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465–468.
- (42) Søndergaard, R.; Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C. *Mater. Today* **2012**, *15*, 36–49.
- (43) Søndergaard, R. R.; Hösel, M.; Krebs, F. C. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2013**, *51*, 16–34.
- (44) Krebs, F. C.; Gevorgyan, S. A.; Alstrup, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5442–5451.

- (45) Gibson, G. L.; McCormick, T. M.; Seferos, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 539–547.
- (46) Manion, J. G.; Ye, S.; Proppe, A. H.; Laramée, A. W.; McKeown, G. R.; Kynaston, E. L.; Kelley, S. O.; Sargent, E. H.; Seferos, D. S. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 5033–5042.
- (47) van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1235–1243.
- (48) Uy, R. L.; Yan, L.; Li, W.; You, W. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2289–2295.
- (49) Zhou, H.; Yang, L.; Xiao, S.; Liu, S.; You, W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 811–820.
- (50) Zhong, W.; Xiao, J.; Sun, S.; Jiang, X.-F.; Lan, L.; Ying, L.; Yang, W.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4719–4727.
- (51) Zhang, W.; Smith, J.; Watkins, S. E.; Gysel, R.; McGehee, M.; Salleo, A.; Kirkpatrick, J.; Ashraf, S.; Anthopoulos, T.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11437–11439.
- (52) Jenekhe, S. A.; Lu, L.; Alam, M. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7315–7324.
- (53) Park, Y. S.; Kale, T. S.; Nam, C.-Y.; Choi, D.; Grubbs, R. B. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7964–7967.
- (54) Zhou, E.; Cong, J.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 763–768.
- (55) Guo, X.; Kim, F. S.; Seger, M. J.; Jenekhe, S. A.; Watson, M. D. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1434–1442.
- (56) Szumilo, M. M.; Gann, E. H.; McNeill, C. R.; Lemaury, V.; Oliver, Y.; Thomsen, L.; Vaynzof, Y.; Sommer, M.; Sirringhaus, H. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6796–6804.
- (57) Yuan, M.; Durban, M. M.; Kazarinoff, P. D.; Zeigler, D. F.; Rice, A. H.; Segawa, Y.; Luscombe, C. K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4061–4069.
- (58) Durban, M. M.; Kazarinoff, P. D.; Luscombe, C. K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6348–6352.
- (59) Jiang, H.; Taranekekar, P.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4300–4316.
- (60) Scherf, U.; Gutacker, A.; Koenen, N. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1086–1097.
- (61) Knaapila, M.; Costa, T.; Garamus, V. M.; Kraft, M.; Drechsler, M.; Scherf, U.; Burrows, H. D. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4017–4027.
- (62) Knaapila, M.; Costa, T.; Garamus, V. M.; Kraft, M.; Drechsler, M.; Scherf, U.; Burrows, H. D. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 3231–3241.

- (63) Knaapila, M.; Evans, R. C.; Garamus, V. M.; Almásy, L.; Székely, N. K.; Gutacker, A.; Scherf, U.; Burrows, H. D. *Langmuir* **2010**, *26*, 15634–15643.
- (64) Henson, Z. B.; Zhang, Y.; Nguyen, T.-Q.; Seo, J. H.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4163–4166.
- (65) Mai, C.-K.; Zhou, H.; Zhang, Y.; Henson, Z. B.; Nguyen, T.-Q.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12874–12878.
- (66) Kraft, M. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2016**.
- (67) Kraft, M.; Adamczyk, S.; Polywka, A.; Zilberberg, K.; Weijtens, C.; Meyer, J.; Görrn, P.; Riedl, T.; Scherf, U. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11758–11765.
- (68) Seo, J. H.; Gutacker, A.; Sun, Y.; Wu, H.; Huang, F.; Cao, Y.; Scherf, U.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8416–8419.
- (69) Knaapila, M.; Stewart, B.; Costa, T.; Rogers, S. E.; Pragana, J.; Fonseca, S. M.; Valente, A. J. M.; Ramos, M. L.; Murtinho, D.; Pereira, J. C.; Mallavia, R.; Burrows, H. D. *Macromolecules* **2016**, *49*, 9119–9131.
- (70) Brendel, J. C.; Schmidt, M. M.; Hagen, G.; Moos, R.; Thelakkat, M. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1992–1998.
- (71) Duarte, A.; Pu, K.-Y.; Liu, B.; Bazan, G. C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 501–515.
- (72) Seo, J. H.; Nguyen, T.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10042–10043.
- (73) Cui, Q.; Bazan, G. C. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 202–211.
- (74) Shi, Y.; Mai, C.-K.; Fronk, S. L.; Chen, Y.; Bazan, G. C. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6343–6349.
- (75) Lee, W.; Seo, J. H.; Woo, H. Y. *Polymer* **2013**, *54*, 5104–5121.
- (76) Wu, J.-S.; Cheng, S.-W.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1113–1154.
- (77) Huo, L.; Hou, J. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2453–2461.
- (78) El-Shehawy, A. A.; Abdo, N. I.; El-Barbary, A. A.; Lee, J.-S. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4841–4852.
- (79) Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5016–5017.
- (80) Bao, Q.; Liu, X.; Wang, E.; Fang, J.; Gao, F.; Braun, S.; Fahlman, M. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500204.
- (81) Kumar, A.; Pace, G.; Bakulin, A. A.; Fang, J.; Ho, P. K. H.; Huck, W. T. S.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1589–1596.
- (82) Hou, Guo. *Active Layer Materials for Organic Solar Cells*.

- (83) Aernouts, T.; Aleksandrov, T.; Giroto, C.; Genoe, J.; Poortmans, J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 33306.
- (84) Alam, M. M.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4647–4656.
- (85) Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Wadsworth, A.; Baran, D.; Yousaf, S. A.; Nielsen, C. B.; Tan, C.-H.; Dimitrov, S. D.; Shang, Z.; Gasparini, N.; Alamoudi, M.; Laquai, F.; Brabec, C. J.; Salleo, A.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Nature Communications*, *7*, 1–11.
- (86) Koch, N. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1438–1455.
- (87) Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929–1940.
- (88) Kang, H.; Lee, W.; Oh, J.; Kim, T.; Lee, C.; Kim, B. J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2424–2434.
- (89) Kippelen, B.; Brédas, J.-L. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251–261.
- (90) Choy. *Organic Solar Cells*; Springer London: London, **2013**. 978-1-4471-4822-7.
- (91) Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450–1472.
- (92) Min, J.; Zhang, H.; Stubhan, T.; Luponosov, Y. N.; Kraft, M.; Ponomarenko, S. A.; Ameri, T.; Scherf, U.; Brabec, C. J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11306–11311.
- (93) Li, J.; Grimsdale, A. C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2399–2410.
- (94) Albrecht, S.; Schindler, W.; Kurpiers, J.; Kniepert, J.; Blakesley, J. C.; Dumsch, I.; Allard, S.; Fostiropoulos, K.; Scherf, U.; Neher, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 640–645.
- (95) Tseng, T.-C.; Urban, C.; Wang, Y.; Otero, R.; Tait, S. L.; Alcamí, M.; Eciija, D.; Trelka, M.; Gallego, J. M.; Lin, N.; Konuma, M.; Starke, U.; Nefedov, A.; Langner, A.; Wöll, C.; Herranz, M. A.; Martín, F.; Martín, N.; Kern, K.; Miranda, R. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 374–379.
- (96) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Baek, N. S.; Ma, H.; Jen, A. K.-Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5113–5119.
- (97) Chen, W.; Huang, C.; Gao, X. Y.; Wang, L.; Zhen, C. G.; Qi, D.; Chen, S.; Zhang, H. L.; Loh, K. P.; Chen, Z. K.; Wee, A. T. S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26075–26080.
- (98) Beaumont, N.; Hancox, I.; Sullivan, P.; Hatton, R. A.; Jones, T. S. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1708–1711.
- (99) Sharma, A.; Haldi, A.; Potscavage Jr., W. J.; Hotchkiss, P. J.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5298–5302.
- (100) Azzaroni, O.; Brown, A. A.; Huck, W. T. S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 151–154.
- (101) Wang, L.; Lin, Y.; Su, Z. *Soft Matter* **2009**, *5*, 2072–2078.
- (102) Choi, H.; Mai, C.-K.; Kim, H.-B.; Jeong, J.; Song, S.; Bazan, G. C.; Kim, J. Y.; Heeger, A. J. *Nature Communications* **2015**, *6*, 7348.

- (103) Liu, C.; Tan, Y.; Li, C.; Wu, F.; Chen, L.; Chen, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 19024–19033.
- (104) Bao, Q.; Liu, X.; Braun, S.; Gao, F.; Fahlman, M. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1400403.
- (105) Bokdam, M.; Çakır, D.; Brocks, G. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 113303.
- (106) Gruenewald, M.; Schirra, L. K.; Winget, P.; Kozlik, M.; Ndione, P. F.; Sigdel, A. K.; Berry, J. J.; Forker, R.; Brédas, J.-L.; Fritz, T.; Monti, O. L. A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4865–4873.
- (107) Duan, C.; Wang, L.; Zhang, K.; Guan, X.; Huang, F. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1665–1669.
- (108) Duan, C.; Zhang, K.; Guan, X.; Zhong, C.; Xie, H.; Huang, F.; Chen, J.; Peng, J.; Cao, Y. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1298–1307.
- (109) Lim, G. E.; Ha, Y. E.; Jo, M. Y.; Park, J.; Kang, Y.-C.; Kim, J. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6508–6513.
- (110) Mai, C.-K.; Schlitz, R. A.; Su, G. M.; Spitzer, D.; Wang, X.; Fronk, S. L.; Cahill, D. G.; Chabinyk, M. L.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13478–13481.
- (111) Lohwasser, R. H.; Thelakkat, M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3388–3397.
- (112) Houston, J. E.; Kraft, M.; Mooney, I.; Terry, A. E.; Scherf, U.; Evans, R. C. *Langmuir* **2016**, *32*, 8141–8153.
- (113) Inal, S.; Kölsch, J. D.; Chiappisi, L.; Kraft, M.; Gutacker, A.; Janietz, D.; Scherf, U.; Gradzielski, M.; Laschewsky, A.; Neher, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 435–445.
- (114) Costa, T.; Azevedo, D. de; Stewart, B.; Knaapila, M.; Valente, A. J. M.; Kraft, M.; Scherf, U.; Burrows, H. D. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 8036–8046.
- (115) Helberger, J. H.; Lantermann, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1954**, *586*, 158–164.
- (116) Leclerc, M.; Faid, K. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1087–1094.
- (117) Urbánek, P.; Di Martino, A.; Gladyš, S.; Kuřitka, I.; Minařík, A.; Pavlova, E.; Bondarev, D. *Synth. Met.* **2015**, *202*, 16–24.
- (118) Homocianu, M.; Airinei, A.; Dorohoi, D. O. *J. Adv. Res.* **2011**, *2*, 1–9.
- (119) Kim, T. Y.; Lee, H. W.; Stoller, M.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S.; Suh, K. S. *ACS Nano* **2011**, *5*, 436–442.
- (120) Costantini, N.; Wegner, G.; Mierzwa, M.; Pakula, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1345–1354.
- (121) Javier, A. E.; Patel, S. N.; Hallinan, D. T.; Srinivasan, V.; Balsara, N. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9848–9851.

- (122) Porcarelli, L.; Shaplov, A. S.; Salsamendi, M.; Nair, J. R.; Vygodskii, Y. S.; Mecerreyes, D.; Gerbaldi, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 10350–10359.
- (123) Meyer, W. H. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 439–448.
- (124) Dusastre. *Materials for sustainable energy: A collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*; Nature Pub. Group: London, **2010**. 978-981-4317-64-1.
- (125) Ohno, H.; Ito, K. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 751–752.
- (126) Reiche, A. Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität-Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2001**.
- (127) Weingärtner, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
- (128) Nakamura, K.; Fukao, K.; Inoue, T. *J. Soc. Rheol., Jpn* **2013**, *41*, 21–27.
- (129) Choi, U. H.; Mittal, A.; Price, T. L.; Gibson, H. W.; Runt, J.; Colby, R. H. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1175–1186.
- (130) Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629–635.
- (131) Ohno. *Electrochemical aspects of ionic liquids*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, **2005**. 0471648515.
- (132) Pipertzis, A.; Zardalidis, G.; Wunderlich, K.; Klapper, M.; Müllen, K.; Floudas, G. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1981–1990.
- (133) La Cruz, D. S.-d.; Green, M. D.; Ye, Y.; Elabd, Y. A.; Long, T. E.; Winey, K. I. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2012**, *50*, 338–346.
- (134) Iacob, C.; Matsumoto, A.; Brennan, M.; Liu, H.; Paddison, S. J.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Sangoro, J.; Runt, J. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 941–946.
- (135) Giernoth, R.; Bankmann, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2881–2886.
- (136) Bocharova, V.; Wojnarowska, Z.; Cao, P.-F.; Fu, Y.; Kumar, R.; Li, B.; Novikov, V. N.; Zhao, S.; Kisliuk, A.; Saito, T.; Mays, J. W.; Sumpter, B. G.; Sokolov, A. P. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 11511–11519.
- (137) Dobrynin, A. V. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9519–9527.
- (138) Wojnarowska, Z.; Feng, H.; Fu, Y.; Cheng, S.; Carroll, B.; Kumar, R.; Novikov, V. N.; Kisliuk, A. M.; Saito, T.; Kang, N.-G.; Mays, J. W.; Sokolov, A. P.; Bocharova, V. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6710–6721.
- (139) Zhai, L.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 901–905.
- (140) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641–4644.

- (141) Miller, R. L.; Boyer, R. F.; Heijboer, J. J. *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22*, 2021–2041.
- (142) Moritz, R.; Zardalidis, G.; Butt, H.-J.; Wagner, M.; Müllen, K.; Floudas, G. *Macromolecules* **2013**, *47*, 191–196.
- (143) Fischer, R. F. *Industrial and Engineering Chemistry* **1964**, *56*, 41–45.
- (144) Gutacker, A.; Koenen, N.; Scherf, U.; Adamczyk, S.; Pina, J.; Fonseca, S. M.; Valente, A. J.M.; Evans, R. C.; Seixas de Melo, J.; Burrows, H. D.; Knaapila, M. *Polymer* **2010**, *51*, 1898–1903.
- (145) Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594–1601.
- (146) Palermo, E. F.; McNeil, A. J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5948–5955.
- (147) Asawapirom, U.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 746–749.
- (148) Asawapirom, U. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2003**.
- (149) Choi, U. H.; Ye, Y.; La Salas de Cruz, D.; Liu, W.; Winey, K. I.; Elabd, Y. A.; Runt, J.; Colby, R. H. *Macromolecules* **2014**, *47*, 777–790.
- (150) Stricker, M.; Oelkers, B.; Rosenau, C. P.; Sundermeyer, J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1042–1057.
- (151) Nakamura, K.; Saiwaki, T.; Fukao, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6092–6098.
- (152) Kesters, J.; Govaerts, S.; Pirotte, G.; Drijkoningen, J.; Chevrier, M.; van den Brande, N.; Liu, X.; Fahlman, M.; van Mele, B.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Manca, J.; Clément, S.; Hauff, E. von; Maes, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6309–6314.
- (153) Yang, X.; Ge, J.; He, M.; Ye, Z.; Liu, X.; Peng, J.; Qiu, F. *Macromolecules* **2016**, *49*, 287–297.
- (154) Zhao, X.; Zhan, X. *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 3728–3743.
- (155) Banal, J. L.; Subbiah, J.; Graham, H.; Lee, J.-K.; Ghiggino, K. P.; Wong, W. W. H. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1077–1083.
- (156) Liang, Y.; Chen, Z.; Jing, Y.; Rong, Y.; Facchetti, A.; Yao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4956–4959.
- (157) Russ, B.; Robb, M. J.; Popere, B. C.; Perry, E. E.; Mai, C.-K.; Fronk, S. L.; Patel, S. N.; Mates, T. E.; Bazan, G. C.; Urban, J. J.; Chabinyc, M. L.; Hawker, C. J.; Segalman, R. A. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1914–1919.
- (158) Lim, J. M.; Kim, P.; Yoon, M.-C.; Sung, J.; Dehm, V.; Chen, Z.; Würthner, F.; Kim, D. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 388–397.

- (159) Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Tuladhar, P. S.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3272–3275.
- (160) Li, W.; Roelofs, W. S. C.; Turbiez, M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3304–3309.
- (161) Wang, N.; Chen, Z.; Wei, W.; Jiang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17060–17068.
- (162) Gong, X.; Li, G.; Li, C.; Zhang, J.; Bo, Z. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20195–20200.
- (163) Bridges, C. R.; McCormick, T. M.; Gibson, G. L.; Hollinger, J.; Seferos, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13212–13219.
- (164) Huang, F.; Wu, H.; Cao, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2500–2521.
- (165) Fronk, S. L.; Shi, Y.; Siefried, M.; Mai, C.-K.; McDowell, C.; Bazan, G. C. *Macromolecules* **2016**, *49*, 9301–9308.
- (166) Tanimoto, A.; Yamamoto, T. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1818–1823.
- (167) Tanimoto, A.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3546–3552.
- (168) Lee, J.-K.; Gwinner, M. C.; Berger, R.; Newby, C.; Zentel, R.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H.; Ober, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9949–9951.
- (169) Hughes, D. L.; Reamer, R. A.; Bergan, J. J.; Grabowski, E. J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6487–6491.
- (170) Fletcher, S. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 739–752.
- (171) Benson, F. R.; Hartzel, L. W.; Savell, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4917–4920.
- (172) Lin, S.; Liu, S.; Zou, H.; Zeng, W.; Wang, L.; Beuerman, R.; Cao, D. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3882–3889.
- (173) Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068–9093.
- (174) Hu, L.; Wu, F.; Li, C.; Hu, A.; Hu, X.; Zhang, Y.; Chen, L.; Chen, Y. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5578–5586.
- (175) Asawapirom, U.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 746–749.
- (176) Mai, C.-K.; Liu, J.; Evans, C. M.; Segalman, R. A.; Chabinyc, M. L.; Cahill, D. G.; Bazan, G. C. *Macromolecules* **2016**, *49*, 4957–4963.
- (177) Zhou, H.; Zhang, Y.; Mai, C.-K.; Collins, S. D.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 780–785.
- (178) Feng, G.; Mai, C.-K.; Zhan, R.; Bazan, G. C.; Liu, B. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 7340–7346.

- (179) Deng, Y.; Chen, Y.; Liu, J.; Liu, L.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5741–5747.
- (180) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295–2300.
- (181) Yi, H.; Al-Faifi, S.; Iraqi, A.; Watters, D. C.; Kingsley, J.; Lidzey, D. G. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13649–13656.
- (182) Xu, X.; Han, B.; Chen, J.; Peng, J.; Wu, H.; Cao, Y. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4204–4212.
- (183) Zhang, Z.-G.; Wang, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4178–4187.
- (184) Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Synthesis* **2003**, *16*, 2470–2472.
- (185) Sharma, B.; Sarothia, Y.; Singh, R.; Kan, Z.; Keivanidis, P. E.; Jacob, J. *Polym. Int.* **2016**, *65*, 57–65.
- (186) Kularatne, R. S.; Magurudeniya, H. D.; Sista, P.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 743–768.
- (187) Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *17*, 1365–1385.
- (188) Jespersen, K. G.; Beenken, W. J. D.; Zaushitsyn, Y.; Yartsev, A.; Andersson, M.; Pullerits, T.; Sundström, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12613–12617.
- (189) Watters, D. C.; Yi, H.; Pearson, A. J.; Kingsley, J.; Iraqi, A.; Lidzey, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1157–1162.
- (190) Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W.J.H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988–991.
- (191) Kwak, C. K.; Pérez, G. E.; Freestone, B. G.; Al-Isaee, S. A.; Iraqi, A.; Lidzey, D. G.; Dunbar, A. D. F. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10722–10730.
- (192) Evans, R. C.; Macedo, A. G.; Pradhan, S.; Scherf, U.; Carlos, L. D.; Burrows, H. D. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3032–3037.
- (193) Huang, F.; Hou, L.; Shen, H.; Jiang, J.; Wang, F.; Zhen, H.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2499–2507.
- (194) Herguth, P.; Jiang, X.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6094–6100.
- (195) Facchetti, A. *Mater. Today* **2013**, *16*, 123–132.
- (196) Shafiee, A.; Salleh, M. M.; Yahaya, M. *Sains Malay.* **2011**, *40*, 173–176.
- (197) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173–206.

7.3 Publikationen

A. Pipertzis, M. Mühlinghaus, M. Mezger, U. Scherf, G. Floudas

“Polymerized Ionic Liquids with Polythiophene Backbones: Self-Assembly, Thermal Properties, and Ion Conduction” *Macromolecules*, **2018**, *51*, 6440-6450 (DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01201)

M. Balci Leinen, F. J. Berger, P. Klein, M. Mühlinghaus, N. F. Zorn, S. Settele, S. Allard, U. Scherf, J. Zaumseil

“Doping-Dependent Energy Transfer from Conjugated Polyelectrolytes to (6,5)-Single-Walled Carbon Nanotubes” *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *just accepted* (DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07291)

7.4 Danksagung

Zuerst gilt mein besonderer Dank *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Vielen Dank für das interessante Thema, das stets offene Ohr für fachliche Diskussionen und die Möglichkeit zur Entfaltung meiner eigenen wissenschaftlichen Ideen.

Weiter danke ich *Prof. Dr. Michael W. Tausch* für das Übernehmen des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. George Floudas und *Achilleas Pipertzis* von der Universität Ioannina danke ich herzlich für die erfolgreiche Zusammenarbeit zum Thema der polymeren, ionischen Flüssigkeiten und den damit verbundenen anregenden fachlichen Austausch.

Prof. Dr. Thomas Riedl, *Kai Brinkmann* und *Tim Becker* vom Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente von der Bergischen Universität Wuppertal danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen von *Interphase*. Danke für den konstruktiven Austausch bezüglich der Modifikation von Substratoberflächen und der damit für mich verbundenen (durchaus positiven) Herausforderung über den Tellerrand zu blicken.

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

Dr. Florian Alexander Trilling danke ich zunächst für das Korrekturlesen dieser Arbeit und ebenso für die gute gemeinsame Zeit, vor allem auf den zahlreichen gemeinsamen Konferenzen.

Anke Helfer danke ich für die unzähligen Messungen und die gute Beratung hinsichtlich analytischer Fragestellungen. *Sylwia Adamcyk* danke ich für das Messen der AC-2- und AFM-Proben. Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Routineanalytik der Bergischen Universität Wuppertal für die unzähligen NMRs und Massenspektrogramme.

Kerstin Müller danke ich für die viele Hilfe bei administrativen Angelegenheiten und das immer offene Ohr.

Den von mir betreuten Studenten, allen voran *Stephan Zimmermann*, danke ich für die Hilfe im Labor bei der Synthese konjugierter Polyelektrolyte.

Als letztes verbliebenes Mitglied des legendären blauen Labors danke ich *Dr. Sebastian Kowalski*, *Dr. Mario Kraft*, *Dr. Kim-Julia Kass* und *Matthias Zink* für die Einarbeitung in den Arbeitskreis und die gute gemeinsame Zeit im BESTEN Labor.

Weiter bedanke ich mich bei den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK Scherf *Dr. Tina Keller*, *Dr. Sebnem Baysec*, *Florian Körber*, *Dario Wetterling*, *Patrick Klein*, *Isabell Geisler*, *Christin Barron*, *Jannis Tent*, *Robin Ammenhäuser* und *Yazhou Xu* für die gute Zusammenarbeit.

Abschließend möchte ich mich bei *meiner Familie* für die immer beständige Unterstützung in jeglicher Hinsicht während der Promotion bedanken. Danke: Ohne euren Rückhalt hätte das so nie funktioniert!