

# Leiterpolymere und Stufenleiterpolymere vom Azacenium-Typ



**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

Dario Wetterling

geb. in Herdecke, Deutschland

Wuppertal 2021

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2017 bis Dezember 2020 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. Ullrich Scherf* angefertigt.

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

Dissertation eingereicht am 15.04.2021

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20210609-114503-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20210609-114503-3>]

DOI: 10.25926/arp-4e16

[<https://doi.org/10.25926/arp-4e16>]

## **Abstract**

This thesis describes synthesis and structure-property relationship of azapentacene and pentaphene-based ladder-type oligomers and polymers.

The first part focuses on developing ionic azapentacene containing polymers that combine the characteristic properties of azapentacenes along with high solubility, a considerable factor in device preparation. Azapentacenes, as-like pentacenes possess five linearly fused aromatic rings and exhibit excellent semiconducting properties along with high thermal- and airstability, making them highly intriguing for organic electronics applications. A versatile synthetic approach was established towards the targeted ladder polymers: initially, open-chain polyketone precursors were synthesized via the Buchwald-Hartwig cross coupling method followed by cyclization using an acidic catalyst. The cationic polymer thus formed contains counterions of the acid that is used during the reaction. All ionic polymers were thoroughly characterized using various analytical methods and compared against model compounds.

The second part of this work highlights a new synthetic approach for pentaphene-type ladder polymers based on the initial work of Chmil *et al.* on pentaphene ladder polymers. For this purpose, two differently substituted monomers were coupled into an open-chain precursor polymer via a Suzuki-type cross coupling and then converted in the corresponding ladder-type polymer in a condensation, mechanistically as radical cyclization via single-electron transfer (SET). The polymers were analyzed in detail, also by synthesizing a model compound. The side chains substituents on the ladder polymer can be varied for optimizing the reaction sequence. These polymers exhibit typical optical properties that are observed in other conjugated ladder-type polymers, such as a vibronically structured absorption spectrum with sharp edges and small Stokes shifts.

## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Synthese und Analyse von Azapentacen- und Pentaphen-basierten Leiterpolymeren.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von ionischen, Azapentacen-enthaltenden (Stufen-) Leiterpolymeren und dazugehörigen Modellverbindungen. Azapentacene besitzen fünf linear verschmolzene aromatische Ringe und weisen ausgezeichnete Halbleitereigenschaften sowie eine hohe thermische und Luftoxidationsstabilität auf. Aufgrund ihrer Materialeigenschaften sind sie von besonderem Interesse für die Herstellung elektronischer Bauelemente. Ziel der Arbeit ist die Synthese von neuartigen, ionischen Azapentacen-Polymeren, mit hoher Löslichkeit sowie hoher Oxidations- und Lichtstabilität. Für die Herstellung dieser Polymere wurde ein Synthesekonzept erarbeitet, in welchem zunächst über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung ein offenkettiges Precursorpolymer, und anschließend, durch eine ausreichend starke Säure initiiert, das korrespondierende Leiterpolymer polymeranalog hergestellt wurde. Die eingesetzte Säure bestimmt hierbei das Gegenion zur Stabilisierung des kationisch geladenen Polymerrückgrats. Für eine detaillierte Analyse der hergestellten ionischen Azapentacen-Polymere wurden zwei Modellverbindungen hergestellt und untersucht. Des Weiteren wurden Aggregations- und Substitutionseffekte beschrieben und diskutiert.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese von Pentaphen-Leiterpolymeren über einen neuartigen Syntheseweg. Grundlage dafür stellen die Forschungsergebnisse der von Chmil *et al.* erstmals synthetisierten und charakterisierten Pentaphen-Leiterpolymere dar. Dafür wurden zunächst zwei unterschiedlich substituierte Monomere über eine Suzuki-Kreuzkupplung in ein offenkettiges Precursorpolymer überführt und dieses anschließend polymeranalog zum korrespondierenden Leiterpolymer zyklisiert, mechanistisch als radikalische Zyklisierung, die über eine Eielektronenübertragung (SET) verläuft. Über die eingesetzten Monomere konnten die Seitengruppen entlang des Leiterpolymerrückgrats gezielt variiert und somit eine große Bandbreite an unterschiedlich substituierten Leiterpolymere hergestellt werden. Diese verfügen über die typischen optischen Eigenschaften von Leiterpolymeren, wie scharfe Absorptionskanten, eine definierte, vibronische Feinstruktur und kleine Stokes-Verschiebungen. Darüber hinaus konnte eine Modellverbindung zur verbesserten Strukturanalyse und zum Nachweis der erfolgreichen Zyklisierungsreaktion synthetisiert werden.

## Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	IV
Zusammenfassung .....	V
1 <i>N</i> -Heteroacen-basierte Stufenleiterpolymere .....	- 1 -
1.1 Einleitung.....	- 1 -
1.1.1 Geschichte der funktionellen Farbstoffe .....	- 1 -
1.1.2 Acene als organische Halbleiter .....	- 3 -
1.1.3 Azaacene .....	- 5 -
1.2 Motivation und Strategie .....	- 7 -
1.3 Diskussion und Ergebnisse.....	- 10 -
1.3.1 Synthese der Monomere .....	- 10 -
1.3.2 Synthese und Charakterisierung der offenkettigen Polyketon-Precursor ...	- 13 -
1.3.3 Synthese und Charakterisierung der Azapentacen-Leiterpolymere .....	- 20 -
1.3.3.2 Charakterisierung der zyklisierten Polymere .....	- 22 -
1.4 Zusammenfassung und Ausblick .....	- 32 -
2 Neuartige Synthese von Pentaphen-Leiterpolymeren .....	- 36 -
2.1 Einleitung.....	- 36 -
2.1.1 Leiterpolymere: Synthesarten, Eigenschaften und Anwendungen .....	- 36 -
2.1.2 Synthesekonzepte zu gewinkelten Polyacenen .....	- 38 -
2.2 Motivation und Strategie .....	- 40 -
2.3 Diskussion und Ergebnisse.....	- 43 -
2.3.1 Synthese der Monomere.....	- 43 -
2.3.2 Synthese und Charakterisierung der offenkettigen Polyketon-Precursor ...	- 49 -
2.3.3 Synthese und Charakterisierung der Pentaphen-Leiterpolymere .....	- 53 -
2.4 Zusammenfassung und Ausblick .....	- 63 -
3 Experimenteller Teil .....	- 65 -
3.1 Allgemeine Methoden .....	- 65 -
3.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel .....	- 65 -
3.1.2 Trocknen von Lösungsmitteln .....	- 65 -

3.1.3 Entgasen von Wasser als Lösungsmittel.....	- 65 -
3.1.4 Arbeiten unter Schutzgas.....	- 65 -
3.1.5 Dünnschichtchromatographie (DC) .....	- 65 -
3.1.6 Säulenchromatographie .....	- 65 -
3.2 Geräte und Parameter .....	- 65 -
3.2.1 NMR-Spektroskopie .....	- 65 -
3.2.2 Massenspektrometrie.....	- 66 -
3.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC) .....	- 66 -
3.2.4 IR-Spektroskopie .....	- 66 -
3.2.5 UV/Vis-Spektroskopie .....	- 66 -
3.2.6 Photolumineszenzspektroskopie.....	- 66 -
3.3 Synthese der <i>N</i> -Heteroacene -Monomere .....	- 67 -
3.3.1 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (27) <sup>151</sup> .....	- 67 -
3.3.3 2,5-Dibromterephthalyldichlorid (29) <sup>99</sup> .....	- 68 -
3.3.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Alkylbenzole <sup>105</sup> .....	- 68 -
3.3.5 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Diketonmonomer <sup>99</sup> ..	- 70 -
3.3.6 Dodecansäurechlorid (19) <sup>[99]</sup> .....	- 73 -
3.3.7 <i>N,N'</i> -Dilauroyl-1,4-phenylendiamin (20a) <sup>[107]</sup> .....	- 73 -
3.3.8 <i>N,N'</i> -Bis(dodecyl)-1,4-phenylendiamin (21a) <sup>[108]</sup> .....	- 74 -
3.3.9 <i>N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup></i> -Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-phenylendiamin (36ay) <sup>[109]</sup> .....	- 74 -
3.3.10 <i>N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup></i> -Bis(2,6-difluorphenyl)-1,4-phenyldiamin (36ax) <sup>[109]</sup> .....	- 75 -
3.3.11 <i>N,N'</i> -Dicaproyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (20b) <sup>[107]</sup> .....	- 76 -
3.3.12 <i>N<sup>4</sup>,N<sup>4'</sup></i> -Didodecyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (21b) <sup>[108]</sup> .....	- 77 -
3.3.13 <i>N<sup>4</sup>,N<sup>4'</sup></i> -Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'diamin (36by) <sup>[109]</sup> .....	- 77 -
3.3.14 <i>N<sup>4</sup>,N<sup>4'</sup></i> -Bis(2,6-difluorphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (36bx) <sup>[109]</sup> .....	- 78 -
3.4 Synthese der <i>N</i> -Heteroace-Modellverbindungen .....	- 79 -
3.4.1 Modellverbindung mit 2,6-Difluorphenyl-Substituenten <sup>[109]</sup> .....	- 79 -
3.4.2 Modellverbindung-Precursor <sup>[109]</sup> .....	- 81 -

3.4.3	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Modellverbindungen des Azapentacen-Stufenleiterpolymers <sup>[110]</sup> .....	- 84 -
3.5	Synthese der <i>N</i> -Heteroacen-Polymere .....	- 86 -
3.5.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese der Precursor-Polymere <sup>[109]</sup> .	- 86 -
3.5.2	Synthesevorschrift zur Herstellung des Stufenleiterpolymers LP2F <sup>[110]</sup> .....	- 92 -
3.6.1	1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)benzol (78) <sup>[101]</sup> .....	- 93 -
3.6.2	1,4-Dibrom-2,5-bis(2,5-dimethylbenzyl)benzol (79) <sup>[101]</sup> .....	- 93 -
3.6.3	2,5-Dibromterephthalaldehyd (72) <sup>[139]</sup> .....	- 94 -
3.6.4	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der bisbenzyllischen Monomere <sup>[140]</sup> .....	- 94 -
3.6.5	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Miyaura-diborylierten Verbindungen <sup>[142]</sup> .....	- 96 -
3.7	Synthese der Pentaphen-Modellverbindung .....	- 100 -
3.7.1	2-Brom-4'-dodecylbenzophenon (77) <sup>[99]</sup> .....	- 100 -
3.7.2	Precursor-Modellverbindung (94) <sup>[143]</sup> .....	- 101 -
3.7.3	Modellverbindung (95) <sup>[138]</sup> .....	- 102 -
3.8	Synthese der Pentaphen-Polymere .....	- 103 -
3.8.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Pentaphen-Precursorpolymere <sup>[99,143]</sup> .....	- 103 -
3.8.2	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Pentaphen-Leiterpolymere <sup>[138]</sup> .....	- 108 -
4	Anhang .....	- 113 -
4.1	Abkürzungsverzeichnis .....	- 113 -
4.1.1	Allgemein .....	- 113 -
4.1.2	Einheiten .....	- 114 -
4.1.3	Formelzeichen .....	- 115 -
4.1.4	Verbindungen und Verbindungsklassen.....	- 115 -
4.2	Literaturverzeichnis.....	- 116 -
4.3	Danksagung .....	- 124 -



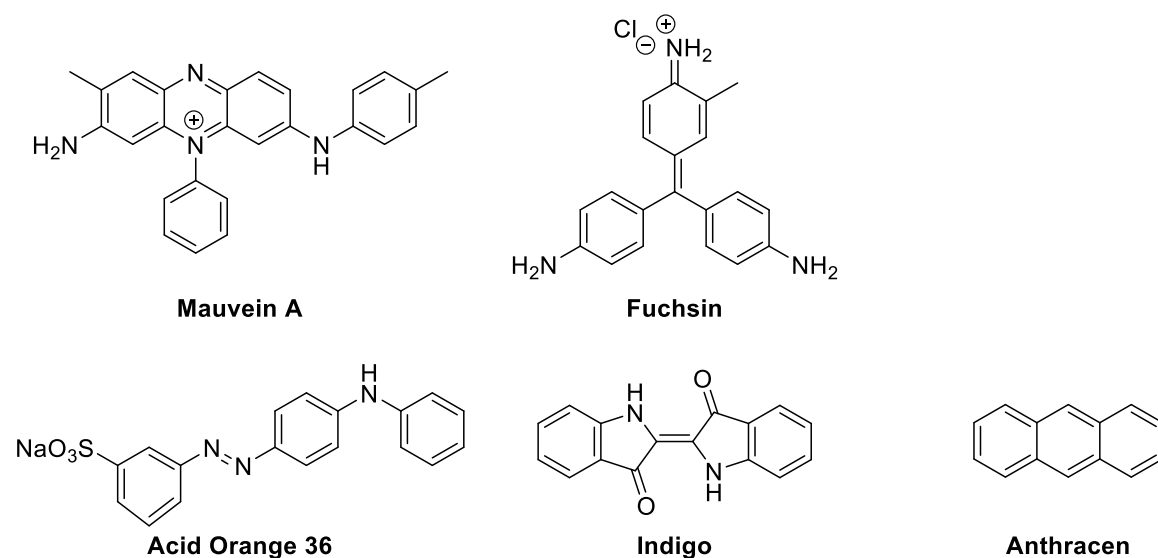


# 1 N-Heteroacen-basierte Stufenleiterpolymere

## 1.1 Einleitung

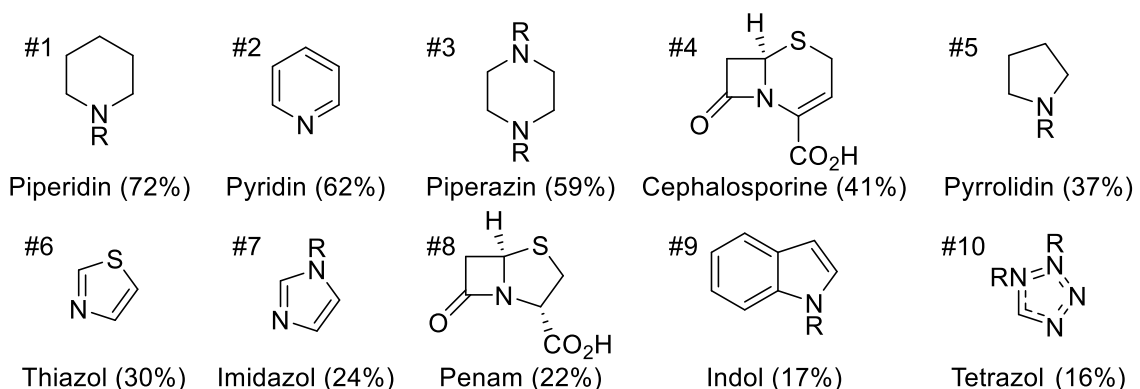
### 1.1.1 Geschichte der funktionellen Farbstoffe

Farbige organische Substanzen gewannen Mitte des 19. Jahrhunderts zunehmend an Bedeutung, wodurch der Bedarf an synthetischen Farbstoffen, deren Einsatz sich zunächst auf die Erfüllung ästhetischer Zwecke beschränkte, stark anstieg. Im Zuge der industriellen Leuchtgasherstellung entstand die damalige Teerfarbenindustrie.<sup>[1]</sup> Unter Teerfarben (auch Anilinfarben) werden organische Farbstoffe zusammengefasst, welche aus den Bestandteilen des Steinkohleteers gewonnen oder synthetisiert wurden.<sup>[2]</sup> Durch das wachsende Interesse an erschwinglichen organischen Farbstoffen blühte die Teerfarbenindustrie stark auf. Der Durchführung zunächst kleinere Experimente mit geringen Mengen folgte fortan der Einsatz organischer Substanzen erstmals als Ausgangsmaterial im industriellen Maßstab.<sup>[1]</sup> Der Bedarf nach bezahlbaren organischen Farben aus „Abfallmaterialien“ kurbelte die Forschung der Teerfarbenindustrie so stark an, dass rasch auch andere Anwendungen für organische Farbstoffe, wie Desinfektions-, Lösungsmittel, Riech- sowie Explosivstoffe gefunden wurden.<sup>[3]</sup> Durch die Zeit des industriellen Aufschwungs der farbverarbeitenden Industrie waren Farben keine Luxusprodukte mehr. In den darauffolgenden 60 Jahren entstand ein breites Spektrum an synthetischen Farbstoffen für weite Anwendungsbereiche.<sup>[4]</sup> Abbildung 1 zeigt die bedeutendsten Vertreter der Teerfarben dieser Zeit. Mauvein A ist ein basischer Azinfarbstoff, welcher 1856 von William Henry Perkin bei dem Versuch, Chinin synthetisch herzustellen, entdeckt wurde.<sup>[1]</sup>



**Abbildung 1:** Chemische Strukturen der fünf bedeutendsten Vertreter der Teerfarben (Anilinfarben).

1858 wurde der rotblaue Anilinfarbstoff Fuchsin entdeckt, der aufgrund des fehlenden Patentschutzes großen Anklang in der damaligen Farbstoffindustrie fand. Ausgehend von den Anilinfarbstoffen wurden Alizarinfarbstoffe entdeckt und bald darauf etablierten sich Azofarbstoffe, welche sich als die vielseitigste Farbstoffklasse überhaupt herauskristallisierte. Als Azofarbstoffe werden organische Verbindungen mit ein oder mehreren Azogruppen (-N=N-) bezeichnet, wie zum Beispiel Acid Orange 36 (siehe Abbildung 1).<sup>[1]</sup> 1878 gelang dem deutschen Chemiker Adolf von Baeyer die Synthese und Strukturaufklärung von blauem Indigo, dem „König der Farbstoffe“, welcher nach einigen Komplikationen erstmals Anfang des 20. Jahrhunderts industriell hergestellt werden konnte.<sup>[5]</sup> Die Erforschung und die industrielle Einsatz von Teerfarben eröffneten viele völlig neue Anwendungsbereiche. Es wurden gezielt organische Farbstoffe nach ihren Anforderungen modifiziert und erstmals aufgrund spezieller chemischer Eigenschaften und nicht wegen ihrer Farbwirkung im größeren Maßstab produziert. Diese Verbindungen verfügten über eine wohldefinierte Funktion und wurden daher auch als „Funktionelle Farbstoffe“ bezeichnet.<sup>[6]</sup> Es ergaben sich auch völlig neue Anwendungsbereiche, so wurden besagte Substanzen zum Beispiel als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Arzneistoffen eingesetzt. Viele bekannte deutsche Pharmazie-Unternehmen, wie z.B. BASF (Badische Anilin & Sodafabrik) und Bayer entstanden daher aus ehemaligen Farbenfirmen, welche sich auf Pharma-Syntheseanwendungsbereiche hin spezialisierten.<sup>[3,7]</sup> Erstmals war es möglich, heterozyklische Verbindungen im industriellen Maßstab herzustellen und somit pharmakologisch wirksame Substanzen zugänglich zu machen. Stickstoffhaltige Heterozyklen bilden auch in der heutigen Zeit eine wichtige Substanzklasse, aus der viele erfolgreiche Arzneimittel entstanden sind. Abbildung 2 zeigt die zehn am häufigsten vorkommenden Stickstoff-heterozyklischen Struktur motive, welche in Arzneimitteln vorkommen.<sup>[8]</sup>

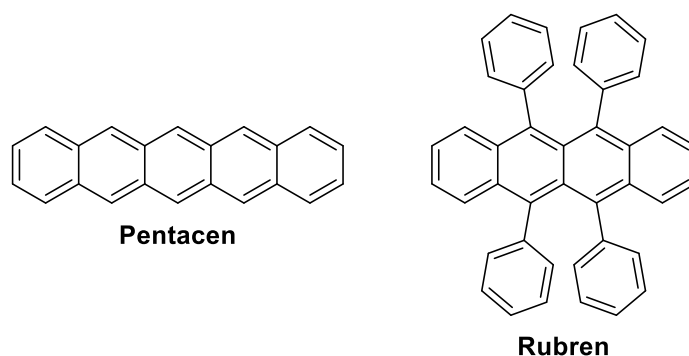


**Abbildung 2:** Zehn der häufigsten Stickstoff-heterozyklischen Struktur motive der von der U.S. FDA zugelassenen Arzneimitteln bis 2014.<sup>[8]</sup> ([%] ≙ Häufigkeit in Arzneimitteln).

Unter der breiten Palette von Anwendungsmöglichkeiten in Industrie und Technik finden gut abgestimmte Eigenschaften funktioneller Farbstoffe Verwendung in der heutigen Spitzentechnologie. Aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit (Halbleitereigenschaften), ihrer Lichtabsorption, ihrer Bandlücke sowie ihrer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit findet diese Strukturklasse unter anderem Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren (OFET)<sup>[9–11]</sup>, organischer Photovoltaik (OPV)<sup>[12–15]</sup> und organischen lichtemittierenden Dioden (OLED)<sup>[16–18]</sup>. Anthracen sticht dabei besonders mit seinen elektronischen Eigenschaften hervor.

### 1.1.2 Acene als organische Halbleiter

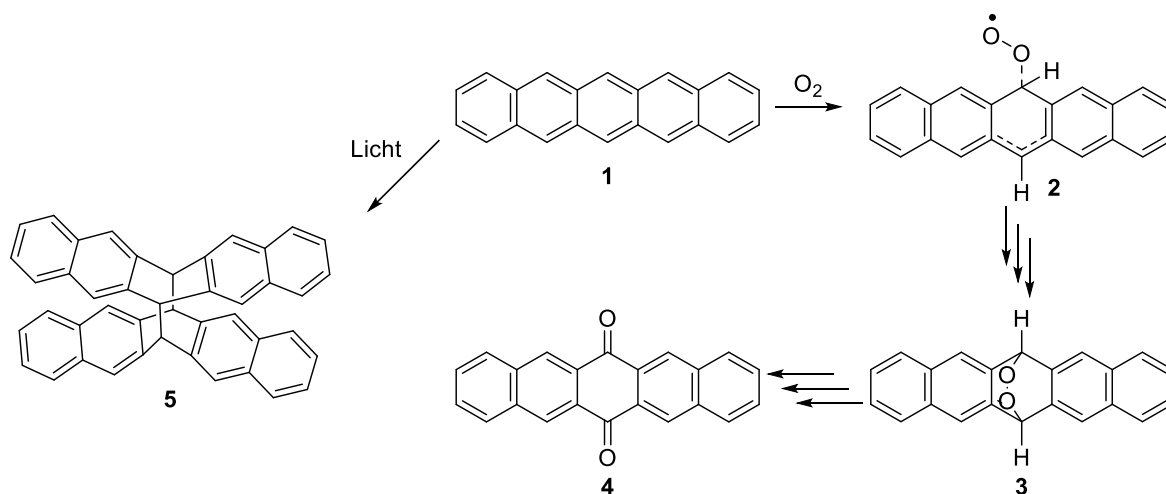
Anthracen ist ein Halbleiter und wurde erstmals 1832 von Auguste Laurent und Jean-Baptiste Dumas aus Teer isoliert. Der von Clar eingeführte Begriff „Acen“ beschreibt eine Familie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit linear „verschmolzenen“ Benzolringen.<sup>[19]</sup> Durch die Topologie ihrer konjugierten  $\pi$ -Systeme wurden viele unterschiedliche Arten von Acenverbindungen synthetisiert und charakterisiert. Dabei zeigten starre, lineare aromatische Verbindungen, wie Pentacen (**1**) und Rubren, exzellente p-Typ-Halbleitereigenschaften.<sup>[20]</sup> Höhere Acene sind als organische Halbleiter aufgrund ihrer möglichen Anwendungen in OFETs, OPVs, OLEDs und organischen Speicher von besonderer Bedeutung.<sup>[21–24]</sup> Allerdings ist die Verarbeitung von Acenen, durch ihre schlechte Löslichkeit und geringen Stabilität eine Herausforderung. Dennoch wurde die Chemie dieser Verbindungsklasse in letzter Zeit forciert entwickelt.<sup>[22]</sup> Insbesondere Anthony *et al.* und die Arbeitsgruppe um Tönshoff & Bettinger konnten erfolgreich Hexacen bis Nonacen durch den Einsatz von sperrigen Substituenten, beziehungsweise unter kryogenen Bedingungen herstellen.<sup>[25–31]</sup>



**Abbildung 3:** Chemische Strukturen von Pentacen (**1**) und Rubren, sie gelten als Referenzsubstanzen für p-Typ Halbleiter.<sup>[20]</sup>

Die erste Synthese von Pentacen (**1**) wurde 1912 von W. H. Mills und M. Mills durchgeführt und beschrieben.<sup>[32]</sup> Es bildet schwer lösliche, dunkelblaue Kristalle, welche in organischen Lösemitteln aufgrund der stark roten Fluoreszenz eine rosa Färbung

aufweist.<sup>[33]</sup> In Kristallform zeigt Pentacen eine signifikante, intermolekulare  $\pi$ - $\pi$  Überlappung, welche eine hohe Ladungsträgermobilität mit sich bringt.<sup>[21,34–38]</sup> OFET-Bauteile, welche dünne Pentacenefilme nutzen, zeigen eine Ladungsträger-Beweglichkeit von über  $1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[39]</sup>, bis zu  $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[40]</sup> Die Verwendung als p-Halbleiter in organischen Solarzellen führen mit Fulleren als Akzeptormaterial zu einer Energieumwandlungseffizienz von 2,7 %.<sup>[41]</sup> Ungeschützte Pentacen-Lösungen entfärben sich aufgrund ihrer starken Licht- und Oxidationsempfindlichkeit in der Regel bereits nach kurzer Zeit.<sup>[42]</sup> Abbildung 4 stellt die oxidative Zersetzung<sup>[43]</sup> sowie die Dimerisierung von Pentacen unter Lichteinwirkung<sup>[44]</sup> dar. Die oxidative Zersetzung von Pentacen folgt, nach theoretischen Untersuchungen, über einen konzertierten Singulett- oder einen radikalischen Triplett-Sauerstoff-Zustand. Bei dieser Reaktion wird bevorzugt 6,13-Pentacenchinon (**4**) gebildet.<sup>[43]</sup> Unter Sauerstoffausschluss und Lichteinwirkung kommt es zur Reaktion zwischen zwei Pentaceneinheiten, welche unter Cycloaddition zu einem sogenannten „Schmetterlingsdimer“ **5** reagieren.<sup>[44]</sup> Die Instabilität und Löslichkeit stellt eine Herausforderung für die Herstellung und Verarbeitung von Pentacen (**1**) dar und ist ein limitierender Faktor.



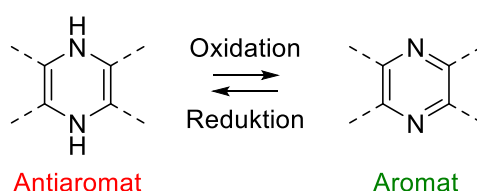
**Abbildung 4:** Licht- und Oxidationsempfindlichkeit von Pentacen (**1**).<sup>[43,44]</sup>

Halbleitermaterialien für optische, elektrische oder opto-elektrische Bauteile profitieren sowohl von einer hohen chemischen Stabilität als auch einer hohen Photostabilität, um sinnvoll eingesetzt werden zu können. Unter diesen Aspekten ist Pentacen (**1**), trotz der theoretisch hervorragenden elektronischen Eigenschaften, in der Realität jedoch erheblich eingeschränkt oder nur verkapselt als Halbleitermaterial verwendbar.<sup>[45]</sup> Mittels Funktionalisierungen der Grundstruktur höherer Acene lassen sich Stabilität, Löslichkeit, Verarbeitbarkeit und Kompatibilität allerdings stark steigern.<sup>[33]</sup> Dafür werden sterisch anspruchsvolle Reste eingefügt oder die Elektronendichte am Molekül wird durch den

Einbau elektronenziehender Reste beziehungsweise Heteroatome (z.B. B, N, O, P, S) verringert.<sup>[46–53]</sup>

### 1.1.3 Azaacene

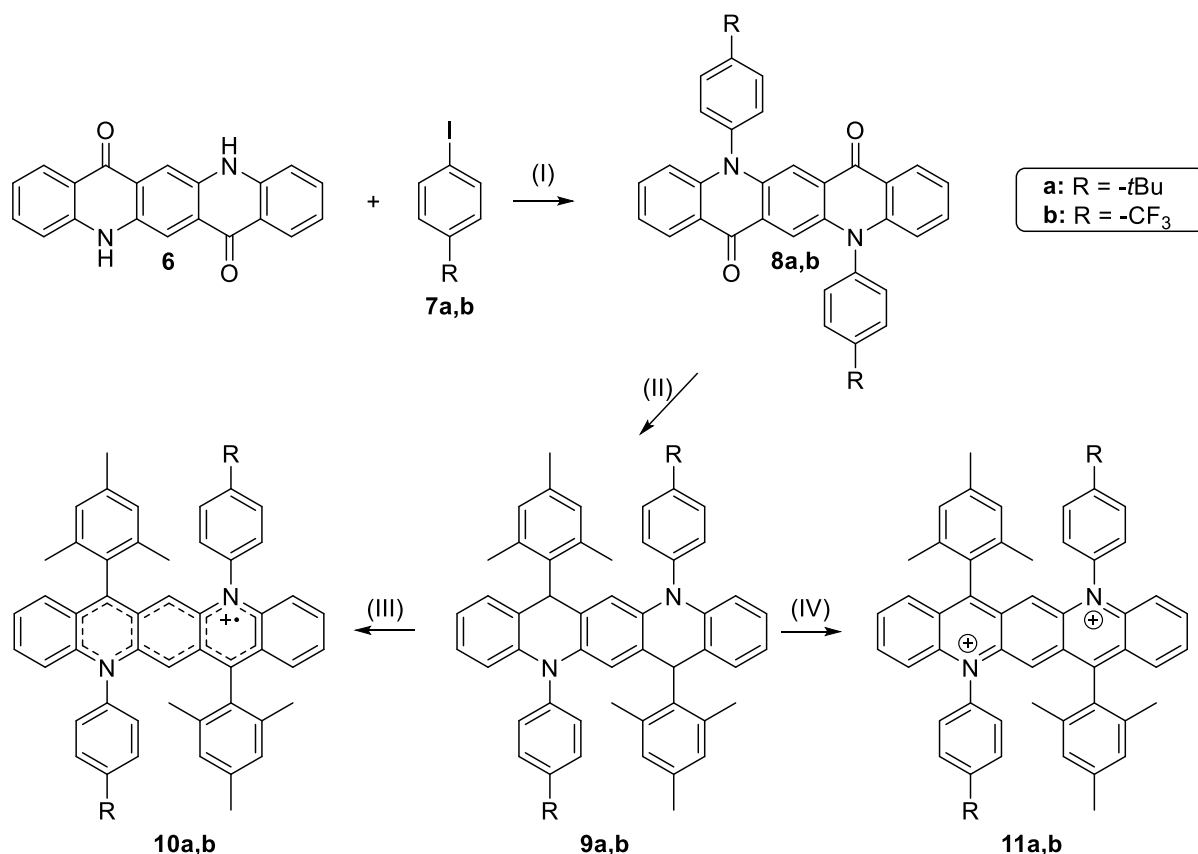
Azaacene können als modifizierte Acene betrachtet werden, in denen CH-Einheiten durch Stickstoff (N-Einheiten) ersetzt werden. Diese Modifikation führt zu Heteroacenen, die ihren Kohlenwasserstoffanaloga strukturell ähnlich sind, sich aber in ihren Eigenschaften unterscheiden.<sup>[54–56]</sup> Azaacene wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts von Fischer und Hepp<sup>[57]</sup> entdeckt und bekamen aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit, schwierigen Synthese sowie schwierigen Aufreinigung vorerst wenig Beachtung zugesprochen.<sup>[57,58]</sup> Erst mit wachsendem Interesse an stabilen Pentacenalternativen als Ladungsträgermaterial und neuer Synthesemöglichkeiten durch Einzug von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen, wurden Azaacene von der Forschung wieder verstärkt wahrgenommen.<sup>[59]</sup> Die Arbeitsgruppen um Bunz<sup>[59,60]</sup>, Miao<sup>[58,61]</sup>, Richards<sup>[49]</sup> und Li<sup>[62]</sup> fassten Synthesen, physikalische Eigenschaften sowie der Einsatz in Feldeffekttransistoren, Fototransistoren, Solarzellen, fotoelektrochemischen Zellen, organischen Leuchtdioden, Sensoren und Speichermedien in Artikeln zusammen. Weitere mögliche Anwendungen von Azaacenen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen<sup>[63]</sup> sowie als Sensoren für Anionen oder Metallionen<sup>[64–66]</sup> wurden publiziert. Neuere Forschungen zeigen, dass aus Lösung verarbeitete Dünnschichttransistoren mit halogenierten Tetraazaapentacen-derivaten eine Elektronenmobilität von  $\sim 14,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  mit einem maximalen Wert von  $27,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aufweisen.<sup>[67]</sup> N-Heteroacene können leicht in eine stabilere, reduzierte *N,N'*-Dihydroform überführt werden, wobei sich die Eigenschaften der jeweiligen Form drastisch ändern.<sup>[68]</sup> Abbildung 5 zeigt das Redoxverhalten von Dihydro-Azaacenverbindungen.



**Abbildung 5:** Redoxverhalten von Dihydro- (Antiaromat,  $4n-\pi$ -Elektronen) und aromatischen Azaacenverbindungen (Aromat,  $4n+2-\pi$ -Elektronen)<sup>[69]</sup>

Von besonderem Interesse ist dieser Effekt für weniger stabile, größere Diazaacene, weil sie durch die Reduktion zur formal antiaromatischen Dihydroform eine immense Stabilitätssteigerung erfahren.<sup>[57,68]</sup> Die reduzierte Dihydroform weist neben der höheren Stabilität eine starke Emission (Photolumineszenz) und Aggregation, eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber Säuren und Basen sowie eine schlechtere Löslichkeit in

organischen Lösungsmitteln auf. Im Vergleich zur aromatischen Form erfährt die Dihydroform eine Verbreiterung der Bandlücke, wodurch es zu einer Blauverschiebung der Absorption kommt.<sup>[69–71]</sup> Die Arbeitsgruppe um Chi untersuchte Schwefel- und Sauerstoff-Acenanaloga und entdeckte, dass dikationische Formen ähnliche optische Eigenschaften aufwies wie gleichlange Acene. Diese dikationischen Formen unterschieden sich von den isoelektronischen Acenen durch eine erleichterte Isolation und Charakterisierung, sowie eine höhere Stabilität.<sup>[72–74]</sup> Dieses Konzept wurde von Bunz *et al.* aufgegriffen. Ausgehend von Chinacridon **6** wurden *N*-Heteroacene mit unterschiedlichen Seitengruppen (**7a,b**) synthetisiert und untersucht.<sup>[75]</sup> Abbildung 6 zeigt eine Syntheseübersicht der von Bunz *et al.* hergestellten Heteroacenenverbindungen, welche teilweise über Tage stabil blieben.<sup>[75]</sup>



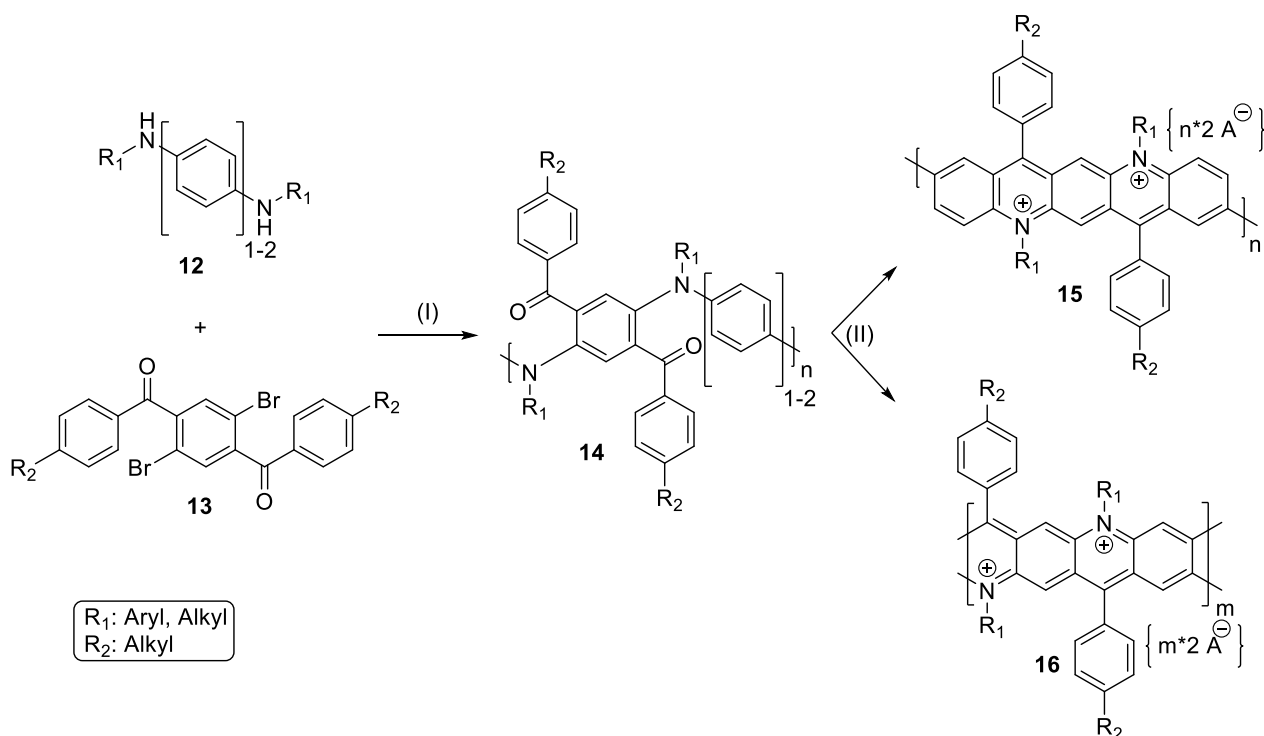
**Abbildung 6:** Syntheseübersicht des von der Arbeitsgruppe um Bunz untersuchten Dikation **11a,b** sowie radikal-Kation Azapentacen **10a,b** ausgehend von Chinacridon. (I) 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedion, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CuI, DMF, 146 °C, 36 h; (II)(a) 2-Brom-1,3,5-trimethyl-benzol, *n*-BuLi, THF, -78 °C bis RT, 12 h; (b) SnCl<sub>2</sub>, THF, RT, 1 h; (III) AgSbF<sub>6</sub>, DCM, RT, 12 h; (IV) NO<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, DCM, RT, 12 h.<sup>[75]</sup>

Die Forschung an stabilen und mit individuellen Eigenschaften versehenen Azaacenenverbindungen zeigt, dass noch viel Potenzial in dieser Verbindungsklasse steckt. Des Weiteren spielen bei diesen Verbindungen Faktoren wie pH-Sensibilität sowie Oxidations- und Reduktionsverhalten eine große Rolle und verändern die optischen sowie

elektronischen Eigenschaften teilweise drastisch. Die Arbeitsgruppe um Kurihara veröffentlichte einen polyaromatischen Makrozyklus bestehend aus vier pH-responsiven Acridinium-Einheiten, der sich zwischen offener und geschlossener Form als Reaktion auf ein alkalisches oder saures Milieu schalten lässt. Dadurch lassen sich zum Beispiel längliche hydrophile Moleküle je nach „Schaltung“ binden oder freisetzen.<sup>[76]</sup>

## 1.2 Motivation und Strategie

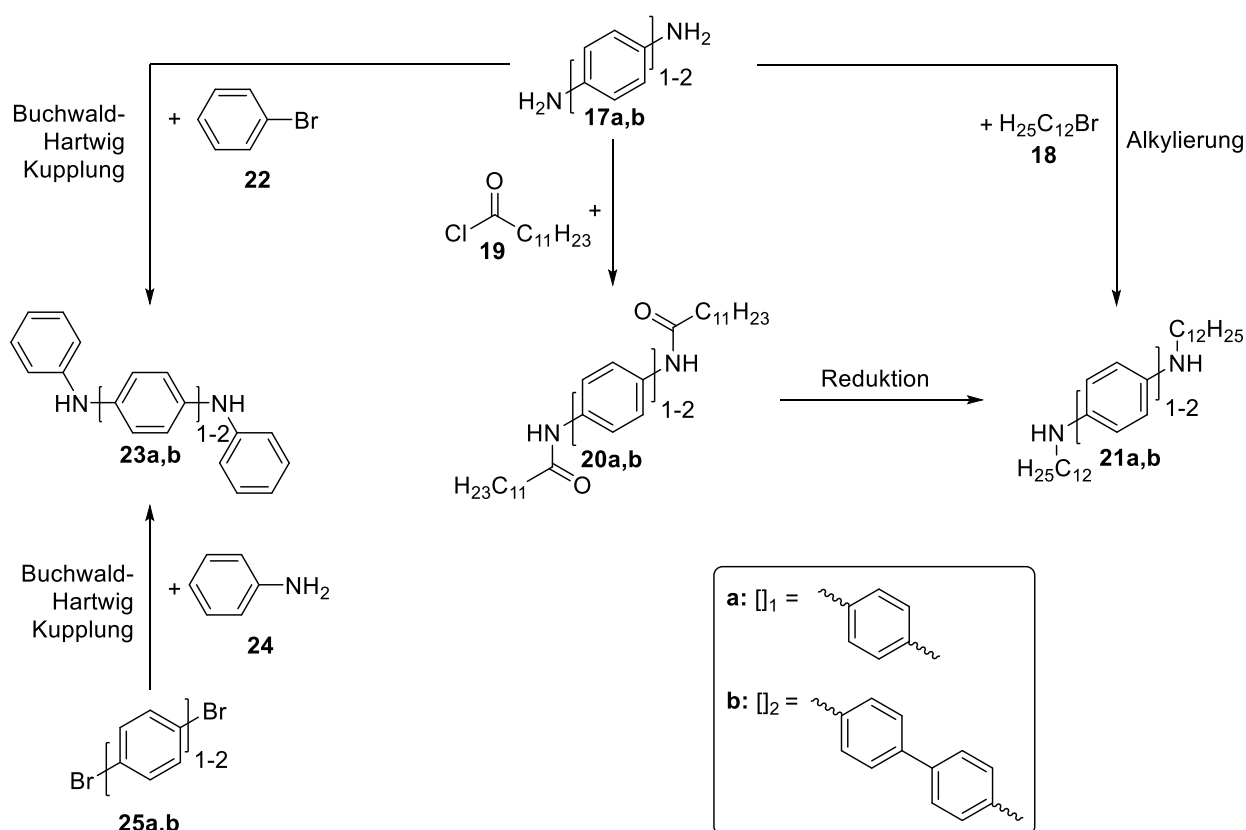
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung von neuartigen ionischen Azapentacen-basierten Polymeren, welche interessante elektronische Materialeigenschaften mit einer hohen Löslichkeit sowie einer hohen Oxidations- wie Lichtstabilität kombinieren sollen. Zur detaillierten Charakterisierung der Azapentacen-Polymere soll die Reaktionssquenz anhand von Modellverbindungen untersucht werden. Für die Herstellung dieser Polymere wurde das in Abbildung 7 dargestellte Synthesekonzept erarbeitet. Diesem Konzept folgend, wird das offenkettige Precursorpolymer **14** über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung aus dem sekundären Diaminbaustein **12** und dem zweifach bromierten Diketonbaustein **13** polykondensiert. Anschließend wird das Precursorpolymer **14** durch eine ausreichend starke Säure, wie z.B. Trifluoressigsäure (TFA) oder Trifluormethan-sulfonsäure (TfOH), in die korrespondierenden Stufenleiter- bzw. Leiterpolymere **15** und **16** überführt werden. Die eingesetzte Säure stellt hierbei das Gegenion zur Stabilisierung des kationisch geladenen Polymerrückgrats zur Verfügung.



**Abbildung 7:** Synthesekonzept zu den Azapentacen-basierten Polymeren **15** und **16**. (I) Buchwald-Hartwig; (II) Säure (TFA/ TfOH), CHCl<sub>3</sub>.



Ein besonders wichtiger Faktor der Syntheseplanung liegt bei der Herstellung geeigneter sekundärer Diamin-Bausteine **12**. Die Herausforderung besteht darin, das Molekül am Stickstoff zu alkylieren bzw. zu arylieren, ohne dabei eine zu große sterische Blockade am Stickstoff zu schaffen, welche sich negativ auf die Polykondensation und somit auf die zu erwartende zahlenmittlere Molmasse des Polymers auswirken würde. Aufgrund der erhebliche Toxizität der eingesetzten Edukte wird außerdem ein möglichst eleganter Syntheseweg präferiert, indem die durchzuführenden Reaktions- sowie Aufreinigungsschritte unkompliziert sind und möglichst schnell zum gewünschten sek. Diamin führen. Abbildung 8 zeigt den Synthesepfad der Arylierung bzw. Alkylierung der Diaminbausteine.

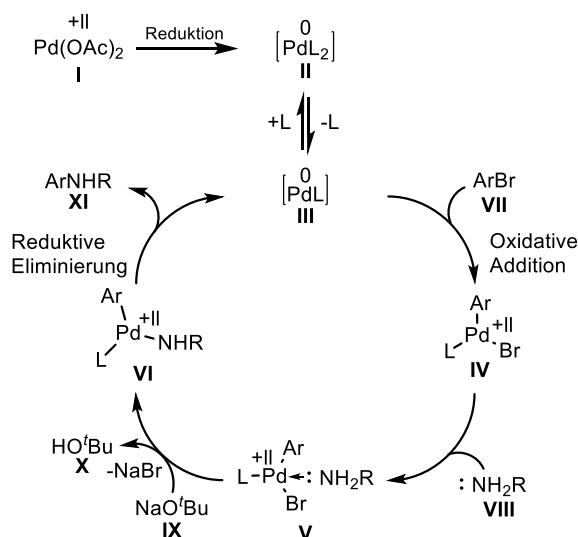


**Abbildung 8:** Reaktionsplan der Diaminbausteine **23** und **21**.

Für die Alkylierung von *p*-Phenyldiamin (**17a**) oder Benzidin (**17b**) bieten sich zwei Syntheserouten an. Die erste verläuft über eine direkte Alkylierung mit 1-Bromdodecan (**18**) zum jeweiligen sekundären Diamin **21a** oder **21b**. Hierbei besteht die Problematik, dass die Reaktion schwer zu kontrollieren ist und mehrfach substituierte Produkte bis hin zum Tetraalkylammonium-Salz möglich sind, was die Aufreinigung erschwert. Die zweite Syntheseroute verläuft über die „Schotten-Baumann-Methode“ in zwei Syntheseschritten. Hierbei wird im ersten Syntheseschritt das jeweilige primäre Diamin **17a** bzw. **17b** mit dem

Säurechlorid **19** in die korrespondierende Diamidverbindung **20a,b** umgesetzt, und anschließend durch Reduktion das alkylierte Produkt **21a,b** erhalten.<sup>[77]</sup> Im Vergleich zur ersten Route wird zwar ein zusätzlicher Syntheseschritt benötigt, allerdings sollten beide Schritte nahezu quantitativ verlaufen. Für die Arylierung des Monomers soll *p*-Phenylendiamin (**17a**) oder Benzidin (**17b**) mit Brombenzol (**22**) über eine Buchwald-Hartwig-Reaktion zum arylierten Produkt **23a,b** umgesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Funktionalitäten umzukehren und das arylierte sek. Diamin, ebenfalls über eine Buchwald-Hartwig-Reaktion aus den Dibromphenylspezies **25a** bzw. **25b** und Anilin (**24**) zu generieren.

Buchwald-Hartwig-Kupplungen werden in der organischen Chemie zur Herstellung von Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen genutzt. Dabei werden Halogenaromaten mit Aminen in Anwesenheit von Palladium-Verbindungen als Katalysator umgesetzt. Anders als C-C-verknüpfende Kreuzkupplungsreaktionen wie die Suzuki-Miyaura-<sup>[78–82]</sup>, Stille-<sup>[83–86]</sup>, Kumada-<sup>[87,88]</sup>, Negishi-<sup>[89]</sup> und die Sonogashira-Kupplung<sup>[90,91]</sup> handelt es sich bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung um eine C-N-verknüpfende Kreuzkupplungsreaktion.<sup>[92–98]</sup> Der postulierte Mechanismus der Buchwald-Hartwig-Kupplung ist in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Postulierter Katalysezyklus der Buchwald-Hartwig-Reaktion nach Fors und Buchwald.<sup>[92–98]</sup>

Die katalytisch aktive Palladium-Spezies für Kreuzkupplungen ist das in Lösung befindliche Palladium(0), welches zuvor generiert oder direkt eingetragen werden kann. Meistens werden Pd(+II)-Salze wie Pd(OAc)<sub>2</sub> oder PdCl<sub>2</sub> als Palladiumquellen eingesetzt, welche anschließend unter den passenden Reaktionsbedingungen zu Palladium(0) reduziert werden. Der Katalysatorzyklus wird durch eine Reduktion der eingesetzten

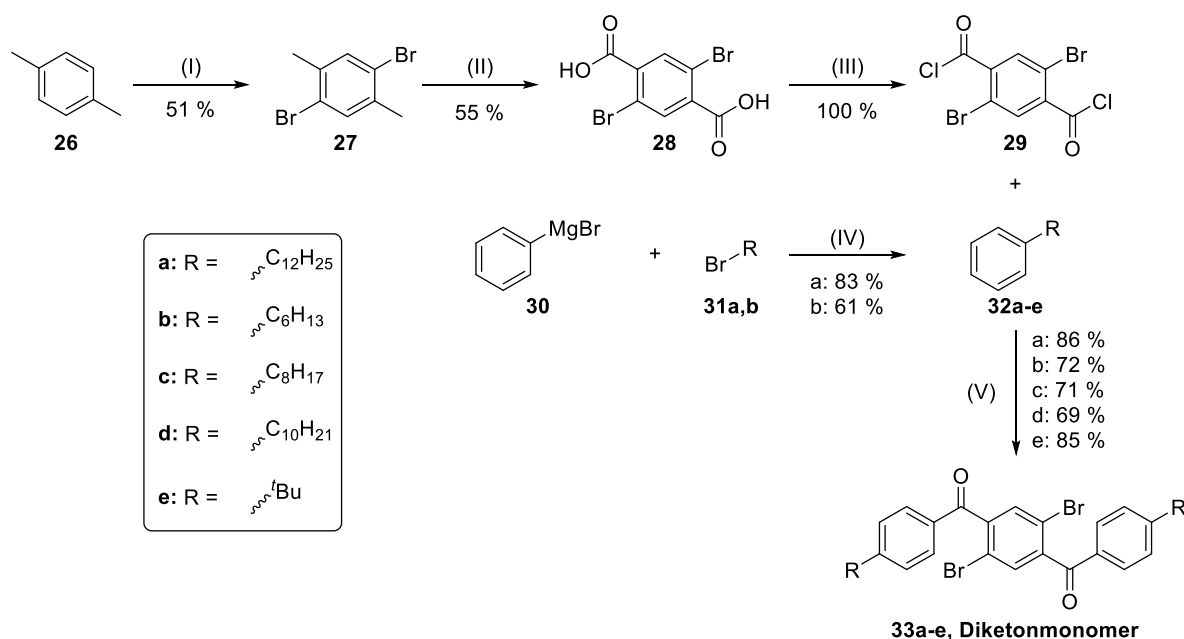
Palladium(+II)-Spezies **I** durch den Liganden **L** eingeleitet. Dabei liegt die PdL<sub>2</sub>-Form **II** im chemischen Gleichgewicht mit der PdL-Form **III**. Zweitere ist deutlich reaktiver und insertiert in die Arylhalogenidbindung (Ar-Br) der Verbindung **VII**. Das freie Elektronenpaar der Stickstoffverbindung **VIII** koordiniert anschließend an den Palladium-Komplex **IV**. Durch den Einsatz einer starken Base (**IX**) wird ein Proton des Amins (**V**) abstrahiert, wodurch unter Abspaltung des Halogenids der Palladiumkomplex **VI** freigesetzt wird. Durch reduktive Eliminierung wird abschließend das finale Produkt **XI** abgespalten und der Palladiumkatalysator PdL **III** zurückgewonnen.<sup>[92–98]</sup> Mit der Buchwald-Hartwig-Reaktion können sekundäre und tertiäre Amine gebildet werden. Außerdem gibt es verschiedene Katalysator-Ligandensysteme, die für spezielle Anforderungen maßgeschneidert sind und sogar in enantioselektiven Synthesen eingesetzt werden können.<sup>[96]</sup>

### 1.3 Diskussion und Ergebnisse

#### 1.3.1 Synthese der Monomere

##### 1.3.1.1 Herstellung der Diketon-Monomere

Abbildung 10 zeigt die Synthesesequenz zur Herstellung des Diketonbausteins **33a-d** mit verschiedenen Seitengruppen. Ausgehend von kommerziell erhältlichem *p*-Xylol (**26**), erfolgte die Synthese des Monomers hauptsächlich in Anlehnung an den Arbeiten von Scherf et al.<sup>[99]</sup> und Cocherel et al.<sup>[100]</sup>

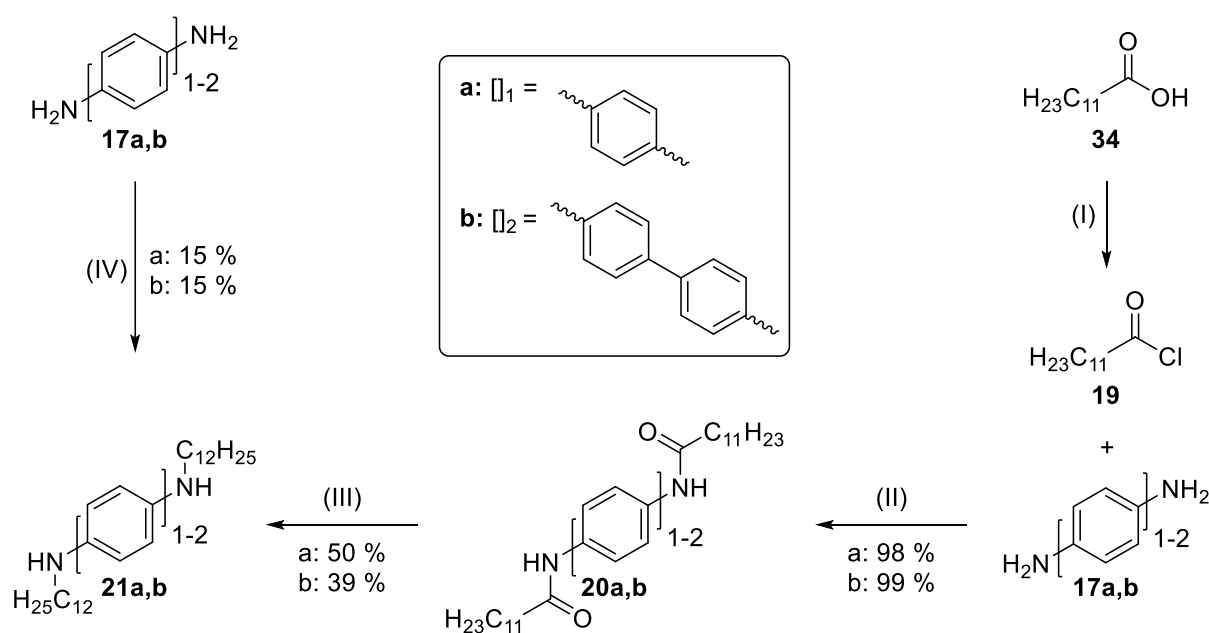


**Abbildung 10:** Synthese des Diketonmonomers mit verschiedenen Seitengruppen. (I) I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, DCM, von 0 °C auf RT, 16 h; (II) KMnO<sub>4</sub>, Pyridin, Rückfluss, 24 h; (III) SOCl<sub>2</sub>, DMF, Toluol, Rückfluss, 2 h; (IV) Diethylether, FeCl<sub>3</sub> 1. 0 °C, 30 min 2. Rückfluss, 16 h; (V) AlCl<sub>3</sub>, DCM, von 0 °C auf RT, 2 d.

Im ersten Schritt wurde *p*-Xylol (**26**) mit Brom und einer katalytischen Menge an Iod zu 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (**27**) in einer Ausbeute von 51 % umgesetzt.<sup>[101]</sup> Die beiden Methylgruppen wurden, unter Verwendung von Kaliumpermanganat, schrittweise zur Carbonsäure **28** oxidiert.<sup>[102]</sup> 2,5-Dibromterephthalsäure (**28**) wurde mit Thionylchlorid und einer katalytischen Menge an Dimethylformamid in das Säurechlorid **29** überführt.<sup>[99,103,104]</sup> Die Alkylbenzol-Spezies **32a** und **b** wurden zuvor über eine Grignard-Kreuzkupplung in Anlehnung an Wang *et al.*<sup>[105]</sup> in Anwesenheit von Eisen(III)-chlorid als Katalysator in Ausbeuten von 61 bzw. 83 % erhalten. Die Alkylbenzole **32c-e** wurden kommerziell erworben und umgesetzt. Um das jeweilige Diketon-Monomer **33a-e** zu erhalten, wurde 2,5-Dibromterephthaloyldichlorids (**29**) über eine Friedel-Crafts-Acylierung mit der jeweiligen Alkylbenzol-Spezies **32a-e** in Gegenwart von Aluminium(III)chlorid in Ausbeuten von 71 - 85 % erhalten.<sup>[99]</sup> Die erfolgreiche Synthese der Diketon-Monomere **33a-e** konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch, sowie durch den Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten<sup>[99]</sup> bestätigt werden.

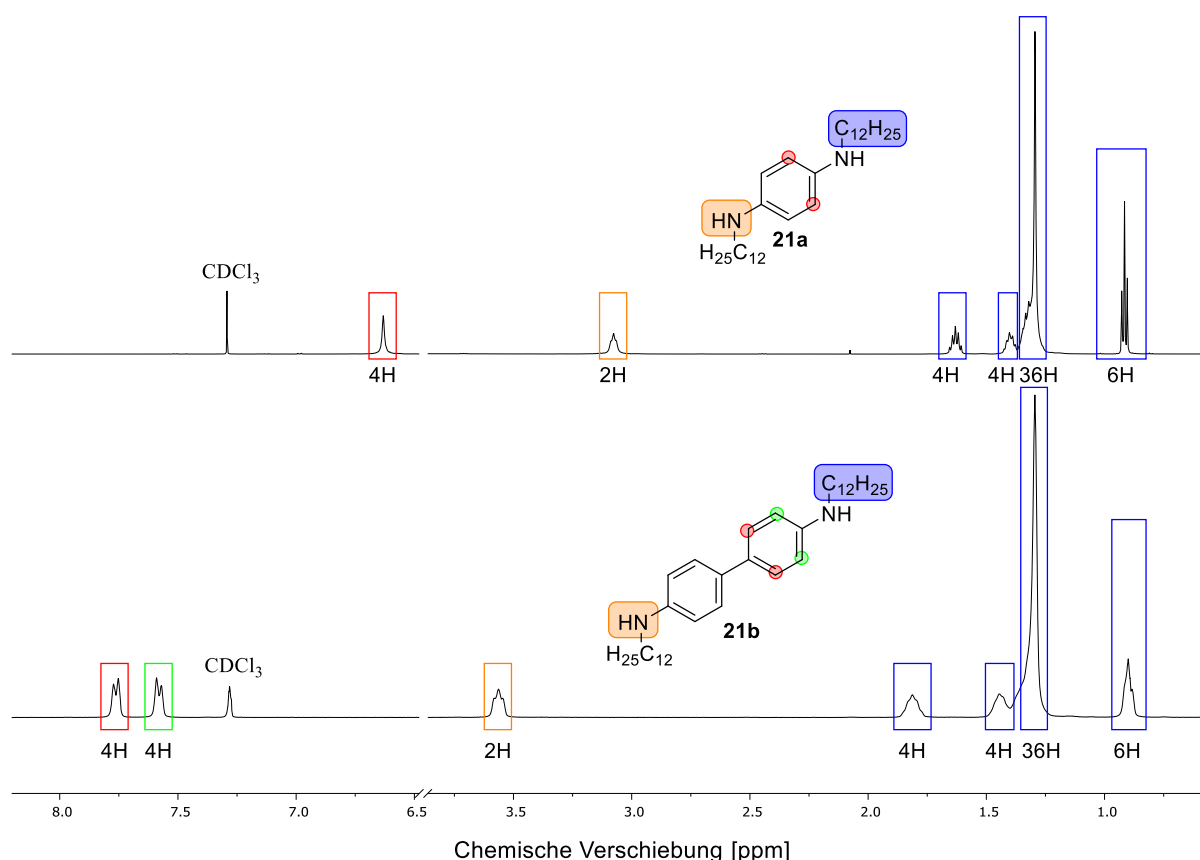
### 1.3.1.2 Herstellung der alkylierten Diamin-Monomere

In Abbildung 11 sind die zwei Synthesewege zur Herstellung der alkylierten Diamin-Monomere **21a** und **b** dargestellt. In der ersten Syntheseroute wird durch eine nukleophile Substitution ausgehend von Benzidin (**17b**) bzw. 1,4-Diaminobenzol (**17a**) als Nukleophil mit 1-Bromdodecan als Halogenalkan direkt die alkylierten Endprodukte **21a** bzw. **21b** in jeweils ca. 15 % Ausbeute erhalten.<sup>[106]</sup>



**Abbildung 11:** Synthese der alkylierten sekundären Diamin-Monomere. (I) SOCl<sub>2</sub>, DMF, Toluol, Rückfluss, 2 h; (II) TEA, DCM, von 0 °C auf RT, 16 h; (III) LiAlH<sub>4</sub>, THF, von -78 °C auf RT, (IV) BrC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, Ethanol, Rückfluss.

Aufgrund der steigenden Reaktivität der Aminogruppe bei fortschreitender Alkylierung ist eine erneute Reaktion bis hin zum tertiären Amin begünstigt, wodurch geringe Ausbeuten der Zielverbindung resultieren. Aus diesen Gründen wurde für die Alkylierung von Benzidin (**17b**) bzw. 1,4-Diaminobenzol (**17a**) ein zweiter Syntheseweg ausgearbeitet. Diese Synthesesequenz für die Zielmoleküle **21a,b** besteht aus drei Schritten und zeigt insgesamt höhere Ausbeuten und eine leichtere Aufarbeitung als die direkte Alkylierung. Für die Synthese wurde Laurinsäure **34** mit Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ) und einer katalytischen Menge an Dimethylformamid (DMF) in das Säurechlorid **19** überführt und anschließend mit der jeweiligen Diaminspezies **17a** bzw. **b** zur Reaktion gebracht.<sup>[99,103,104]</sup> Dabei wird unter Abspaltung von Chlorid die jeweilige Amidverbindung **20a** bzw. **b** in quantitativen Ausbeuten erhalten.<sup>[107]</sup> Abschließend wird durch Reduktion der Amidvorstufen **20a,b** mit Lithiumaluminiumhydrid das alkylierte Diamin-Monomer **21a** in Ausbeuten von 50 % bzw. für **21b** in 39 % erhalten.<sup>[108]</sup> In Abbildung 12 ist hierzu exemplarisch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der beiden alkylierten Diamin-Monomere abgebildet.

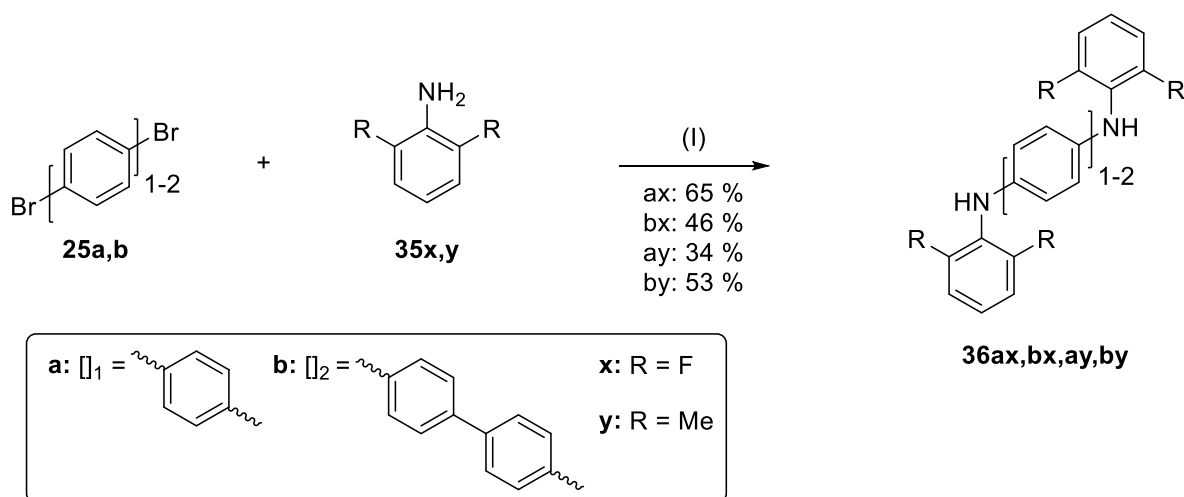


**Abbildung 12:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der alkylierten Diamin-Monomere **21a** und **21b** in  $\text{CDCl}_3$  bei 300 K. Im aromatischen Bereich sind die beiden Dublett-Signale (7,76 ppm, rot und 7,58 ppm, grün) mit einer Kopplungskonstante von  $J = 8,6$  Hz für Verbindung **21b** beziehungsweise das Singulett-Signal bei 6,63 ppm (rot) der Protonen des zentralen Aromaten der

Verbindung **21a** zuzuordnen. Im aliphatischen Bereich liegen jeweils ein Singulett-Signal, welches den Protonen der sekundären Aminfunktionen zugeordnet wird, ( $\delta = 3.56$  bzw. 3,07 ppm, orange) und die für Alkylketten typischen Signale ( $\delta = 0,90 - 1,81$  ppm, blau).

### 1.3.1.2 Herstellung der arylierten Diamin-Monomere

Die arylierte Diamin-Monomerspezies **36** wird über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung erhalten (siehe Abbildung 13).



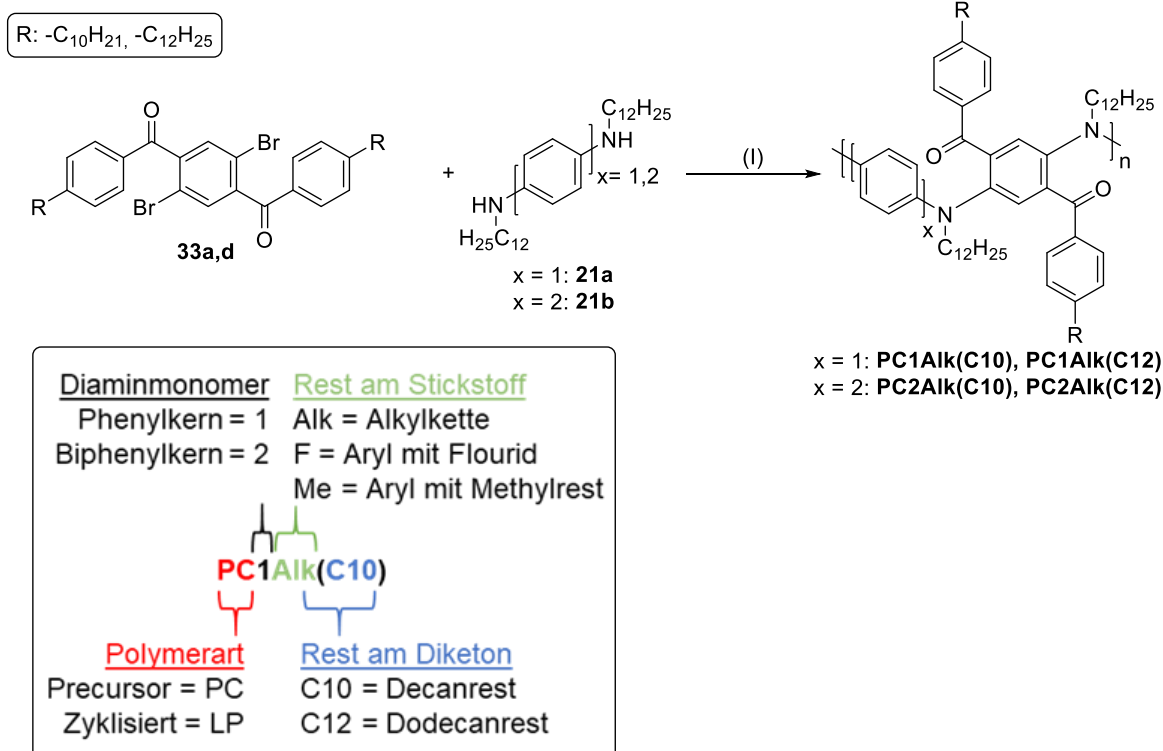
**Abbildung 13:** Synthese der arylierten sekundären Diamin-Monomere. Buchwald-Hartwig mit (I)  $Pd(OAc)_2$ ,  $P(t-Bu)_3$ ,  $t-BuOK$ , Toluol, 115 °C, 72 h.

Dabei wird 1,4-Dibrombenzol (**25a**) bzw. 4,4'-Dibrombiphenyl (**25b**) mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Anilinderivates **35x,y** in Gegenwart von Palladium(II)acetat und Natrium-*tert*-butanolat als Base zu den korrespondierenden Produkten **36ax,bx,ay,by** umgesetzt.<sup>[109]</sup> Die arylierten Diaminmonomeren **36ax,bx,ay,by** konnten dabei in Ausbeuten zwischen 34 - 65 % in Form von rot gefärbten Kristallen erhalten werden.

### 1.3.2 Synthese und Charakterisierung der offenkettigen Polyketon-Precursor

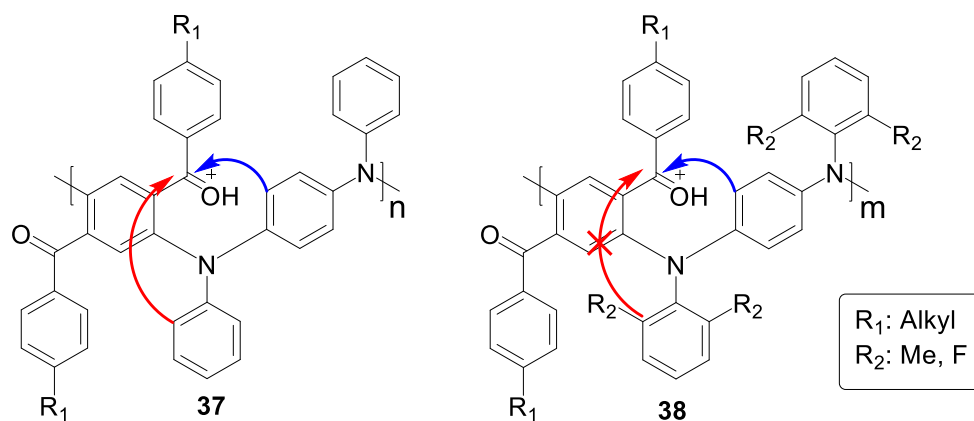
Nach der Erfolgreichen Herstellung der Diamin- und Diketonmonomere folgt in diesem Abschnitt die Synthese der Vorläufer-Polymere. Die Herstellung der offenkettigen Polyketon-Precursor erfolgte über eine Kupplung nach Buchwald-Hartwig.<sup>[109]</sup> In Abbildung 14 ist die Polykondensation der alkylierten Diamin- und Diketon-Monomere unter Standardbedingungen nach Buchwald-Hartwig dargestellt. Die Polykondensation der alkylierten Precursorpolymere konnten in geringen Ausbeuten (ca. 5 %, Chloroform-Fraktion) mit Molekulargewichten von 6.500 – 9.770 g/mol ( $M_n$ ) als braune Öle erhalten werden. Damit liegen die Precursor **PC1Aik(C10)** sowie **PC2Aik(C10)** als Oligomere mit ca. sechs Wiederholungseinheiten vor. Für eine bessere Verständlichkeit wurden die

Molekülbezeichnung auf Basis der Polymerart sowie den eingesetzten Resten vergeben (Abbildung 14, unten).



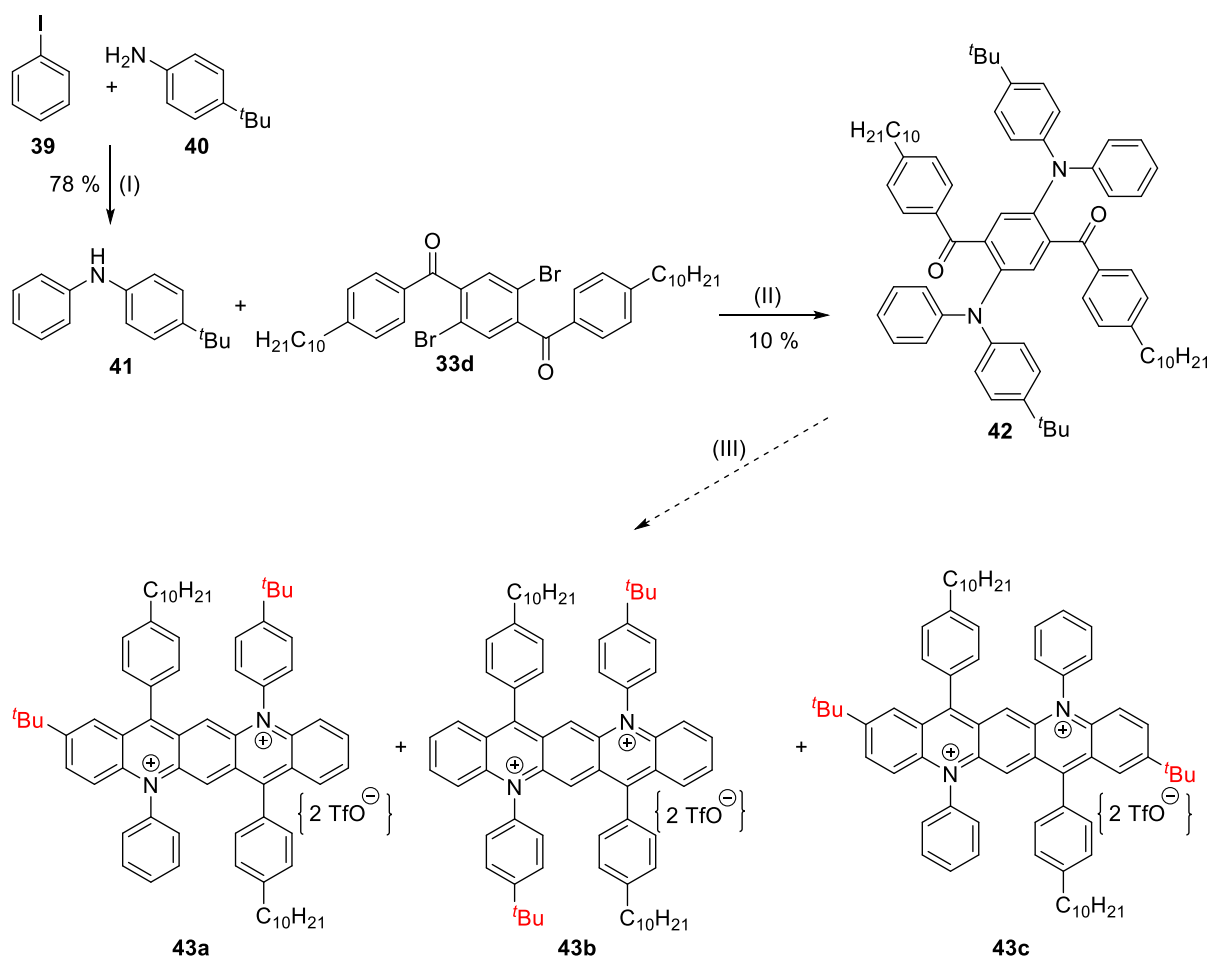
**Abbildung 14:** Syntheseweg zur Herstellung der alkylierten offenkettigen Precursor-Polymere.  
(I) Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, *t*-BuOK, Toluol, 115 °C, 72 h.

Um das Molekulargewicht der Polyketon-Precursors zu erhöhen und die Handhabung zu verbessern, wurde der Diamin-Baustein aryliert, um durch Hilfe von aromatischen Seitengruppen eine ausreichende Löslichkeit der sich bildenden Polymerketten zu erreichen. Hierbei wurde eine Vergrößerung des Molekulargewichts erzielt. Precursorpolymere mit 4-*p*-*tert*-Butyl-phenyl-Seitengruppen am Stickstoff zeigten ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 20.600 g/mol (M<sub>n</sub>) (etwa 19 Wiederholungseinheiten). Problematisch stellten sich die möglichen Zyklisierungswege in Folge der polymeranalogen weiterführenden Synthese heraus. Strukturdefekte können dabei aufgrund der gleichwertigen Positionen der Reaktionspartner, der *ortho*-Position des Polymerrückgrats sowie der *ortho*-Position der eingesetzten *p*-*tert*-Butyl-phenyl-Seitengruppen auftreten (Abbildung 15, Verbindung **37**). Für eine erfolgreiche Synthese eines defektfreien Polymers sollten die eingesetzten Phenyl-Reste daher an den *ortho*-Positionen durch geeignete Substituenten abgeschirmt sein (Abbildung 15, Verbindung **38**, -F, -Me).



**Abbildung 15:** Mögliche Zyklisierung der Polyketon-Precursor mit unsubstituierten und 2,6-disubstituierten Arylresten.

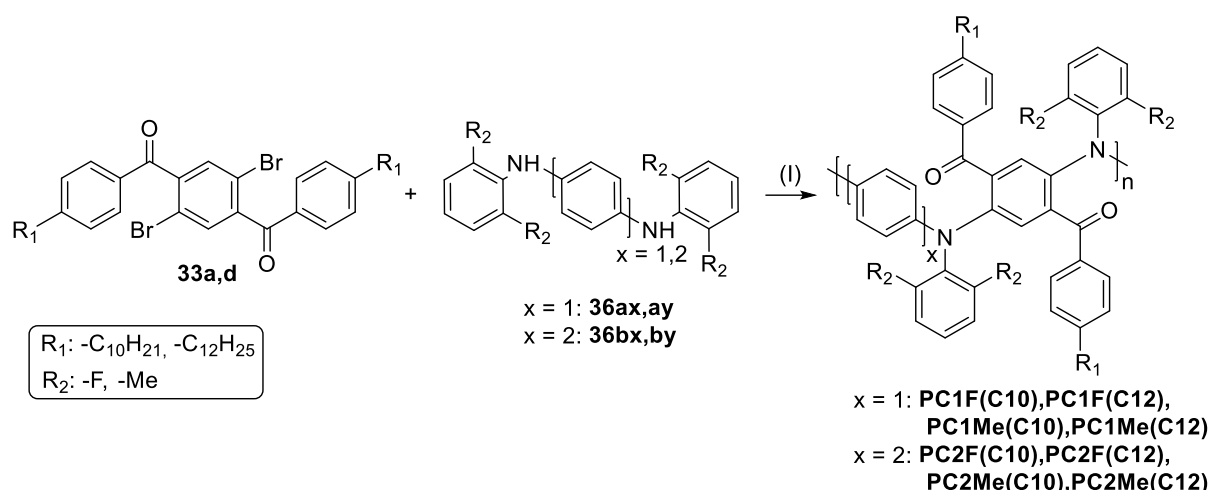
Um diese verschiedene Zyklisierungswege zu untersuchen, wurde eine Modellverbindung des Polymers hergestellt und analysiert. In Abbildung 16 ist die Syntheseroute der Modellverbindungen **43a-c** dargestellt.



**Abbildung 16:** Syntheseroute der Modellverbindungen **43a-c** (I)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $P(t\text{-Bu})_3$ ,  $\text{NaOtBu}$ , Toluol 16h, 120 °C; (II)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $P(t\text{-Bu})_3$ ,  $t\text{-BuOK}$ , Toluol, 16 h, 120 °C; (III)  $\text{TfOH}$ , Toluol, 50 °C, 16 h.



Diese verläuft analog zur Polymersynthese, anstelle eines Diaminbausteins werden hier allerdings 2 Äquivalente 4-*tert*-butyl-*N*-Phenylanilin (**41**) zum tertiären-Diamin **42** umgesetzt. Das eingesetzte *N*-Phenylanilin **41** wird ebenfalls über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung aus Iodbenzol (**39**) und 4-*tert*-Butylanilin (**40**) hergestellt. Durch die Zyklisierung im letzten Syntheseschritt mit Trifluormethansulfonsäure (TfOH) wird ein Gemisch aus Diazapentacenverbindungen **43a-c** erhalten. Dieses Gemisch konnte aufgrund der chemischen Ähnlichkeit und des ionischen Charakters nicht getrennt und einzeln charakterisiert werden. Deswegen ist der letzte Reaktionsschritt lediglich postuliert (-->), allerdings zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, neben den für das Azapentacen zu erwartenden Signale, bei 1,49 ppm und 1,34 ppm aliphatische Singulett-Protonensignale im Verhältnis 1:3. Diese Signale können den Protonen der jeweiligen *tert*-Butyl-Gruppe (rot) zugeordnet werden, welche sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Positionen leicht unterscheiden. In Abbildung 17 ist die Polykondensation der arylierten Diaminmonomere **36ax,ay,bx,by** mit den jeweiligen Diketon-Spezies **33a,d** unter Standardbedingungen nach Buchwald-Hartwig dargestellt.



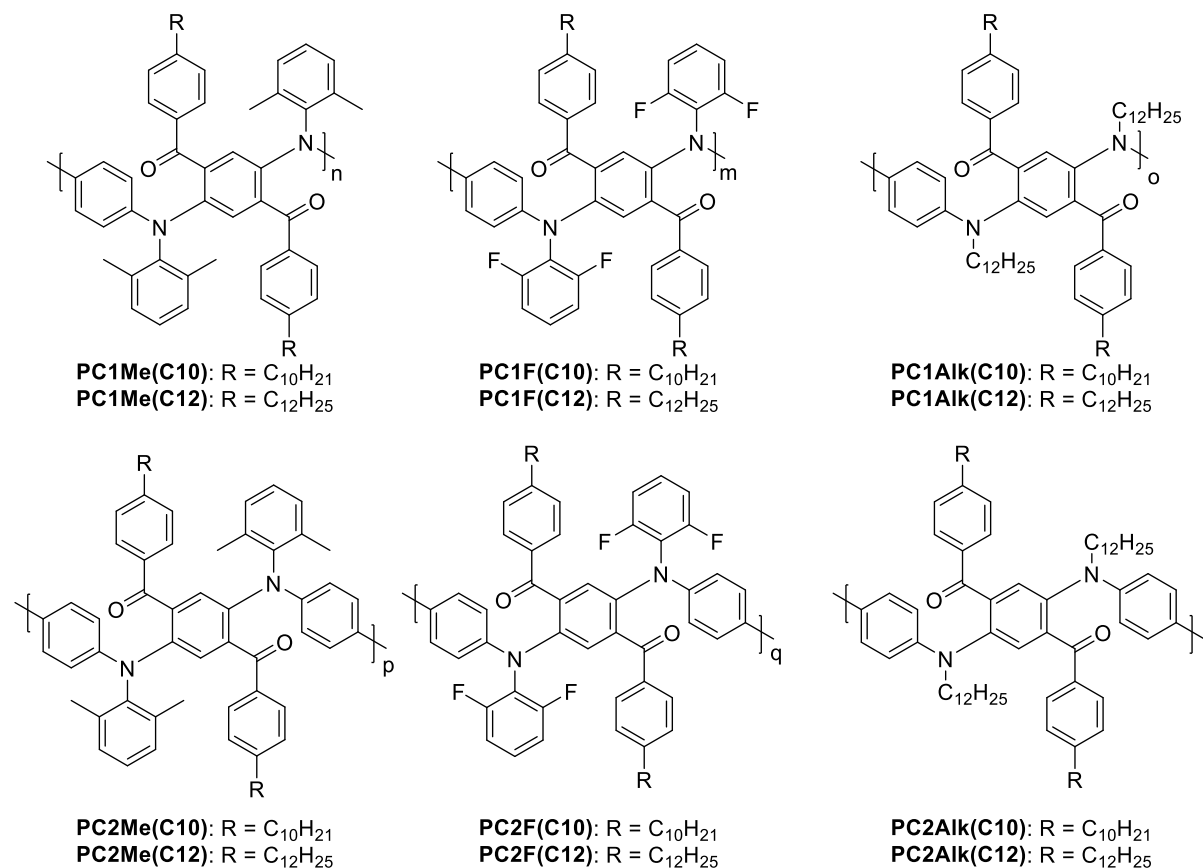
**Abbildung 17:** Syntheseweg zur Herstellung der Diamin-basierten Polyketon-Precursor mit Arylrest, (I) Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, *t*-BuOK, Toluol, 115 °C, 72 h.

Durch 2,6-disubstituierte Arylreste können Zyklisierungs-Defekte im abschließenden Zyklisierungs-Prozess ausgeschlossen werden. Eine Strukturübersicht aller erfolgreich hergestellten Polyketon-Precursorpolymere ist in Abbildung 18 dargestellt. Es wurden insgesamt zwölf unterschiedliche Precursor hergestellt, die sich im Wesentlichen in drei Merkmalen unterscheiden:

- 1) Das Polymerrückgrat besitzt einen Phenyl- oder Biphenyl-Baustein.
- 2) In den Aryl- oder Alkylseitengruppen der Stickstoffatome.

3) In der Alkylkettenlänge der Seitengruppe des eingesetzten Diketonmonomers (Alkylkettenlänge C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> oder C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>).

Eine Übersicht über die erzielten Ausbeuten und Molekulargewichte aller Polyketon-Precursorpolymere zeigt Tabelle 1.



**Abbildung 18:** Chemische Strukturen der synthetisierten Polyketon-Precursorpolymere.

Von den zuvor genannten Polymeren sticht **PC2F(C10)** besonders mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 33.700 g/mol und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 49.000 g/mol hervor. Darüber hinaus lassen sich Trends aus der Tabelle ableiten. So werden mit einer Decan-Alkylkettenlänge am Diketonmonomer höhere Molekulargewichte als mit einem Dodecan-Rest erzielt. Precursorpolymere auf Basis von alkylierten Diaminmonomeren erbringen eine geringe Ausbeute (max. 5 %) und erzielen ein maximales zahlenmittleres Molekulargewicht von 9.800 g/mol (für **PC1Alk(C10)**). Abschließend werden aus den arylierten Diaminen mit Methylgruppen als abschirmende Gruppen in 2,6-Position ein erheblich geringeres Molekulargewicht für die korrespondierenden Polymere erhalten (M<sub>n</sub> = 2.600 g/mol für **PC2Me(C10)**).

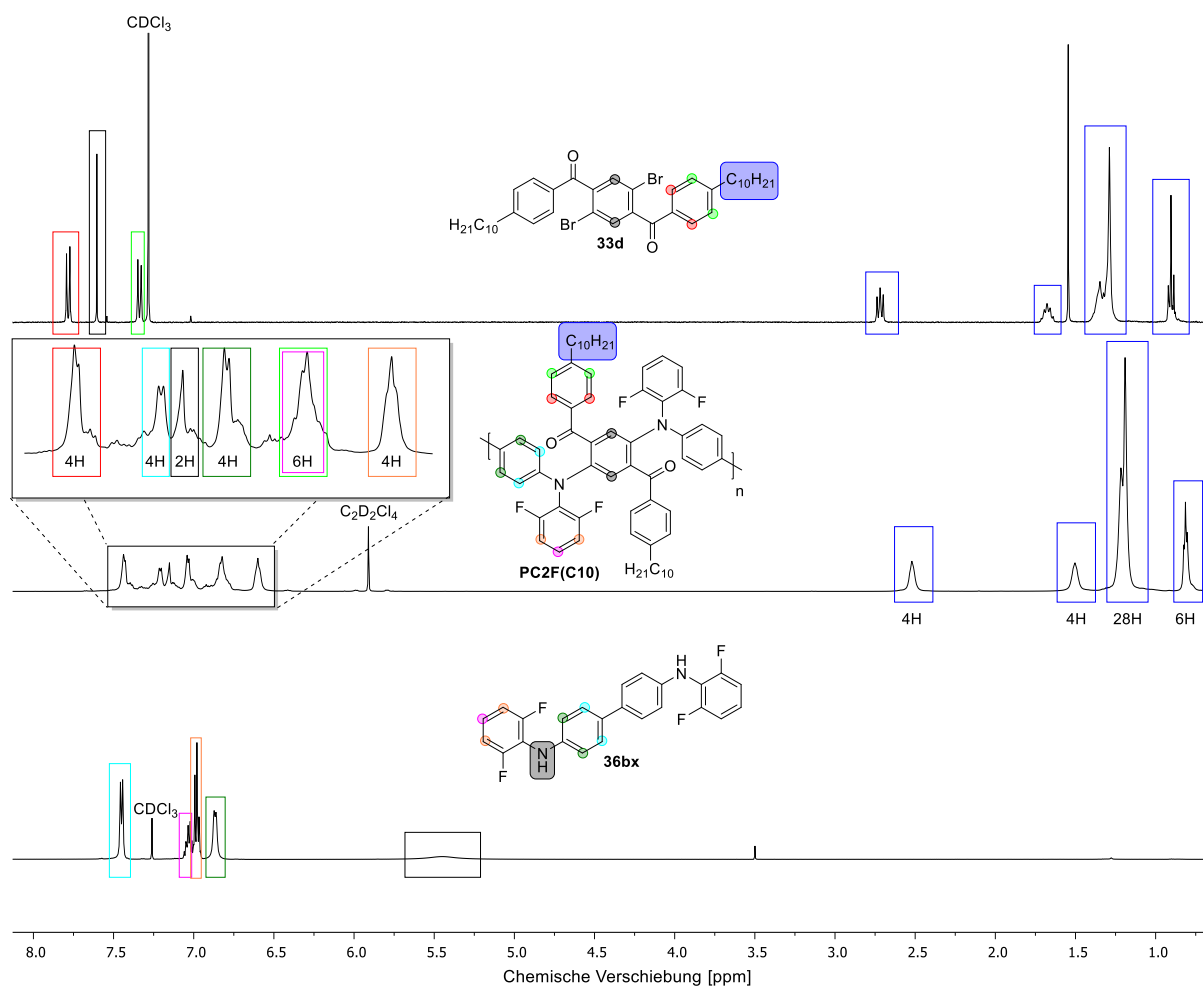
**Tabelle 1:** Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der Polyketon-Precursorpolymere.

Polymer	Fraktion <sup>a</sup>	Ausbeute [%]	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> [g/mol]	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> [g/mol]	P <sub>n</sub> <sup>c</sup>	PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
<b>PC1Me(C10)</b>	Aceton	42	2400	3000	3	1,3
<b>PC1F(C10)</b>	Chloroform	30	12000	16000	13	1,3
<b>PC1Alk(C10)</b>	Chloroform	<5	9800	120000	9	12,3
<b>PC1Me(C12)</b>	Aceton	20	2300	2800	2	1,2
<b>PC1F(C12)</b>	Chloroform	<5	7300	8000	8	1,1
<b>PC1Alk(C12)</b>	Chloroform	<5	5500	53100	5	9,7
<b>PC2Me(C10)</b>	Aceton	43	2600	3300	3	1,3
<b>PC2F(C10)</b>	<b>Ethylacetat</b>	<b>10</b>	<b>33700</b>	<b>49000</b>	<b>35</b>	<b>1,5</b>
<b>PC2Alk(C10)</b>	Chloroform	<5	6500	9800	6	1,5
<b>PC2Me(C12)</b>	Aceton	20	1600	2000	2	1,3
<b>PC2F(C12)</b>	Aceton	38	3400	4800	3	1,4
<b>PC2Alk(C12)</b>	Chloroform	<5	5500	7500	5	1,4

<sup>a</sup>Isolierte Soxhlet-Fraktion mit höchsten Molekulargewicht; <sup>b</sup>Ermittelt über Gelpermeationschromatographie; <sup>c</sup>Berechnet aus M<sub>n</sub>.

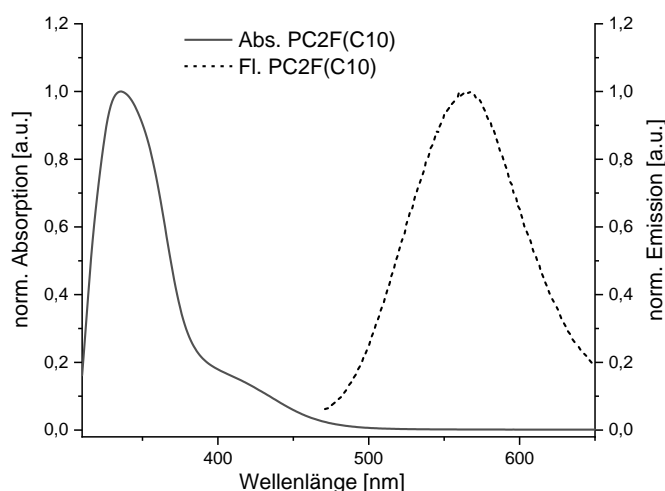
In Abbildung 19 werden die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der für die Polykondensation eingesetzten Monomere sowie des resultierenden Precursorpolymers **PC2F(C10)** vergleichend dargestellt. Diese Darstellung steht stellvertretend für alle hergestellten offenkettigen Polyketon-Precursor. Während die Signale der aliphatischen Protonen nach der Polykondensation nahezu unverändert vorliegen (blau), können im aromatischen Bereich über die entsprechenden Protonenintegrale die Multipletts ermittelt werden. Dem zufolge kann das Multiplett bei 7,50 – 7,36 den Protonen in *ortho*-Position zu den Carbonyl-Funktionalitäten zugeordnet werden (rot). Das Multiplett bei 7,23 – 7,21 ppm repräsentiert die Protonen der alkylierten Phenylreste in *ortho*-Position zu den tertiären Amin-Funktionalitäten (türkis). Das Singulett bei 7,15 ppm kann den Protonen des zentralen Aromaten an der Diketonfunktionalität zugerechnet werden (schwarz). Darauf folgt ein Multiplett-Signal bei 7,07 - 7,02 ppm, welches die Protonen der verbrückenden Aromaten in *meta*-Position zu den tertiären Amin-Funktionalitäten (oliv) zeigt. Bei 6,95 - 6,71 ppm ist ein Multiplett zu beobachten. Dieses Signal repräsentiert die Protonen in *meta*-Position zu den Carbonyl-Funktionalitäten- (neon) und die Protonen des 2,6-Difluorphenylrests in *para*-Position zur tertiären Amin-Funktionalität (rosa). Abschließend wird bei 6,68 - 6,52 ppm ein Multiplett-Signal (orange) beobachtet, welches den verbleibenden Protonen des 2,6-Fluorphenylrests in *meta*-Position zu den tertiären Amin-Funktionalitäten

zugeordnet werden kann. Das Protonen-Signal bei 5,40 ppm (sek. Amin, grau) ist, wie zu erwarten, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polymers nicht mehr zu sehen. Im Vergleich zu den eingesetzten Monomeren sind die aromatischen Signale leicht hochfeldverschoben. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **PC2F(C10)** ist, neben den Signalen der aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffe, bei 194,3 ppm das charakteristische Signal des Carbonylkohlenstoffes zu finden.



**Abbildung 19:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Monomere **33d** (oben), **36bx** (unten) und des Polymers **PC2F(C10)** (mittig).

Die normierten Absorptions- und Emissionsspektren der offenkettigen Polyketon-Precursor sind in Abbildung 20 dargestellt.



**Abbildung 20:** Normierte- Absorptions- und Emissionsspektren von **PC2F(C10)** in DMF.

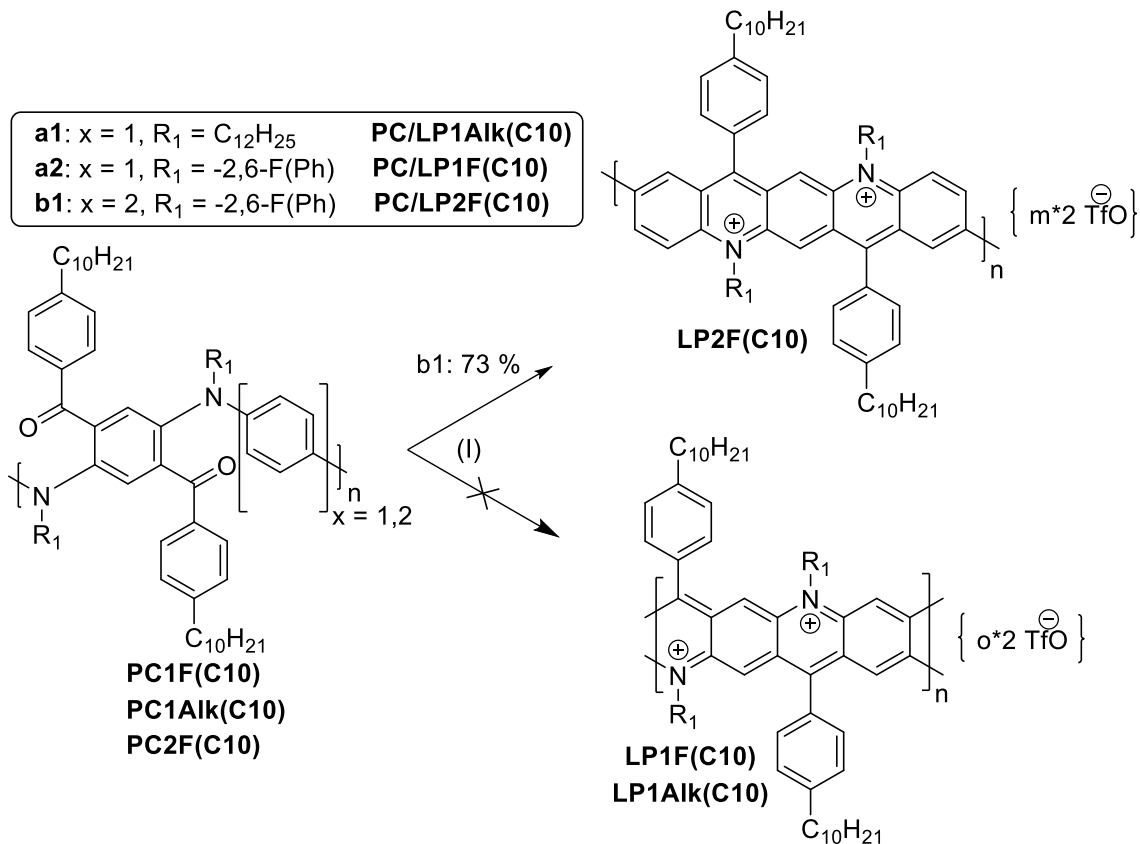
**PC2F(C10)** weist ein Absorptionsmaximum bei 337 nm mit einer Schulter bei ca. 416 nm auf. Bei der Schulter handelt es sich um den (verbotenen)  $n-\pi^*$ -Übergang des Carbonyl-Chromophors. Des Weiteren weist **PC2F(C10)** ein breites Fluoreszenzmaximum bei 566 nm ( $\lambda_{\text{exc.}} = 320$  nm) auf.

### 1.3.3 Synthese und Charakterisierung der Azapentacen-Leiterpolymere

#### 1.3.3.1 Umsetzung des Polyketon-Precursor zum Leiterpolymer

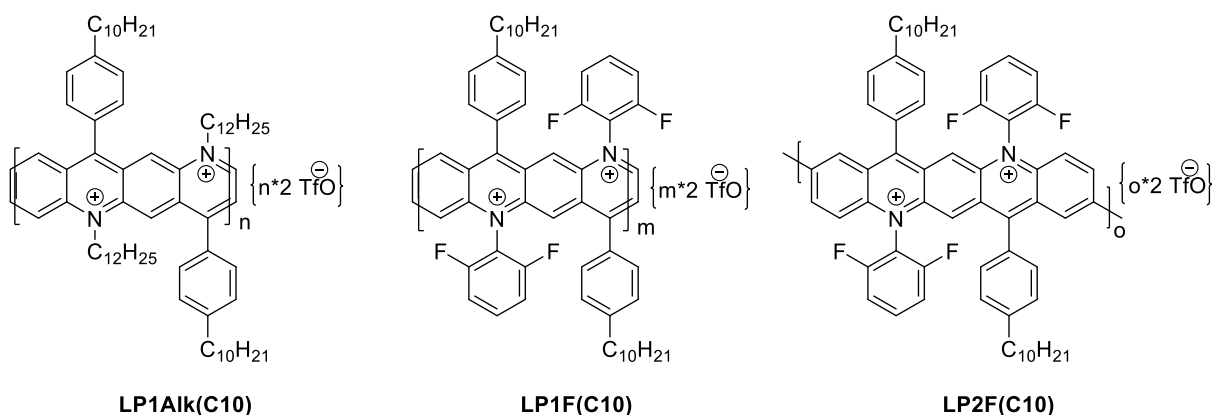
Für die abschließende Zyklisierung der Precursorpolymere zum Azapentaceniumpolymer wurden nur Precursorpolymere mit mindestens neun Wiederholungseinheiten (**PC2F(C10)**, **PC1Aik(C10)** und **PC1F(C10)**) umgesetzt und charakterisiert. Zur Überprüfung der erfolgreichen Synthese wurde die "Verleiterung" der Azapentaceniumpolymeren anhand von Modellverbindungen untersucht. In Abbildung 21 ist das allgemein gültige Reaktionsschema für die Zyklisierungsreaktion dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind angelehnt an die Arbeiten von Scherf *et al.* [110] sowie der Nicewicz-Gruppe [111], dabei wurden diese für die Synthese der hier diskutierten Azapentaceniumpolymeren angepasst. Zur Herstellung elektronenreicher Acridiniumionen verwendete Nicewicz *et al.* hierbei die Friedel-Crafts-Reaktion von

symmetrischem Triarylammin mit 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in Trifluormethansulfonsäure.<sup>[111]</sup>



**Abbildung 21:** Syntheschema zur Herstellung der Azapentacen-basierten Stufenleiterpolymere **LP1F(C10)**, **LP1Aik(C10)** und **LP2F(C10)**, (I) TfOH,  $CHCl_3$ , 50 °C, 16 h.

Eine Strukturübersicht der durch den Zyklisierungsprozess herzustellenden Azapentacenium-Leiterpolymere ist in Abbildung 22 dargestellt.



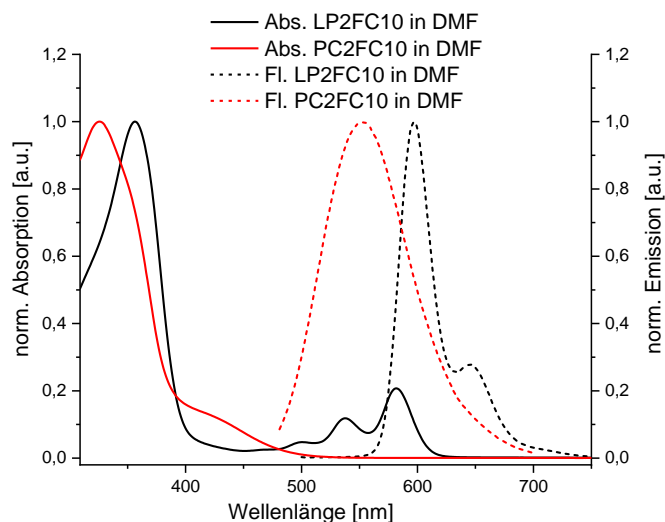
**Abbildung 22** Übersicht der chemischen Strukturen der Azapentacenium-Leiterpolymer-Targets **LP1Aik(C10)**, **LP1F(C10)** sowie **LP2F(C10)**.

**LP1Aik(C10)** und **LP1F(C10)** entfärben sich bereits während der Aufarbeitung, sodass die Vermutung naheliegt, dass sich die beiden Leiterpolymere oxidativ leicht zersetzen.

Die hohe Instabilität von komplett zyklisierten Systemen ist bereits von höheren Oligoacenen bekannt.<sup>[33]</sup> Diese Systeme gelten generell als sehr instabil, sodass hier ebenfalls von einer hohen Instabilität der Polymere ausgegangen wird. **LP2F(C10)** unterscheidet sich dahingehend, dass es sich hierbei um kein "reines" Leiterpolymer, sondern um ein Stufenleiterpolymer handelt. Die Azapentacenium-Einheiten sind jeweils über eine Einfachbindung verbunden, wodurch eine gewisse Rotation entlang des Polymerrückgrats ermöglicht ist. Bei der Umsetzung der Precursorpolymere wurde ein Überschuss an Trifluormethansulfonsäure (TfOH) (10 Äq.) verwendet, um eine möglichst quantitative Überführung in das jeweilige Leiterpolymer zu erhalten. Zur Aufarbeitung und Reinigung wurde das jeweilige Polymer durch Soxhlet-Extraktion (MeOH/CHCl<sub>3</sub>) und anschließendem Fällern in kaltes Hexan erhalten. Unter diesen Bedingungen wurde **LP2F(C10)** in einer Ausbeute von 73 % in Form eines violetten Feststoffs erhalten. **LP1Aik(C10)** und **LP1F(C10)** konnten mit der entsprechenden Aufarbeitung und Reinigung durch Soxhlet-Extraktion (MeOH/CHCl<sub>3</sub>) und Fällung in kaltes Hexan ebenfalls als violette Feststoffe aus der Chloroform-Fraktion isoliert werden, welcher sich aber bereits nach wenigen Minuten heller färbte. Die Lage der Banden im UV-/Vis-Spektrum lassen vermuten, dass kein Polyheteroacen-Chromophor entstanden ist. Zusammenfassend liegt die Vermutung nahe, dass das hergestellte Leiterpolymer, ähnlich wie längere Acene, oxidativ leicht zersetzt wird. Aufgrund dieser Zersetzung konnten für **LP1Aik(C10)** und **LP1F(C10)** auch keine aussagekräftigen IR- sowie NMR-Spektren erhalten werden.

### 1.3.3.2 Charakterisierung der zyklisierten Polymere

In diesem Kapitel wird die Charakterisierung des Stufenleiterpolymers **LP2F(C10)** beschrieben. Der Einfluss der stufenweisen Zyklisierung von **LP2F(C10)** spiegelte sich, neben den optischen Eigenschaften, in Form eines Farbumschlags von gelb zu violett, auch in den optischen Spektren wider. Das Polymer bildet intensiv gefärbte, violette Lösungen und zeigt die für rigide Systeme typischen, schwingungsaufgelösten Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich. Die normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **PC2F(C10)** und **LP2F(C10)** werden vergleichend in Abbildung 23 dargestellt.



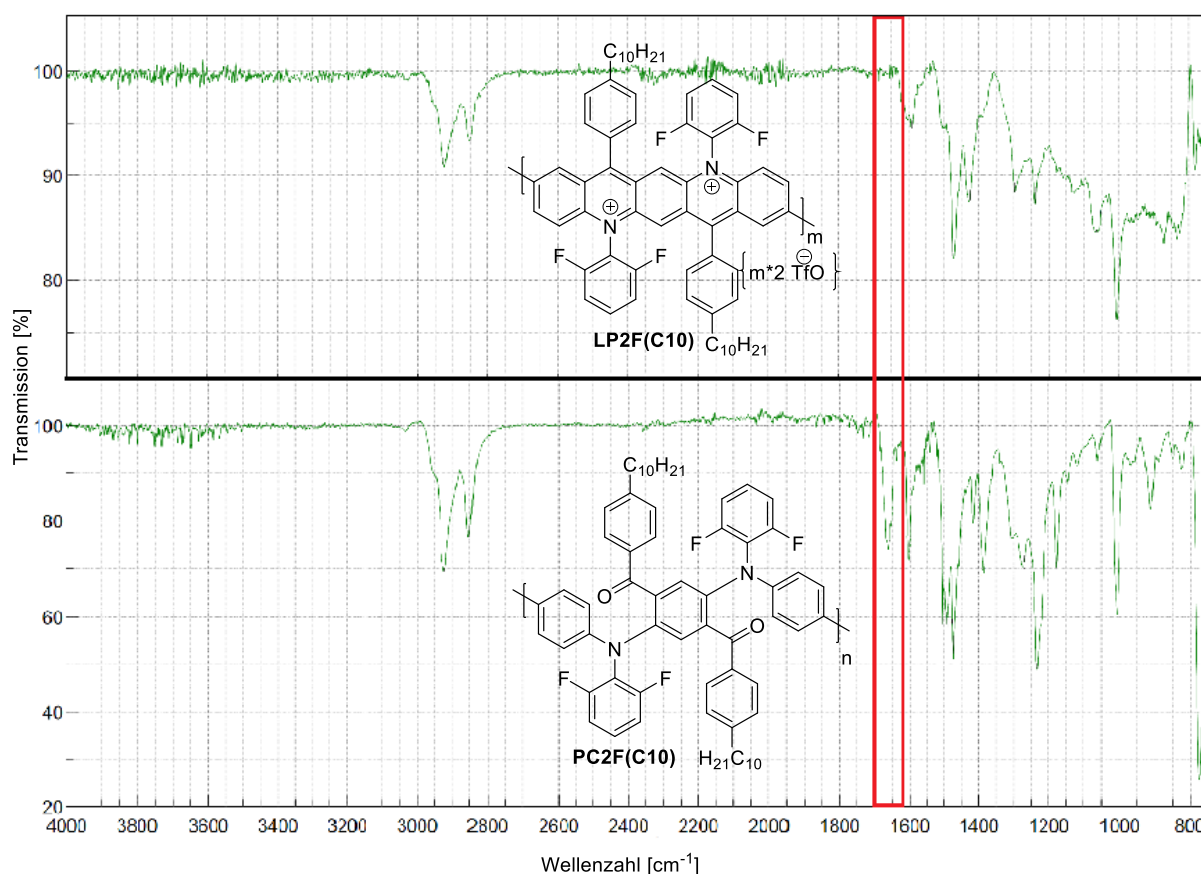
**Abbildung 23:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **LP2F(C10)** (schwarz) und **PC2F(C10)** (rot) in Lösung (DMF).

Das Absorptionsspektrum des Precursorpolymers **PC2F(C10)** in DMF (rot) zeigt ein Absorptionsmaximum bei 326 nm mit einer bathochrom verschobenen Schulter bei 420 nm. Infolge der stufenweisen Zyklisierung wird für **LP2F(C10)** eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden beobachtet, die auf das rigidisierte Polymerrückgrat nach der Zyklisierung zurückzuführen ist.<sup>[23,112]</sup> Zudem kommt es zur Ausbildung einer scharfen, langwelligen Absorptionskante, welche aufgrund der verringerten Torsion des Leiterpolymers zu erwarten ist. **LP2F(C10)** zeigt ein UV-Absorptionsmaximum bei 355 nm, absorbiert bis in den roten Spektralbereich und bildet drei Banden bei  $\lambda_{\max} = 499, 536$  und 582 nm. Die Emissionsmaxima werden gleichermaßen bathochrom von 576 auf 597 nm verschoben und zeigt eine Stokes-Verschiebung von 15 nm. Die scharfen, strukturierten Banden und die kleine Stokes-Verschiebungen sind typisch für Leiterpolymere bzw. Stufenleiterpolymere.<sup>[112]</sup>

Zur Aufklärung der Struktur der Polymere und Überprüfung der erfolgreichen Zyklisierung wurden neben den bereits dargestellten, optischen Spektren auch NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen von **LP2F(C10)** durchgeführt. Abbildung 24 zeigt dazu



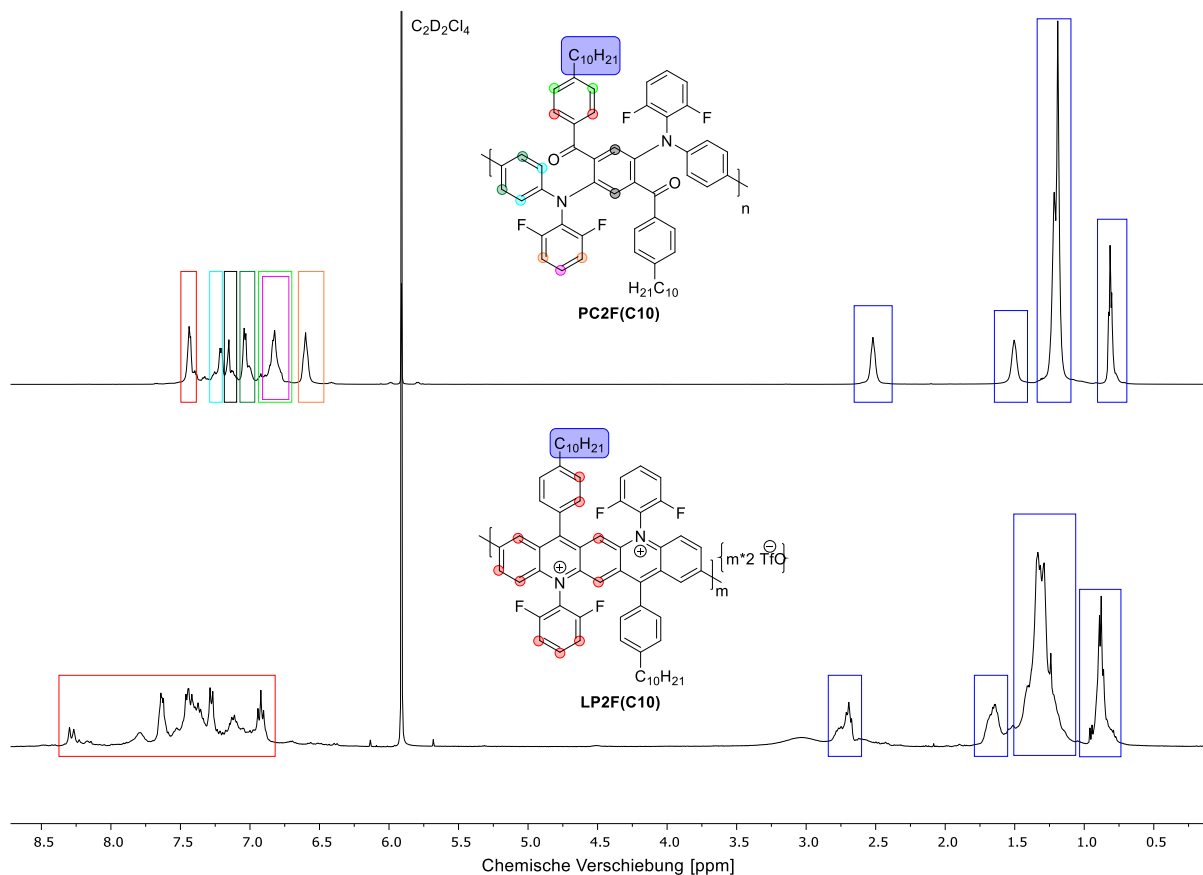
den Vergleich der IR-Spektren vor und nach der Zyklisierung mit TfOH.



**Abbildung 24:** Vergleich der IR-Spektren von **PC2F(C10)** und **LP2F(C10)**.

Neben den aromatischen (um  $2950\text{ cm}^{-1}$ ) und aliphatischen C-H-Streckschwingungen (um  $2850\text{ cm}^{-1}$ ), ist für das Spektrum von **PC2F(C10)** eine intensive Keto-Schwingungsbande bei ca.  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (rot). Nach der Überführung in das korrespondierende Stufenleiterpolymer **LP2F(C10)** ist diese Bande nicht mehr zu beobachten und bestätigt somit die vollständige Umsetzung der Ketonfunktionalitäten während der Zyklisierungsreaktion. Der zusätzliche Nachweis der erfolgreichen Zyklisierung des Precursorpolymers **PC2F(C10)** erfolgt NMR-spektroskopisch. In Abbildung 25 werden diese  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **PC2F(C10)** (oben) und **LP2F(C10)** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) vergleichend dargestellt. Durch die für Polymere typischen verbreiterten Signale ist eine exakte Zuordnung der aromatischen Protonen erschwert.<sup>[113]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **LP2F(C10)** weist acht breite Signale im aromatischen Bereich auf, welche im Vergleich zum Vorläufer **PC2F(C10)** tieffeldverschoben sind (rot). Im Zuge der Zyklisierung überlappen viele der aromatischen Signale. Der aliphatische Bereich von **PC2F(C10)** und **LP2F(C10)** zeigt die typischen Multipletts für die Protonen der Methylen- und Methylgruppen ( $\delta < 1,80\text{ ppm}$ ). Das weiter im Tieffeld liegende Multiplett-Signal bei

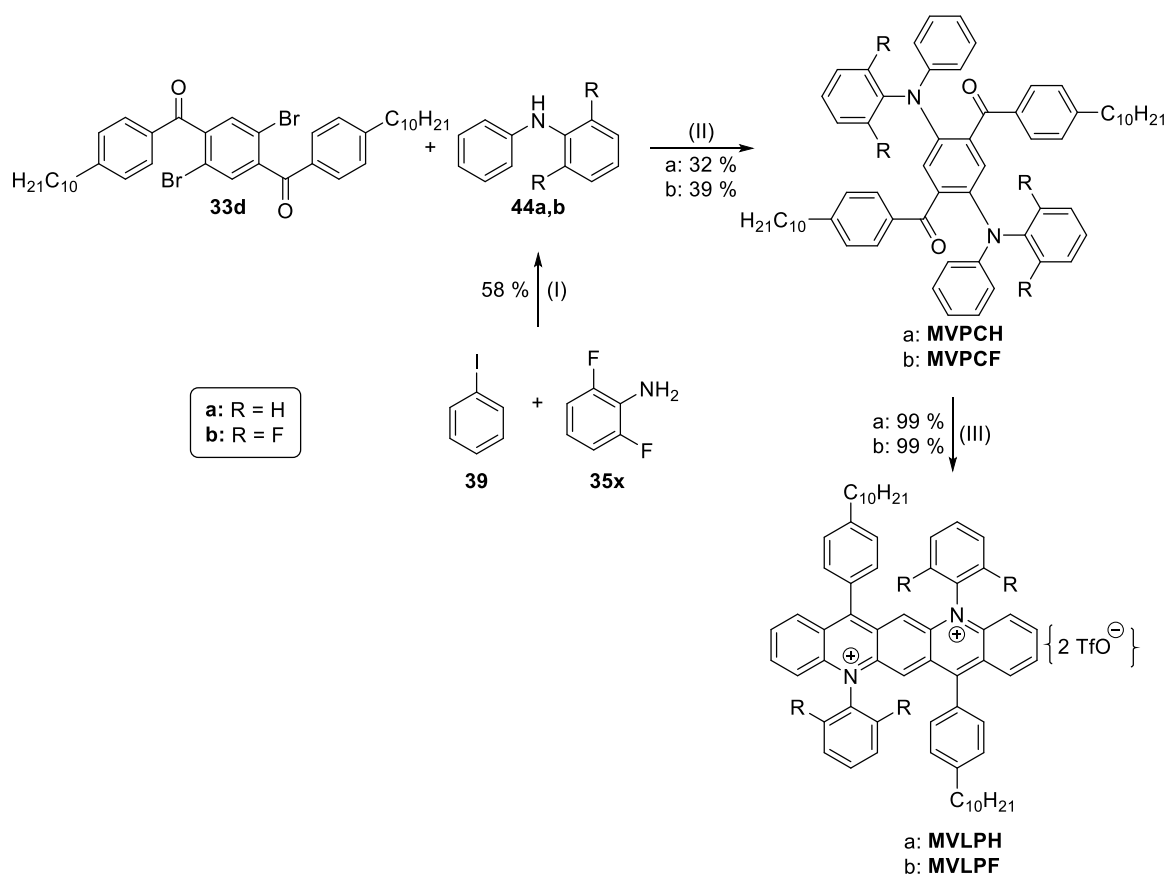
ca. 2,50 ppm wird den Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen in α-Position zum Benzolring zugeordnet (blau).



**Abbildung 25:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **PC2F(C10)** (oben) und **LP2F(C10)** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>).

Zur besseren analytischen Vergleichbarkeit wurden deswegen Modellverbindungen der Diazapentacenium-Wiederholungseinheiten hergestellt und analysiert. Die Synthese wird im folgenden Kapitel, 1.3.3.3 Synthese und Charakterisierung der Diazapentacenium-Modellverbindungen, explizit dargestellt und anschließend im Zusammenhang mit den korrespondierenden Polymere diskutiert.

### 1.3.3.3 Synthese und Charakterisierung der Diazapentacenium-Modellverbindungen

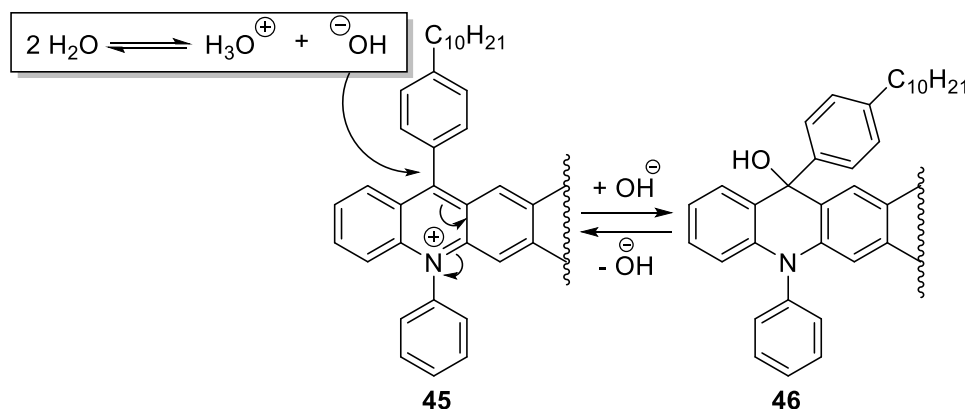


**Abbildung 26:** Syntheseroute der beiden Diazapentacenium-Modellverbindungen **MVLPH** und **MVLPF**, (I) Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, *t*-BuOK, Toluol 16h, 120 °C; (II) Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, *t*-BuOK, Toluol, 16 h, 120 °C; (III) TfOH, Toluol, 50 °C, 16 h.

In Abbildung 26 ist die Synthesesequenz für die beiden Modellverbindungen **MVLPH** und **MVLPF** dargestellt. Sie verläuft analog zur Synthese der Diazapentaceniumpolymer-Syntheseroute, allerdings wird anstatt eines Diamin-Monomers, Diphenylamin **44a** bzw. **b** als „Endgruppe“ eingesetzt. Das fluorierte Diphenylamin **44b** wurde aus 2,6-Difluoranilin (**35x**) und Iodbenzol (**39**) über eine Buchwald-Hartwig Kupplung in einer Ausbeute von 58 % als orangenes Öl erhalten. Das jeweilige Diphenylamin wurde mit dem Diketon-Monomer **33d** über eine Buchwald-Hartwig Kupplung in Ausbeuten von 32 % als gelbe Kristalle für **MVPCH** und 39 % als grüngelbe Kristalle für **MVPCF** erhalten. Abschließend erfolgte die quantitativ verlaufende Zyklisierungsreaktion mit TfOH zu **MVLPH** bzw. **MVLPF**. Die Modellverbindungen konnten jeweils als dunkelgrüne Feststoffe erhalten werden.

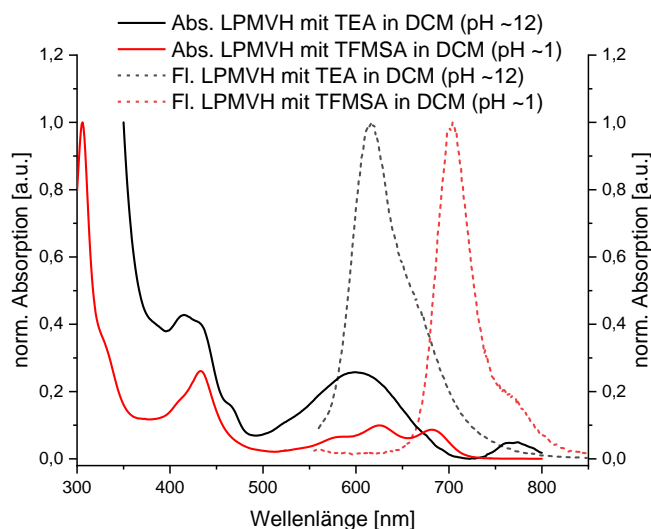
Bei der wässrigen Aufarbeitung mit Wasser war ein Farbumschlag von grün zu dunkelblau zu beobachten. In Abbildung 27 ist die postulierte Addition von Wasser während der wässrigen Aufarbeitung dargestellt. Durch die Eigendissoziation des Wassers werden

Hydroxid-Ionen gebildet, welche nukleophil am tertiären Kohlenstoff in *para*-Position zum Stickstoff angreifen, wodurch das Molekül seinen ionischen Charakter sowie seine Aromatizität verliert. Durch erneute Zugabe von TfOH konnte ein Farbumschlag von blau zurück nach grün beobachtet werden. NMR-Analysen sowie der Vergleich der UV-Vis-Spektren bestätigen zudem, dass es sich um einen reversiblen Effekt handelt.



**Abbildung 27:** Postulierte Reaktion der Diazapentacenium-Modellverbindung mit Wasser.<sup>[76]</sup>

Eine besonders interessante Eigenschaft stellt die pH-Sensitivität dar, wodurch die Eigenschaften gezielt variiert werden können. Wie in Abbildung 28 dargestellt, können die optischen Eigenschaften von den in der Arbeit diskutierten Diazapentacenium-Modellverbindungen durch Basenzugabe variiert werden.<sup>[76]</sup>

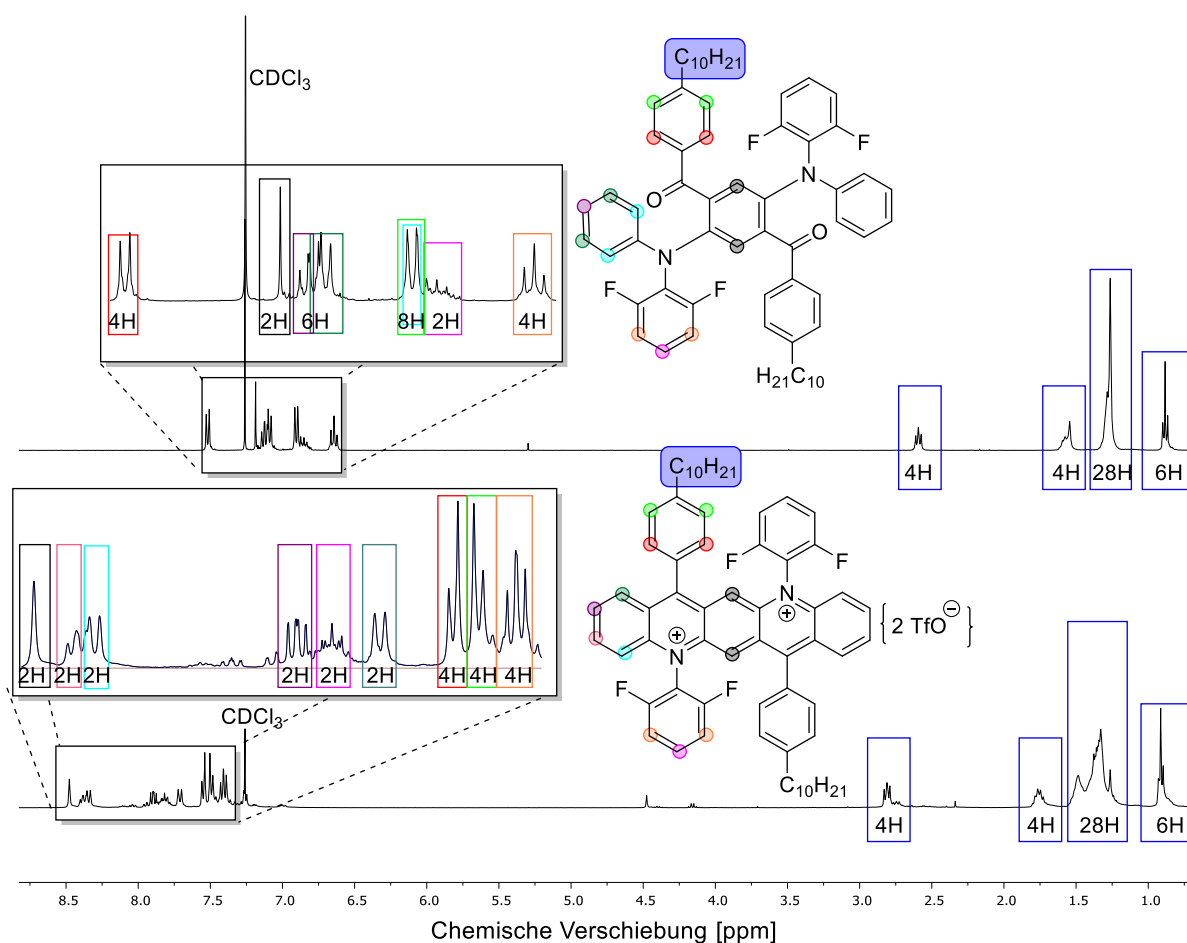


**Abbildung 28:** Normierte UV/Vis-Absorption- (Linie) und Fluoreszenzemission-Spektren (Punkte) der Modellverbindung **MVLPH** bei verschiedenen pH-Werten zeigen dessen Acidochromie.

Das Absorptionsmaximum ist dabei um 16 nm hypsochrom verschoben, außerdem entfallen die für Diazapentacenium Verbindungen typischen drei Banden im Bereich zwischen 578 und 683 nm, es ist lediglich nur eine breite Bande bei ca. 600 nm zu

erkennen. Wird der pH-Wert durch erneute Zugabe von TfOH reduziert ( $\text{pH} \approx 1$ ), wird wieder das Diazapentacenium-Salz **45** erhalten. **MVLPH** und **MVLPF** absorbieren bis in den roten Spektralbereich und bilden drei im sichtbaren Bereich Banden bei  $\lambda_{\text{max}} = 579$ , 626 und 681 nm aus. Die Fluoreszenzmaxima werden gleichermaßen nach Zugabe der Säure bathochrom von 615 auf 705 nm verschoben.

Für **MVLPH** und **MVLPF** konnte ein Masse-Ladungs-Verhältnis  $m/z [M^+] = 938,5$  für **MVLPH** und  $m/z [M^+] = 866,5$  für **MVLPH** durch Massenspektrometrie (APCI) ermittelt werden. In Abbildung 29 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **MVPCF** (oben) und **MVLPH** (unten) in deuteriertem Chloroform dargestellt.

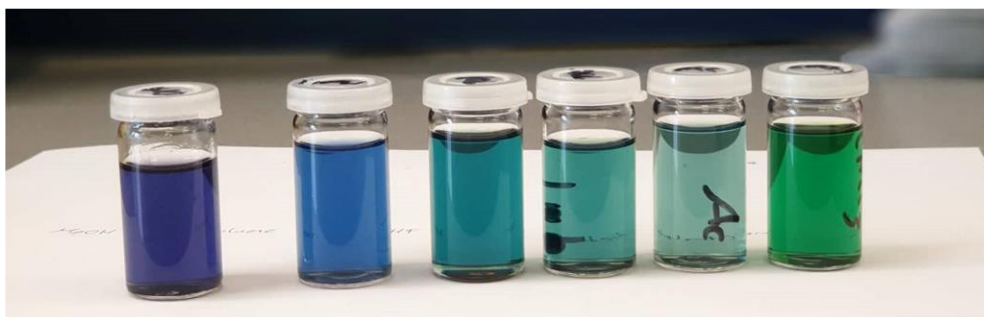


**Abbildung 29:** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **MVPCF** (oben) und **MVLPH** (unten) in  $\text{CDCl}_3$ .

Für Precursor **MVPCF** (oben) werden im aromatischen Bereich sieben Signale erhalten. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal ist ein Dublett bei 7,52 ppm (rot), dieses kann den vier Protonen in *ortho*-Position zu den Carbonyl-Funktionalitäten zugeordnet werden. Das Singulett bei 7,19 ppm (schwarz) kann den beiden Protonen am zentralen Phenylring zugerechnet werden. Darauf folgt ein Multiplett-Signal bei 7,15 - 7,07 ppm mit einem Integral für sechs Protonen, dabei handelt es sich um zwei überlappende Triplet-

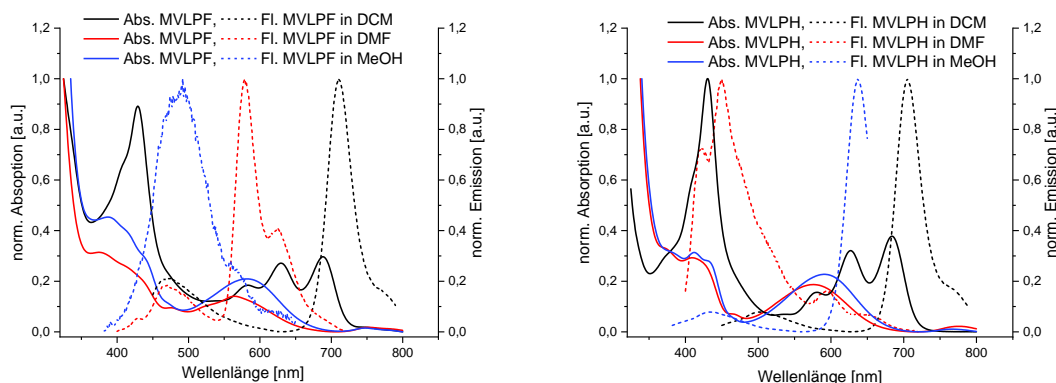
Signale. Das erste Triplet bei 7,15 - 7,11 ppm repräsentiert die zwei Protonen der fluorierten Phenylreste in *para*-Position zu den tertiären Amin-Funktionalitäten (lila). Das zweite bei 7,12 - 7,07 ppm steht für die vier Protonen des zweiten, nicht-fluorierten Phenylrestes in *meta*-Position zu den tertiären Amin-Funktionalitäten (oliv). Bei 6,90 ppm ist ein Dublett von Dublett zu beobachten, welches ein Integral für acht Protonen aufweist. Dieses Signal repräsentiert die vier Protonen in *meta*-Position zu den Carbonyl-Funktionalitäten- (neon) und die vier Protonen der alkylierten Phenylreste in *ortho*-Position zu den tertiären Amin-Funktionalitäten (türkis). Das Multiplett-Signal bei chemische Verschiebung 6,88 - 6,80 ppm, wird den beiden Protonen des 2,6-Difluorphenylrests in *para*-Position zur tertiären Amin-Funktionalität zugerechnet (rosa). Abschließend wird bei 6,64 ppm ein Triplet-Signal (orange) mit einer Kopplungskonstante von  $J = 8,4$  Hz beobachtet, welches den verbleibenden vier Protonen des 2,6-Fluorphenylrests in *meta*-Position zu den tertiären Amin-Funktionalitäten zugeordnet werden kann. Der aliphatische Bereich von **MVPCF** zeigt neben den typischen Signalen für die Protonen der Methylen- und Methylgruppen ( $\delta < 1,80$  ppm) das weiter im Tieffeld liegende Triplet-Signal bei 2,59 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 7,6$  Hz, welches den vier Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\alpha$ -Position zum Benzolring zugeordnet wird (blau). Infolge der Zyklisierung sind die aromatischen Signale von **MVLPF** (unten), im Vergleich zum Precursor, stark tieffeldverschoben (ca. 1 ppm). Einzige Ausnahme bildet dabei das Dublett-Signal (rot) der vier Protonen in *ortho*-Position der alkylierten Phenylreste, welches nach der Zyklisierung, durch verschwinden der benachbarten Ketofunktionalitäten, deutlich hochfeldverschoben ist. Außerdem haben sich die sieben aromatischen Signale des Precursors in jetzt neun aromatische Signale umgewandelt. Dies geschieht im Zuge der Zyklisierung durch den Verlust von Rotationsachsen im Molekül, wodurch es zu Aufspaltungen der Protonen-Signale in der „starr“ Diazapentacenium-Grundgerüststruktur kommt. Die aliphatischen Signale des Dodecylrests (blau) bleiben nach der Zyklisierung nahezu konstant in ihrer Lage im Vergleich zu **MVPCF**. Lediglich das Signal der  $\alpha$ -ständigen Protonen der

Alkylkette (bei  $\delta \approx 2,6 - 2,8$  ppm, blau) ist leicht tieffeldverschoben ( $\delta \approx 0,3$  ppm). In Abbildung 30 ist die Farbe der Lösungen in verschiedenen Lösemitteln dargestellt.



**Abbildung 30:** *MVLPH* gelöst in verschiedenen Lösemitteln von links nach rechts: DMF, MeOH, Toluol, THF, Aceton, Chloroform.

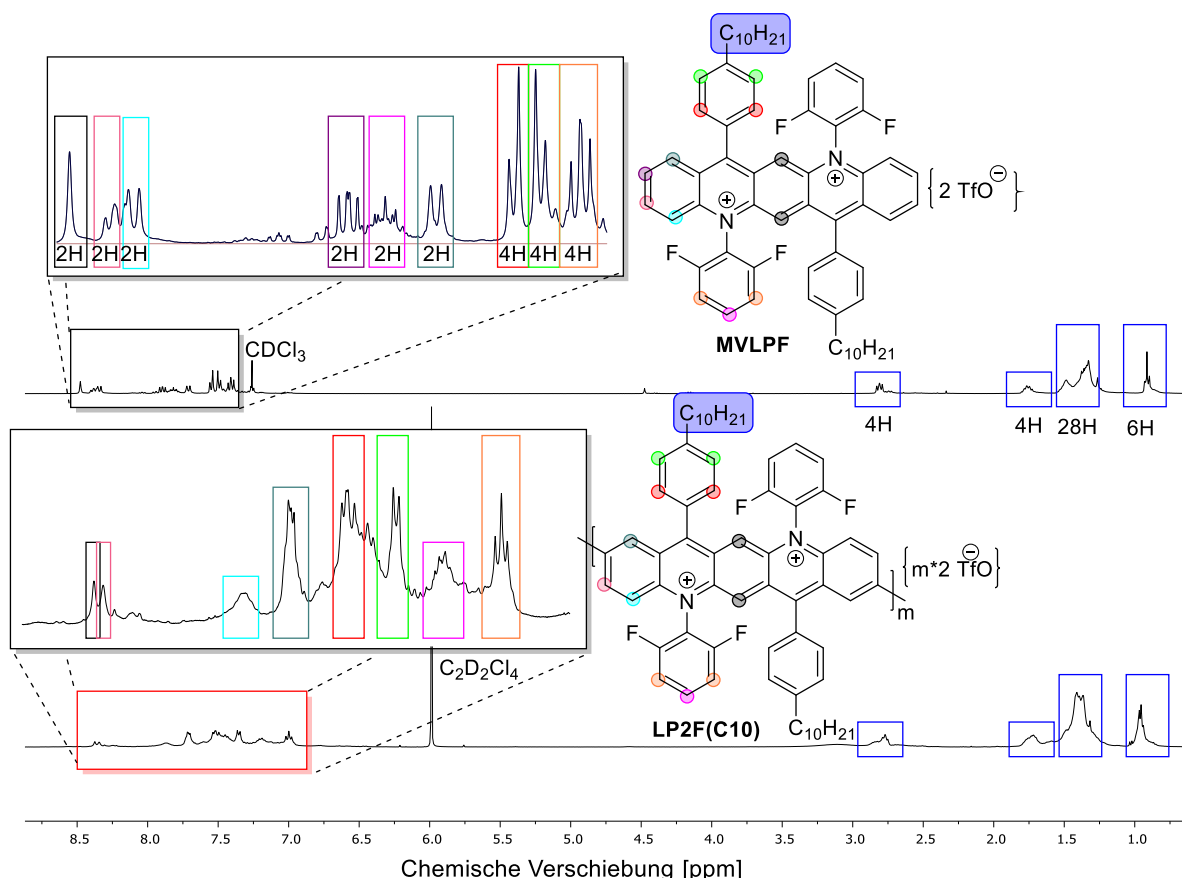
Dabei fällt auf, dass die protischen Lösemittel einen Farbumschlag nach blau bewirken, wobei lediglich in Chloroform die gelöste Modellverbindung als grüne Lösung vorliegt. Die entsprechenden UV-/Vis-Spektren in unterschiedlichen Lösemitteln zeigen ebenfalls erhebliche Unterschiede. In Abbildung 31 sind die normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **MVLPH** (links) und **MVLPH** (rechts) in DCM (grün), DMF (türkis) und MeOH (blau) vergleichend dargestellt.



**Abbildung 31:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **MVLPH** (links) und **MVLPH** (rechts) in DCM (grün), DMF (türkis) und MeOH (blau).

Während **MVLPH** für die MeOH- und DMF-Absorptionsspektren UV-Maxima bei ca. 325 nm mit einer Schulter bei 392 nm zeigt, ist das UV-Maximum des DCM-Absorptionsspektrums bei 429 nm lokalisiert. Nur das in Dichlormethan aufgenommene Spektrum zeigt außerdem die für Diazapentacenium-Dikation typischen drei Vis-Banden bei 685, 628 und 581 nm.<sup>[75]</sup> Die Methanol- und DMF- Absorptionsspektren zeigen stattdessen Vis-Maxima bei ca. 579 nm. Bei den Absorptionsspektren von **MVLPH** stimmen die Banden der aufgenommenen Absorptionsspektren mit denen von **MVLPH** weitgehend überein. Lediglich die Emissionsbanden sind für die in DMF und MeOH aufgenommenen Emissionsspektren verschieden. Bei den in Dichlormethan

ausgenommenen Emissionsspektren befindet sich z.B. die Emissions-Maxima für **MVLPH** bei 703 nm und für **MVLPH** bei 711 nm. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Modellverbindung **MVLPH** sowie des entsprechenden Leiterpolymers **LP2F(C10)** werden in Abbildung 32 vergleichend dargestellt.



**Abbildung 32:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **MVLPH** (oben) und **LP2F(C10)** (unten).

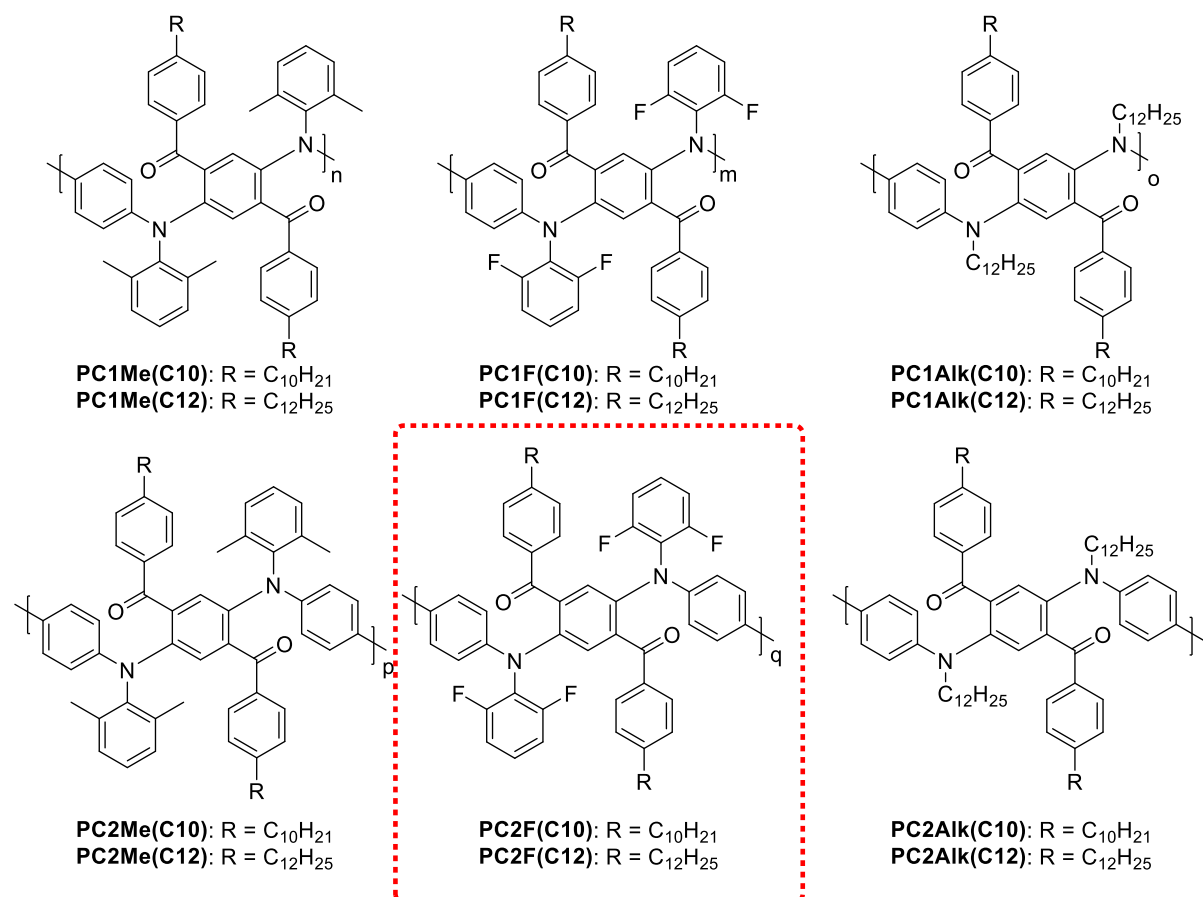
Durch die erfolgreiche Charakterisierung der Modellverbindung können die zuvor nicht eindeutig zugeordneten Protonensignale des Polymers im Bereich 7,00 ppm - 8,00 ppm (rotes Kästchen), zugeordnet werden. Dem zufolge wird das Multiplett bei 6,75 - 6,80 den *meta*-ständigen Protonen des fluorierten Arylrests zugerechnet (orange). Das Multiplett bei 6,99 - 6,81 ist den Protonen der äußeren aromatischen Ringe, der Diazapentacenium-Wiederholungseinheit in *meta*-Position zum kationischen Stickstoff zuzuordnen. Die beiden Multipletts bei 7,39 - 7,29 ppm (grün) und 7,30 - 7,24 ppm (rot) werden den Protonen der alkyl substituierten Phenylreste zugerechnet. Die Multipletts bei 7,43 - 7,41 ppm (grau) sowie 7,75 - 7,64 ppm (türkis) gehören zu den verbleibenden Protonen des äußeren Azapentacenaromaten. Das Multiplett bei 7,59 - 7,51 zeigt die Protonen des Phenylrests in *para*-Position zu den tertiären Amin-Funktionalitäten (lila).



Das verbleibende Multipllett bei 8,12 - 7,94 ppm (schwarz) wird den Protonen des zentralen Aromaten der Diazapentacenium-Wiederholungseinheit zugerechnet.

#### 1.4 Zusammenfassung und Ausblick

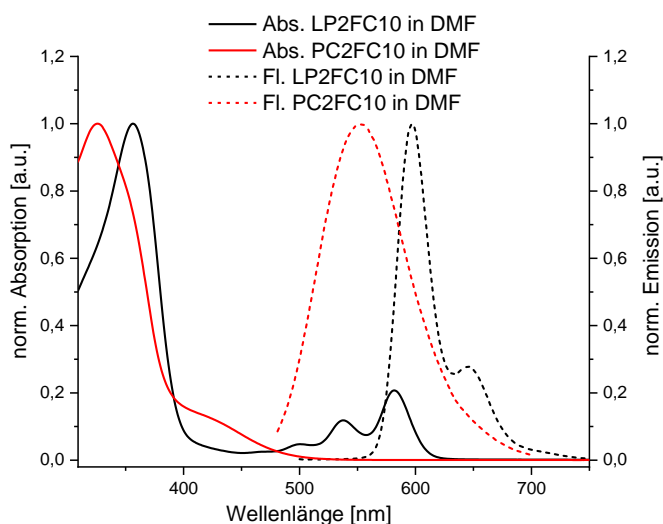
Nach der erfolgreichen Synthese der alkylierten beziehungsweise arylierten Diaminbausteine **21** und **33** sowie des Diketonbausteins **33** konnte eine Vielzahl offenkettiger Polyketon-Precursor hergestellt werden, welche in Abbildung 33 abgebildet sind.



**Abbildung 33:** Übersicht der *Polyketon-Precursorpolymere*.

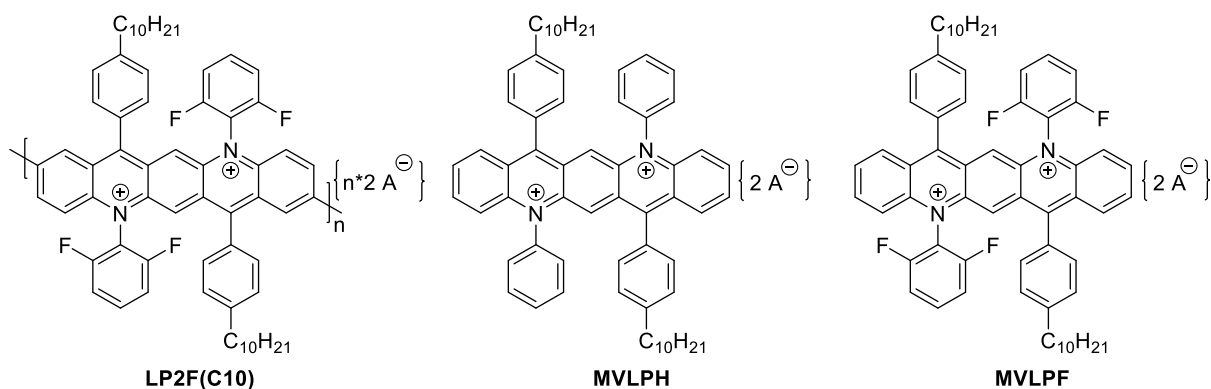
UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Polyketone zeigten, dass alle über breite Absorptions- und Emissionsbanden verfügen. Die drei Precursorpolymere **PC1F(C10)** ( $M_n = 12.000$  g/mol), **PC1Alk(C10)** ( $M_n = 9.800$  g/mol) und **PC2F(C10)** ( $M_n = 33.700$  g/mol) (rotes Kästchen) zeigten deutlich höhere Molekulargewichte als die übrigen. Aus diesen Gründen wurden diese drei Precursorpolymere zu den korrespondierenden Leiterpolymeren umgesetzt. Dabei stellte sich heraus, dass **PC1Alk(C10)** und **PC1F(C10)** nach der Zyklisierung unter Atmosphärenbedingungen instabil waren und sich, ähnlich wie entsprechende Oligo- und Polyacene, oxidativ schnell zersetzten. **LP2F(C10)** hingegen konnte erfolgreich aus **PC2F(C10)** hergestellt werden

und zeigt im Vergleich zu **LP1F(C10)** bzw. **PC1Alk(C10)** aufgrund seiner Stufenleiterstruktur eine deutliche höhere Stabilität, sodass gängige Analysemethoden zur Charakterisierung angewandt werden konnten. Die optischen Spektren (Abbildung 34) des Stufenleiterpolymers **LP2F(C10)** zeigten eine Verschiebung der Absorptionsbanden in Richtung längerer Wellenlängen, was auf das rigidere Polymerrückgrat zurückzuführen ist.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 34:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **LP2F(C10)** (schwarz) und **PC2F(C10)** (rot) in Lösung (DMF).

Die für Diazapentacene bzw. Diacapentacenium-Systeme charakteristischen drei langwelligen Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\max} = 499, 536$  und  $582$  nm sind für die UV/Vis-Spektren charakteristisch. Die Fluoreszenzemission ist im Vergleich zu den entsprechenden Precursorpolymeren bathochrom auf  $597$  nm verschoben und zeigt eine Stokes-Verschiebung von ca.  $15$  nm. Zusätzlich konnten die Modellverbindungen **MVLPH** sowie **MVLPH** hergestellt werden und ermöglichten z.B. eine detaillierte Analyse des Polymer- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (Abbildung 35).

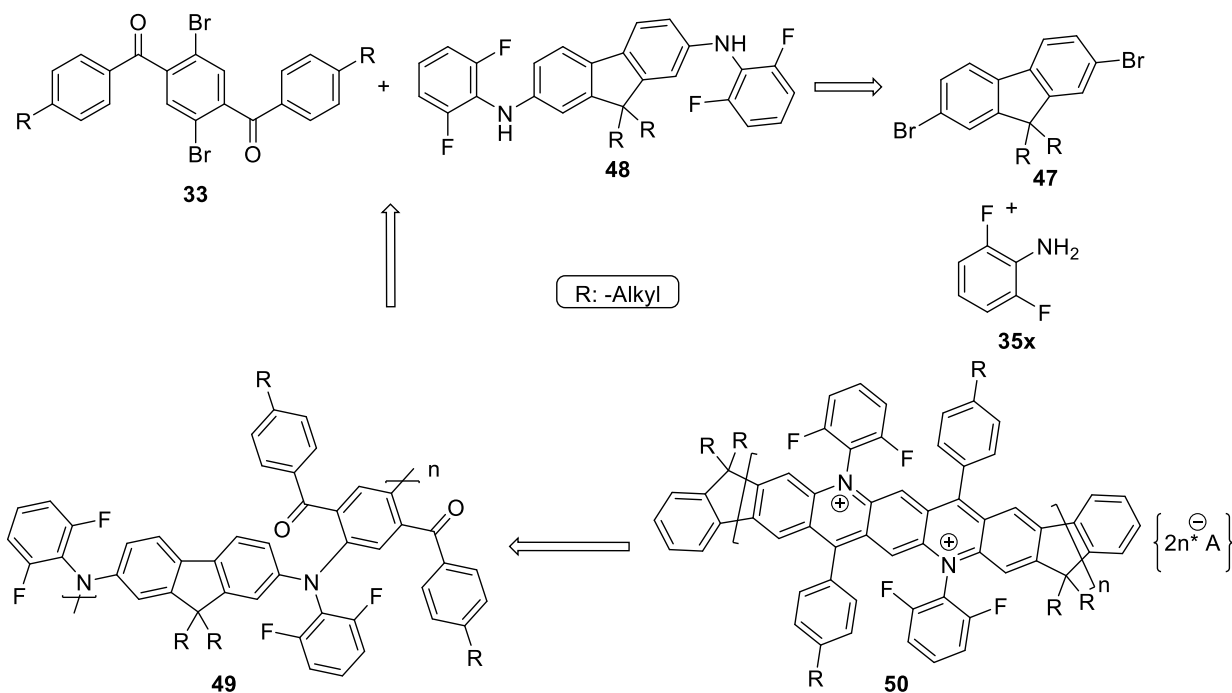


**Abbildung 35:** Strukturen des Diazapentaceniumpolymers **LP2F(C10)** (links) und der beiden Diazapentacenium-Modellverbindungen **MVLPH** (mitte) und **MVLPH** (rechts).

Dabei konnte eine pH-Sensitivität der optischen Spektren sowie der Solvatochromie dieser Molekülklasse festgestellt werden, wodurch die Eigenschaften gezielt variiert werden können.

Die Buchwald-Hartwig Kupplung als Polykondensationsmethode ergibt oft nur „relativ“ geringe Molekulargewichte.<sup>[114]</sup> Allerdings gibt es für Buchwald-Hartwig Kupplungen bereits viele maßgeschneiderte Katalysator-Ligandensysteme, sodass diese Systeme gezielt für bestimmte Syntheseanforderungen angepasst werden können.<sup>[115]</sup> Eine Optimierungsmöglichkeit bestünde darin das Katalysator-Liganden-System hinsichtlich des sterischen Anspruchs der Monomerbausteine weiter zu optimieren. Dafür könnte eine Vielzahl von Katalysator-Liganden Systemen unter ansonsten gleichen Parametern untersucht und anschließend, anhand der erzielten Molekulargewichte, verglichen werden. Des Weiteren könnte die polymeranaloge Zyklisierung mit weiteren Säuren durchgeführt werden, um eine möglichst hohe Stabilität des polykationischen Polymerrückgrats zu erreichen. Schwach koordinierende Ionen (z.B.  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ), würden sich hierfür anbieten.

Ausgehend von dem Stufenleiterpolymer **LP2F(C10)** könnten die eingesetzten bromierten Biphenyl-Monomere durch ein entsprechendes Fluorenderivat **47** ersetzt werden (Abbildung 36). Dies hätte zusätzlich den Vorteil weitere Löslichkeitsvermittelnde Alkylketten in das daraus resultierende Polymer einzubringen. Nach der Arylierung mit 2,6-Difluor-Anilin (**35x**) würde das sekundäre Diamin-Monomer **48** über eine Buchwald-Hartwig-Kupplung zugänglich sein, das dann mit der Diketonmonomerspezies **33** zum offenkettigen Polyketon-Precursor **49** umgesetzt wird. Nach der polymeranalogen Zyklisierung mit einer geeigneten Säure wie TfOH würde das gewünschte Leiterpolymer **50** erhalten werden (Abbildung 36). Dieses würde durch den 5-Ring zwischen den Diazapentaceneinheiten ein leicht gewinkeltes Polymerrückgrat aufweisen.



**Abbildung 36:** Retrosyntheseplan mit 2,7-Dibrom-Fluoren (**47**) als Grundlage für stabile Diazapentacen-Leiterpolymere.

Abschließend stellt die gezielte Reduktion zyklisierter, dikationischer Systeme mittels geeigneter Reagenzien in eine neutrale (chinoide) bzw. radikal-Kationische Form eine weitere Möglichkeit für weiterführende Experimente dar. Dadurch könnten reversibel schaltbare Polymere erhalten werden, welche verschiedene Moleküleigenschaften in der jeweiligen „geschalteten“ Redox-Form besitzen.<sup>[75,116]</sup>

## 2 Neuartige Synthese von Pentaphen-Leiterpolymeren

### 2.1 Einleitung

#### 2.1.1 Leiterpolymere: Synthesarten, Eigenschaften und Anwendungen

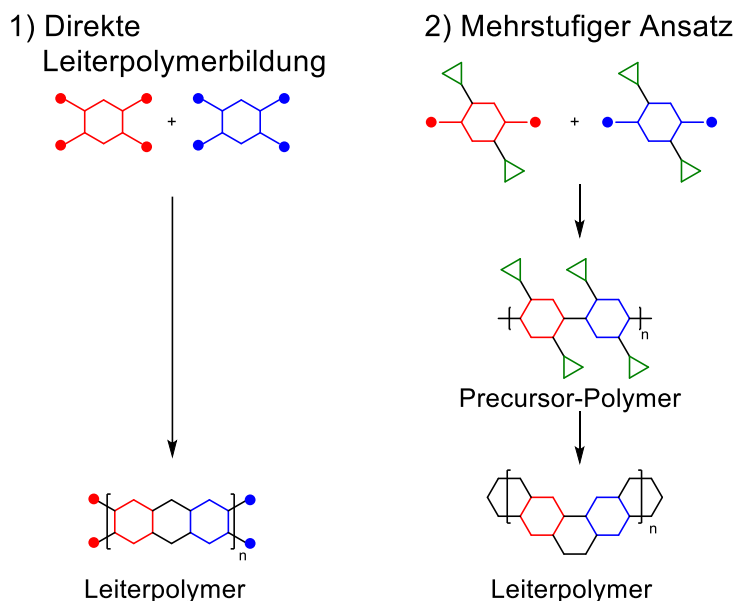
Anders als bei dem Großteil bekannter, einsträngiger Polymere besitzen Leiterpolymere zwei lineare Hauptketten welche in regelmäßigen Abständen kovalent miteinander verbunden sind. Das „Polymerrückgrat“ besteht demzufolge aus einer ununterbrochenen Abfolge von Ringen, die sich zwei oder mehr Atome miteinander teilen und zählt somit zu den zweidimensionalen Strukturen (Definition nach Metanomski: „*Consist of an uninterrupted sequence of rings with adjacent rings having two or more atoms in common*“).<sup>[117]</sup> Abbildung 37 zeigt die vereinfachte Darstellung einer Leiterpolymerstruktur, links das reale Pentaphen-Leiterpolymer **51** und rechts die vereinfachte Darstellung **52** in Form einer „Leiter“.



**Abbildung 37:** Vereinfachte Darstellung der Leiterpolymerstruktur, links das reale Pentaphen-Leiterpolymer **51** und rechts die vereinfachte Darstellung einer „Leiter“.

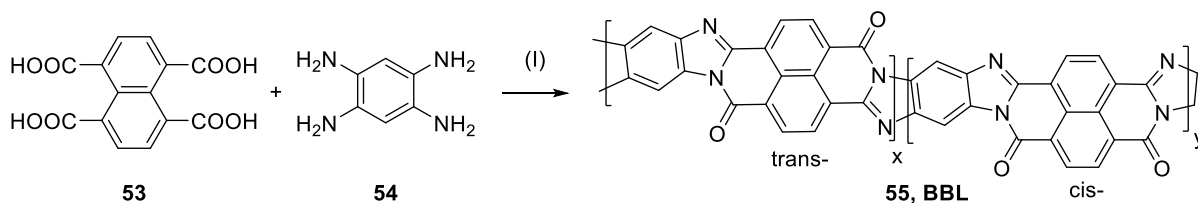
Dabei fällt gerade bei der vereinfachten Darstellung die leiterähnliche Struktur auf, welcher diese Polymerklasse ihren Namen verdankt. Hochrestriktive Ringverknüpfungen in Leiterpolymeren verhindern nahezu vollständig jegliche Bindungsrotation, welche ohne Bindungsbruch nicht auftreten können.<sup>[118]</sup> Es gibt zwei allgemeine Wege zur Herstellung von Leiterpolymeren, welche in Abbildung 38 grafisch dargestellt werden. Die erste Methode verläuft über eine direkte Leiterpolymerbildung, bei der zyklische Monomereinheiten durch gleichzeitige Bildung von zwei Bindungen zwischen ihnen verbunden werden (Abbildung 38, (1) Direkte Leiterpolymerbildung). Die zweite Methode verläuft über die Synthese eines einsträngigen Precursor-Polymers, welches über regelmäßig angeordnete funktionelle Seitengruppen verfügt, welche in einer oder mehreren polymeranalogen Reaktionen in eine korrespondierende, doppelsträngige Leiterstruktur überführt werden (Abbildung 38, (2) Mehrstufiger Ansatz).<sup>[112,119]</sup> Der Weg über die direkte Leiterpolymerbildung benötigt tetrafunktionelle Monomere sowie einen (nahezu) quantitativen Umsatz zum korrespondierenden Leiterpolymer. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen ist dies jedoch meistens nicht die Methode der Wahl. Aus diesen

Gründen werden Leiterpolymere oft über ein Precursorpolymer in einem mehrstufigen Ansatz hergestellt.<sup>[112,119]</sup>



**Abbildung 38:** Grafische Darstellung der beiden allgemeinen Synthesarten von Leiterpolymeren. 1) Die einstufige, direkte Leiterpolymerbildung und 2) Postpolymerisationsmodifikation: Zyklisierungsreaktion eines Precursor-Polymers über funktionelle Seitengruppen ( $\Delta$ ).

Die Methode der direkten Leiterpolymerisation wurde in den späten 1960er Jahren von Van Deusen *et al.* bei der Synthese von Poly(benzimidazolbenzophenanthrolin) (**BBL 55**) angewandt und veröffentlicht.<sup>[120]</sup> Die Bildung des Leiterpolymers erfolgte über eine Einstufen-Polykondensation von zwei tetra-funktionellen Monomeren. **BBL** wurde als organisches, thermisch sehr stabiles Polymer eingesetzt und ist heute einer der am umfangreichsten untersuchten konjugierten Leiterpolymere (cLPs). Abbildung 39 zeigt die Einstufen-Polykondensation von **BBL** aus 1,4,5,8-Tetracarboxynaphthalen (**53**) und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (**54**).



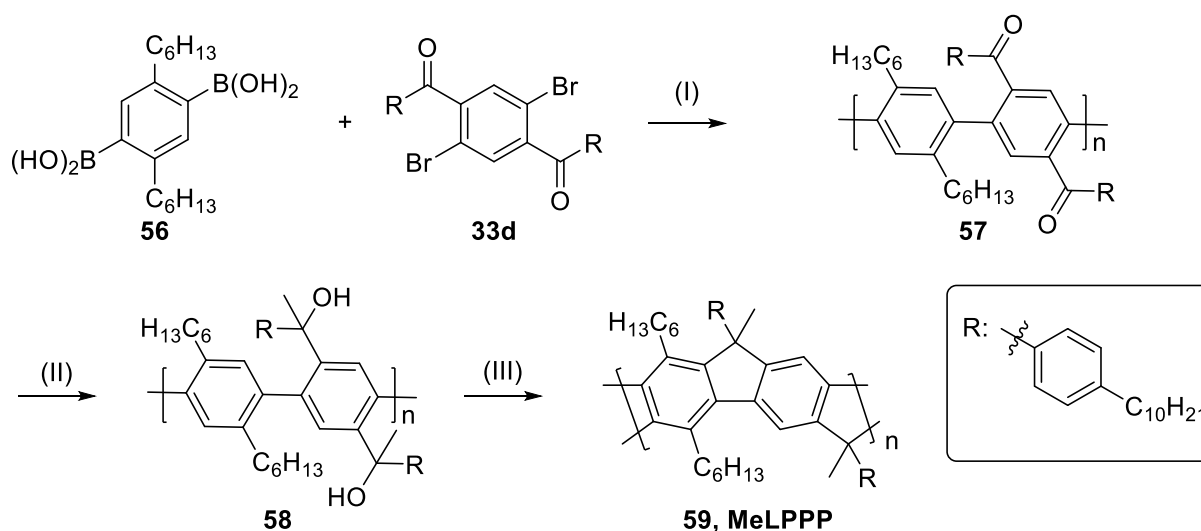
**Abbildung 39:** Einstufen-Polykondensation von Poly(benzimidazolbenzophenanthrolin) (**55, BLL**), (I) Polyphosphorsäure bei  $> 250$  °C.<sup>[120]</sup>

Das erhaltene Leiterpolymer **55** kann als statistisches Copolymer aus *cis*- und *trans*-konfigurierten wiederholenden Einheiten betrachtet werden und konnte weiterhin in stark protischen Lösungsmitteln gelöst werden.<sup>[121]</sup> Vor dem Hintergrund der hohen Anforderungen an passende, tetrafunktionelle, oxidationsstabile Monomere sowie an die

Löslichkeit und Verarbeitbarkeit der korrespondierenden Polymere beim Verfolgen dieser Methode, verlagerte sich der Forschungsfokus bei Leiterpolymeren zunehmend auf mehrstufige Synthesekonzepte.<sup>[99,112,122]</sup> Der mehrstufige Ansatz ermöglicht flexiblere Synthesemethoden, eine umfangreiche Bandbreite an nutzbaren Monomeren, eine leichtere Aufreinigung der Produkte und bessere Analysemöglichkeiten. Das erste führt u.a. zu einer geringeren Defektanfälligkeit und ermöglicht die Herstellung passgenau zugeschnittener, konjugierter Leiterpolymere. Die Herausforderung des Mehrstufenprozesses besteht darin, Precursorpolymere mit ausreichender Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln sowie mit hohem Molekulargewicht herzustellen. Danach sollten idealerweise die enthaltenen funktionellen Gruppen eine quantitative Umsetzung zum Leiterpolymer ermöglichen. Wichtig bei der Syntheseplanung ist es, die Monomere so zu wählen, dass ein korrespondierendes Leiterpolymer mit sehr wenig strukturellen Defekten entsteht, d.h. dass Nebenreaktionen (intra- bzw. intermolekular) minimiert sind und das Leiterpolymer mit einer hohen Chemo- sowie Regioselektivität erhalten wird.<sup>[119,123]</sup>

### 2.1.2 Synthesekonzepte zu gewinkelten Polyacenen

Eines der meist genutzten und heute bekanntesten mehrstufigen Synthesekonzepte für die Herstellung von Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren (**MeLPPP**) wurde 1991 von Scherf und Müllen veröffentlicht.<sup>[99,112,122]</sup> Die Synthese von **MeLPPP** ist beispielhaft für die mehrstufige Synthesemethode in Abbildung 40 dargestellt.<sup>[124]</sup>

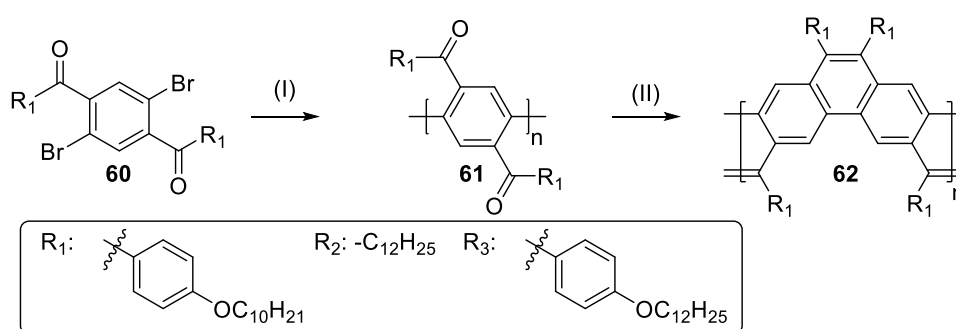


**Abbildung 40:** Mehrstufiges Synthesekonzept für die Herstellung von **MeLPPP** von Scherf & Müllen.<sup>[124]</sup> (I) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Toluol, Wasser, 110 °C, 24 h; (II) MeLi, Toluol, RT, 30 min; (III) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, DCM, 5 min.

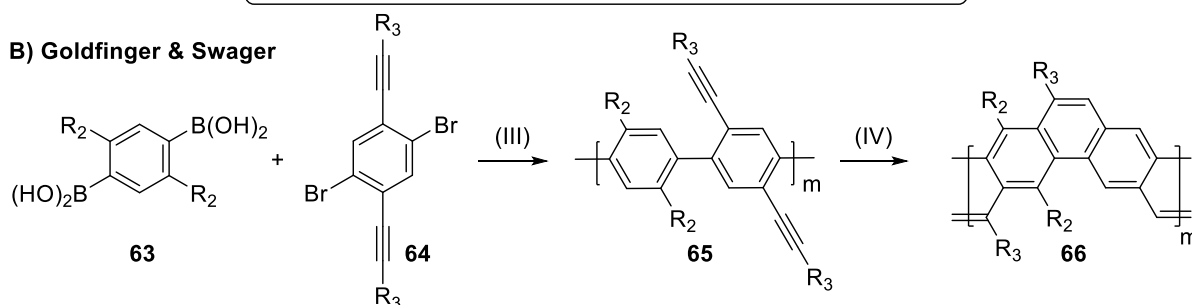
Dabei werden im ersten Syntheseschritt diborylierte- und dibromierte Monomerspezies **56** und **33d** zu dem korrespondierenden, offenkettigen Polyketon-Polymer **57** über eine Suzuki-Kreuzkupplung polykondensiert. Anschließend wird der Polyketon-Precursor **57** quantitativ über eine polymeranaloge Reduktion mit Methyllithium (MeLi) zum Polyalkohol

**58** umgesetzt. Abschließend wird durch Zugabe von Bortrifluorid-Etherat ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) als Lewisäure der intramolekulare Ringschluss über eine Friedel-Crafts-Alkylierung bewerkstelligt und **MeLPPP 59** in hoher Ausbeute erhalten.<sup>[125,126]</sup> Die LPPP-Polymere zeichnet besonders das starre, planare Polymerrückgrat aus, wodurch Rotationen entlang der Konjugationsachse stark gehemmt werden und torsionsbedingte Konjugationsbrüche nicht vorkommen. Durch die in ihrer Anzahl stark limitierten vibronischen Energieniveaus im angeregten Zustand werden die typischen optischen Spektren für derartige Leiterpolymere beobachtet.<sup>[127,128]</sup> Charakteristisch ist die Ausbildung scharfkantiger, strukturierter Absorptions- und Emissionsbanden mit definierter, vibronischer Progression, einer sehr geringen Stokes-Verschiebung ( $\sim 4$  nm) und hohen Fluoreszenz-Quantenausbeuten von bis zu 90 % (in Lösung).<sup>[112,129–131]</sup> Durch die eingesetzten Hexyl- und Decylphenyl-Seitengruppen in den LPPPs konnte eine hohe Löslichkeit der jeweiligen Leiterpolymere erhalten und somit ihre vollständige, spektroskopische Charakterisierung konjugierter Leiterpolymere ermöglicht werden. Aufgrund der guten Löslichkeitseigenschaften in Kombination mit interessanten elektronischen Eigenschaften konnten für LPPP-Leiterpolymere Anwendungen in OFETs sowie OLEDs erschlossen werden.<sup>[99,132,133]</sup> Ein ähnlicher Mehrstufenansatz für Pentaphen-Leiterpolymere wurde von Chmil *et al.*<sup>[134]</sup> und Goldfinger *et al.*<sup>[135]</sup> verfolgt. Die Leiterpolymere unterscheiden sich in ihrer Syntheseroute und in den jeweiligen Seitengruppen. Abbildung 41 zeigt die unterschiedlichen Synthesewege der jeweiligen Arbeitsgruppen.

**A) Chmil & Scherf**



**B) Goldfinger & Swager**



**Abbildung 41:** Synthesemethode für Pentaphen-Leiterpolymere von Chmil & Scherf (A) und Goldfinger & Swager (B). (A): (I)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 2,2'-Bipyridin, COD, DMF, 60 °C, 70 h; (II)  $\text{BCl}_3$  (1 M in DCM), Bis(tricyclohexylzinn)sulfid,  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , RT auf 115 °C, 12 h; (B): (III)  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$ , KOH, 6:1  $\text{PhNO}_2$  :  $\text{H}_2\text{O}$ , 85 °C; (IV) TFA, DCM, RT, 3 h.



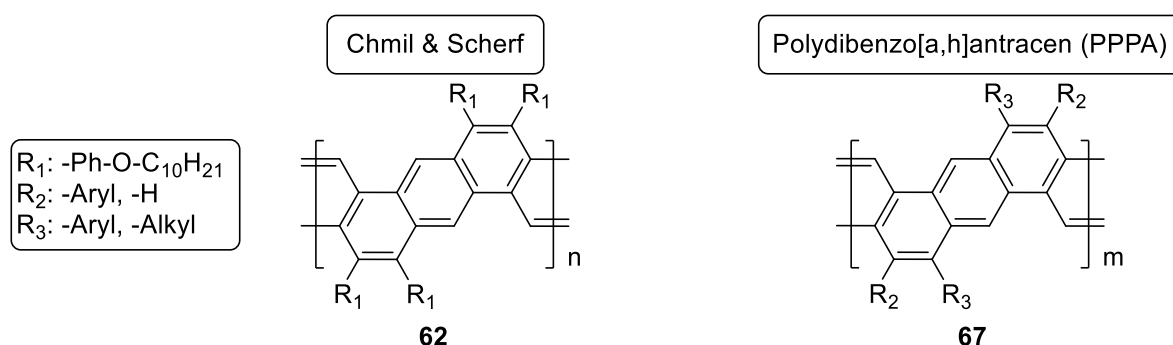
Chmil *et al.* homopolykondensierten den Diketon-Baustein **60** nach Yamamoto in Anwesenheit von Ni(COD)<sub>2</sub>/ 2,2'-Bipyridin als Reduktionsreagenz bei 60 °C in DMF zu dem korrespondierenden, offenkettigen Homoprecursorpolymer **61**. Dieser wird anschließend durch Bortrichlorid (BCl<sub>3</sub>) und Bis(tricyclohexylzinn)sulfid in einer Olefinierungs-Kondensationsreaktion in das Pentaphen-Leiterpolymer **62** überführt. Das Pentaphen-Leiterpolymer erreicht ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) von 12.000 g/mol und zeigt die für Leiterpolymere typischen, scharfen optischen Banden mit definierten, vibronischen Progressionen. Es weist ein Absorptionsmaximum bei 414 nm auf, Schultern bei 390 und 437 nm, mit einer bathochrom verschobenen  $\alpha$ -Bande typisch für polyaromatische Kohlenwasserstoffe bei 475 nm. Das Emissionsspektrum trifft mit der erwarteten geringen Stokes-Verschiebung von ca. 2 nm auf, das Emissionsmaximum wird bei 477 nm mit einer Schulter bei 516 nm beobachtet.<sup>[134]</sup> Im Gegensatz zur Synthese von Chmil *et al.* verläuft die Synthese von Goldfinger *et al.* mit zwei Monomeren, welche über eine Palladium-katalysierte Polykondensation nach Suzuki zu einem Precursorpolymer umgesetzt werden. Bei der Kreuzkupplungsreaktion werden das diborylierte Benzolderivat **63** und der dibromierte Diethinylbenzolbaustein **64** zum korrespondierenden, offenkettigen Precursorpolymer **65** mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) von 45.000 - 55.000 g/mol, umgesetzt. Das Pentaphen-Leiterpolymer **66** wird in einer polymeranalogen, elektrophilen Zyklisierung mit Trifluoressigsäure als Reagenz aus dem zuvor hergestellten Precursorpolymer **65** dargestellt.<sup>[135]</sup> Die Polymerabsorptionskante des Pentaphenpolymers **66** wird bei ca. 450 nm beobachtet, mit einer Schulter bei 364 nm und einem Absorptionsmaximum bei 340 nm. Das Emissionsmaximum des Leiterpolymers wurde bei 505 nm beschrieben.<sup>[135]</sup>

Werden die Pentaphenpolymere von Chmil *et al.* mit denen von Goldfinger *et al.* verglichen, fällt auf, dass bei letzterem die Absorptions- ( $\lambda_{\Delta} = 74$  nm) und Emissionsbanden ( $\lambda_{\Delta} = 21$  nm) trotz der Strukturähnlichkeit stark hypsochrom verschoben und die langwelligen Absorptionsbanden deutlich geringer ausgeprägt sind. Eine mögliche Erklärung könnten strukturelle Defekte im Polymer, beziehungsweise eine unvollständige Zyklisierung des Precursorpolymers **65** sein. Theoretische Berechnungen der Bandlücke von Pentaphenpolymeren zeigen eine deutlich höhere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der von Chmil *et al.* hergestellten Leiterpolymere.<sup>[134–136]</sup>

## 2.2 Motivation und Strategie

Grundlage des zweiten Teils der Arbeit stellen die von Chmil *et al.* erstmals synthetisierten und charakterisierten Pentaphen-Leiterpolymere dar.<sup>[134]</sup> Das in der Arbeit von Chmil *et al.* hergestellte Leiterpolymer **62** weist die für Leiterpolymere typischen Eigenschaften auf,

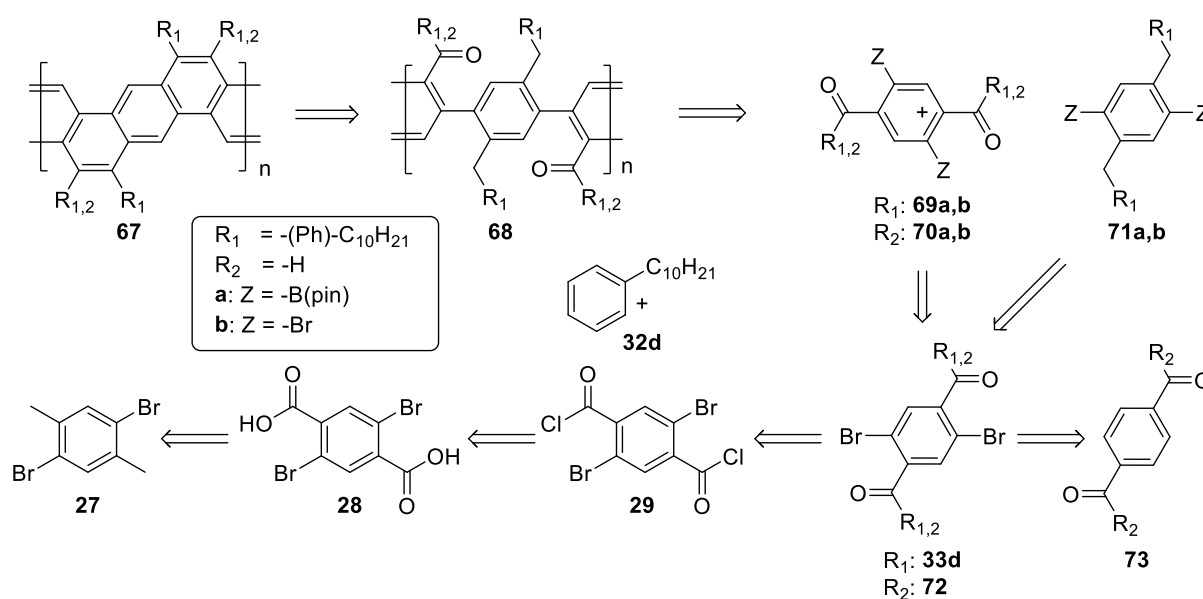
wie definierte optischen Spektren mit geringen Stokes-Verschiebungen. Theoretische Berechnungen an solchen Leiterpolymere zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.<sup>[134–136]</sup> Gewinkelte Polyacene mit ihren typischen optischen und elektronischen Eigenschaften besitzen eine hohe wissenschaftliche Relevanz, gleichwohl ist die vorhandene Literatur in diesem Bereich überschaubar.<sup>[119,137]</sup> Neue Synthesemethoden und Syntheserouten für gewinkelte Polyacene mit modifizierbaren Seitengruppen sind insbesondere mit Blick auf die optischen und elektronischen Eigenschaften durchaus sinnvoll. Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich daher mit der Herstellung Pentaphen-Leiterpolymere über einen neuartigen Syntheseweg. Abbildung 42 zeigt die strukturelle Ähnlichkeit der Leiterpolymere von Chmil *et al.* und den in dieser Arbeit geplanten Leiterpolymeren. Die Unterschiede bestehen besonders in der Syntheseroute, anders als bei der Synthese von **62** werden die Precursorpolymere aus zwei Monomerspezies in einer redoxneutralen, polymeranalogen Zyklisierung hergestellt. Dadurch können die Seitengruppen entlang des Leiterpolymerrückgrats gezielter variiert und somit eine größere Bandbreite an unterschiedlich substituierten Leiterpolymeren hergestellt werden. Diese Leiterpolymere sollten durch die verschiedenen Seitengruppen eine hohe Löslichkeit und definierte optoelektronische Eigenschaften aufweisen.



**Abbildung 42:** Das von Chmil & Scherf synthetisierte gewinkelte Polyacen **62** (links) sowie das in der vorliegenden Arbeit geplante abgewandelte Pentaphenpolymer **67** (PPPA) (rechts).

Ein weiterer Unterschied besteht in der Polykondensationsart. In dieser Arbeit sollen die eingesetzten Monomere zunächst über eine Suzuki-Kupplung zum offenkettigen Polyketon-Precursor und abschließend durch eine Aldol-artige Zyklisierung zum korrespondierenden Leiterpolymer **67** umgesetzt werden.<sup>[138]</sup> Die Strategie zur Synthese der PPPA-Leiterpolymere **67** basiert auf dem Mehrstufenprozess nach Scherf und Müllen (Abbildung 40).<sup>[124]</sup> Die PPPA-Leiterpolymerspezies **67** sollen dann durch polymeranalogue Zyklisierung des Polyketon-Precursors **68** erhalten werden. Die Herstellung des Polyketon-Precursors **68** erfolgt durch eine Polykondensation nach Suzuki unter Verwendung der jeweiligen dibromierten aromatische Monomere **71b** und der

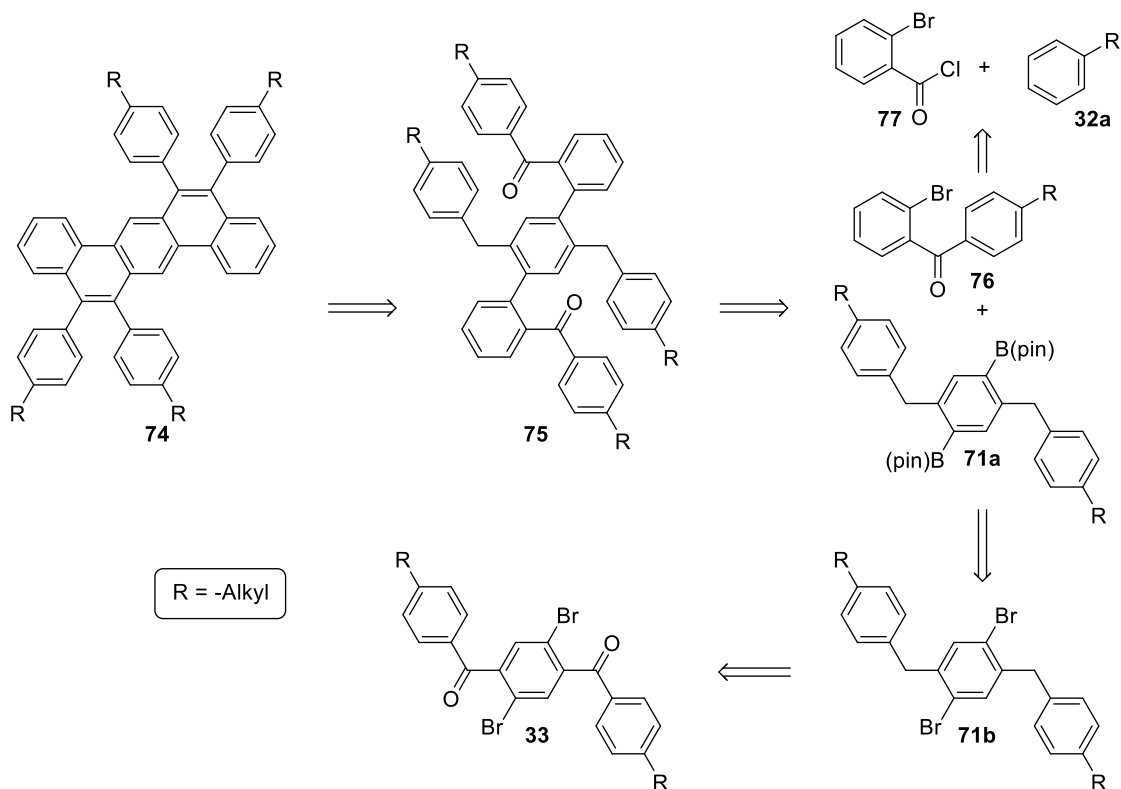
entsprechenden diborylierten Diketonmonomere **69a** bzw. **70a**. Ausgehend von dem bereits in Kap. 1.3.1.1 eingeführten Diketonmonomer **33d** soll einerseits durch Reduktion der Carbonylgruppen **71b** und andererseits durch Miyaura-Borylierung das bisborylierte Diketonmonomer **69a** erhalten werden. Die Herstellung des Polyketon-Precursors **68** soll ebenfalls unter Inversion des Substitutionsmusters an den Monomeren versucht werden, sodass entsprechende dibromierte Diketonbausteine **69b** bzw. **70b** mit dem diborylierten Dibenzyimonomer **71a** umgesetzt werden kann. Die retrosynthetischen Überlegungen können der Abbildung 43 entnommen werden.



**Abbildung 43:** Retrosynthetische Syntheseplanung für das Pentaphen-Leiterpolymer **67**.

Die erfolgreiche Synthese der jeweiligen Leiterpolymere soll spektroskopisch (NMR-, UV/Vis-, PL- und IR-Spektroskopie) erbracht und mit den Literaturdaten verglichen werden. Als Referenz dient, neben der Analytik der von Chmil *et al.* publizierten „klassischen“ Leiterpolymere, die Herstellung und Charakterisierung der in Abbildung 44 dargestellten Modellverbindung **74**. Diese wird in Anlehnung an die Syntheseplanung für Polypentaphen **67** durchgeführt. Dafür werden zwei Äquivalente des bromierten Ketonbausteins **76** mit dem diborylierten Baustein **71a** über eine Suzuki-Kupplung zur offenkettigen Diketonverbindung **75** umgesetzt und abschließend zur Modellverbindung

**74** zyklisiert. Die hergestellte Modellverbindung soll dann charakterisiert und mit den Analysedaten der Pentaphen-Leiterpolymere abgeglichen werden.



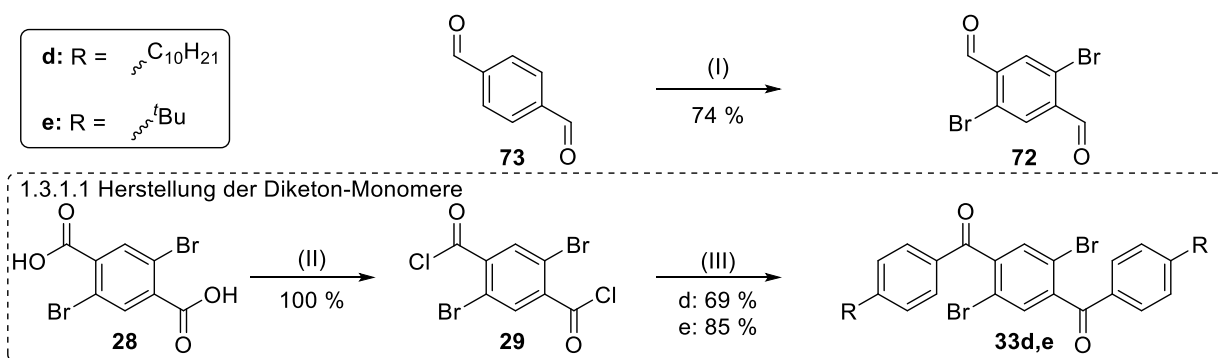
**Abbildung 44:** Retrosynthetische Überlegung zur Herstellung der PPPA-Modellverbindung **74**.

## 2.3 Diskussion und Ergebnisse

### 2.3.1 Synthese der Monomere

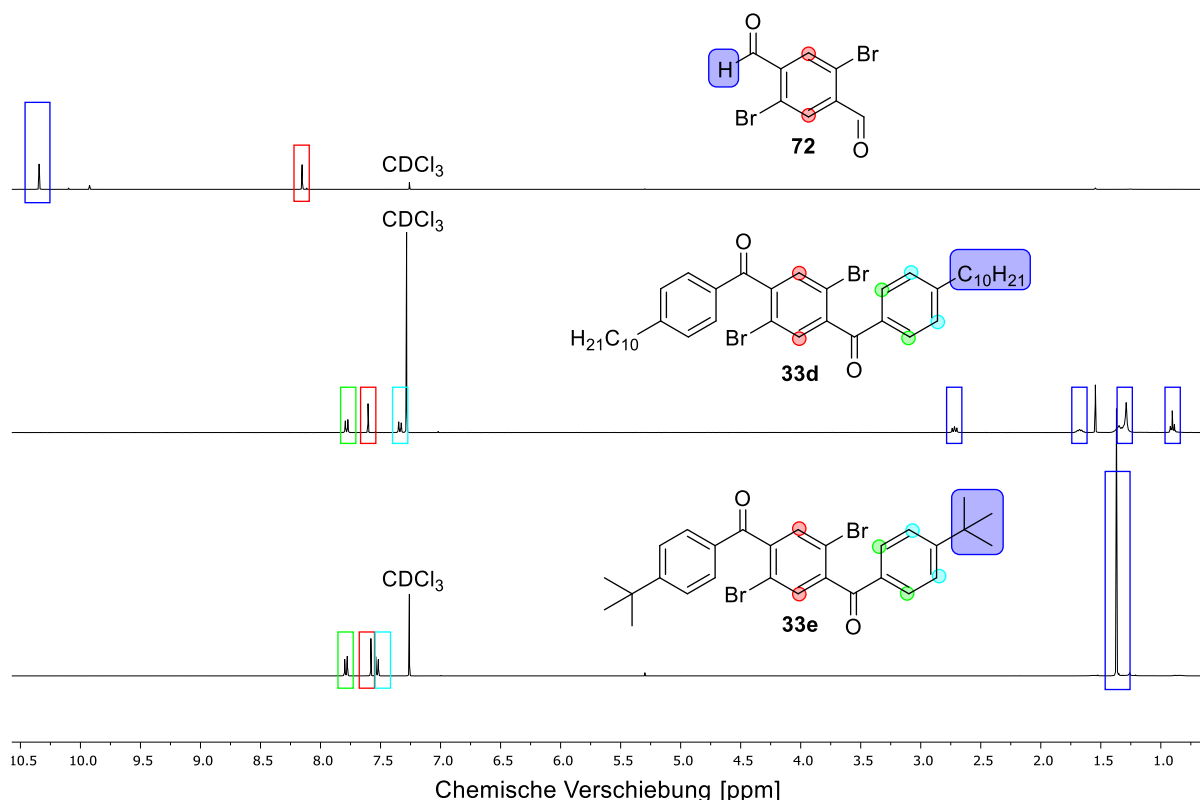
#### 2.3.1.1 Herstellung der Dicarboxylmonomere

Abbildung 45 zeigt die Synthesen des Dialdehyd-Monomers **72** sowie der Diketon-Monomere **33d** und **33e**.



**Abbildung 45:** Syntheschema für die Herstellung der Dicarboxyl-Bausteine (I)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NBS,  $60^\circ\text{C}$ , 1 d; (II)  $\text{SOCl}_2$ , DMF, Toluol, Rückfluss, 2 h; (III) 1.  $\text{AlCl}_3$ , DCM von  $0^\circ\text{C}$  auf RT, 15 min, 2. Dodecyl-/tert-Butylbenzol, DCM, RT, 2 d.

Die Bromierung zu 2,5-Dibromoterephthalaldehyd (**72**) erfolgte über elektrophile aromatische Substitution mit einer Ausbeute von 74 %.<sup>[139]</sup> Die Synthese der Diketonmonomere **33d,e** wurde bereits im Kapitel 1.3.1.1 beschrieben.<sup>[99]</sup> In Abbildung 46 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Dicarbonyl-Monomere in deuteriertem Chloroform abgebildet.



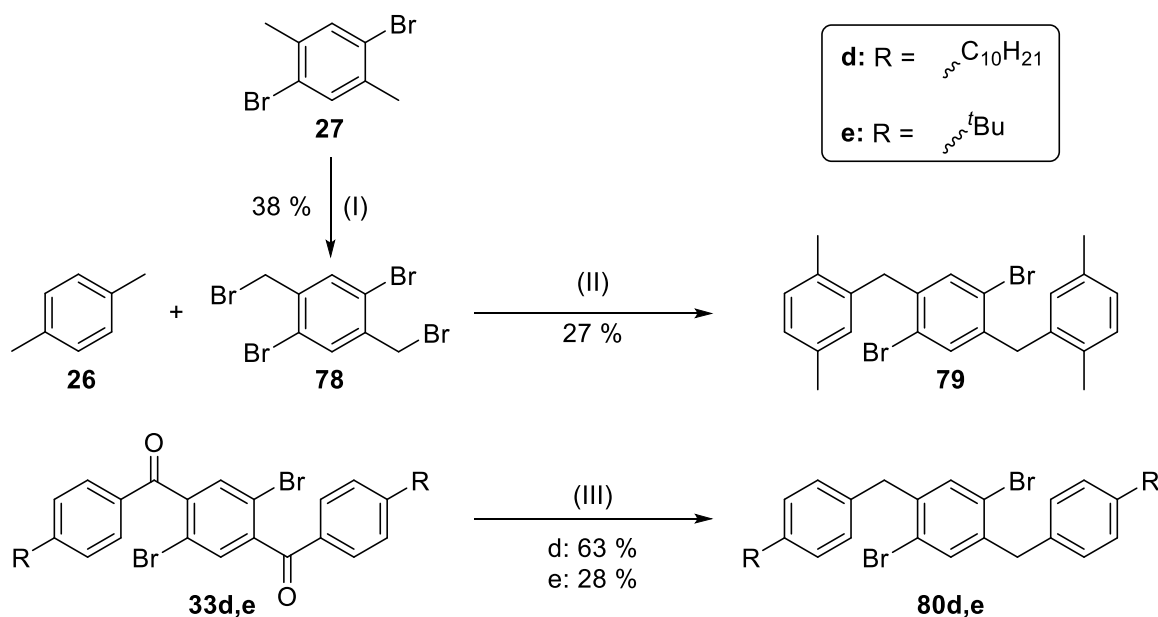
**Abbildung 46:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2,5-Dibromoterephthalaldehyd **72** (oben), Diketon **33d** mit Decyl-Resten (mitte) und Diketon **33e** mit tert-Butyl-Resten (unten) in CDCl<sub>3</sub>.

Das Spektrum von 2,5-Dibromoterephthalaldehyd (**72**) (oben) zeigt zwei sehr stark tieffeldverschobene Singulett-Signale. Das Singulett bei 10,34 ppm (blau) ist den beiden Aldehyd-Protonen zuzuordnen. Das andere Signal bei 8,15 ppm (rot) kann den beiden Protonen des aromatischen Systems zugeordnet werden. Die beiden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Diketon-Monomere **33d** und **33e** zeigen jeweils drei sehr ähnliche aromatische Signale, unterscheiden sich jedoch in den Signalen im aliphatischen Bereich. Das Dublett der Protonen in *meta*-Position zu den Alkylketten weist eine chemische Verschiebung von 7,58 ppm für **33d** bzw. 7,79 ppm für **33e** auf (grün). Das Singulett bei 7,58 ppm (rot) zeigt die aromatischen Protonen am zentralen Ring für **33d** sowie für **33e**. Das aromatische Dublett bei 7,32 ppm für **33d** bzw. 7,53 ppm für **33e** (türkis) ist den Protonen in *ortho*-Position zu den Alkylketten zuzuordnen. Charakteristisch für Diketon **33e** ist das Singulett

(blau) der Protonen der *tert*-Butyl-Substituenten ( $\delta = 1,37$  ppm). Für Diketon **33d** können die für Alkylketten typischen Signale im aliphatischen Bereich 2,75 - 2,65 (m, 4H), 1,64 (q,  $J = 7,4$  Hz, 4H), 1,35 - 1,28 (m, 28H), 0,93 - 0,83 (m, 6H), ebenfalls in blau, zugeschrieben werden. Im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Kohlenstoff-Signal den Carbonylgruppen im Bereich 189,0 - 195,0 ppm eindeutig zuzuordnen. Die massenspektrometrische Analyse (APCI) der Verbindungen lieferte Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 290,8644$  (**72**); 725,2428 (**33d**); 555,0622 (**33e**) für das jeweilige, protonierte Molekül-Kation.

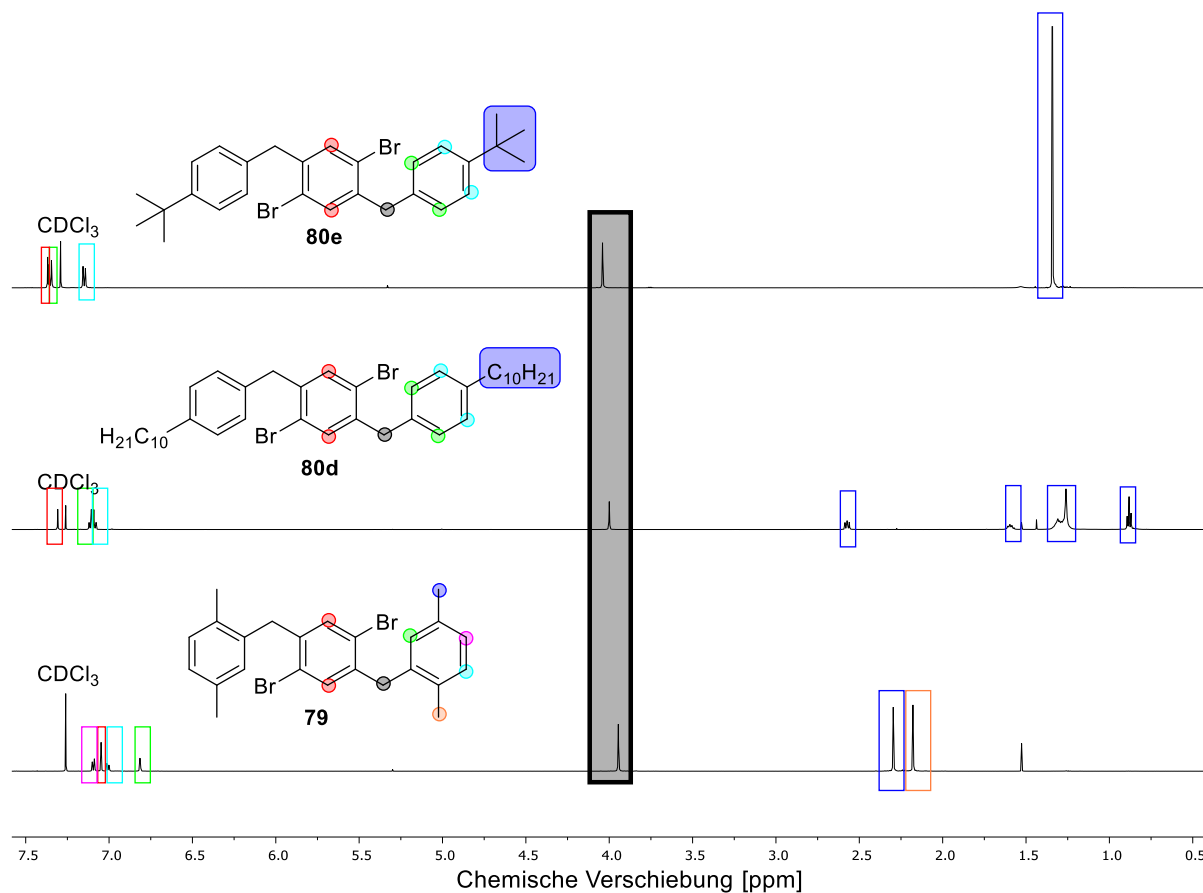
### 2.3.1.2 Herstellung der Dibenzylmonomere

In Abbildung 47 sind die beiden unterschiedlichen Synthesewege der Dibenzylmonomere **79** und **80d,e** dargestellt. In der ersten Syntheseroute wird 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-benzol (**27**) über eine Wohl-Ziegler-Reaktion bromiert und 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)benzol (**78**) in einer Ausbeute von 38 % erhalten.<sup>[101]</sup> Anschließend wird 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)benzol (**78**) mit *p*-Xylol (**26**) und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol zum Dibenzyl-Baustein **79** in einer Ausbeute von 27 % umgesetzt.<sup>[101]</sup> Der zweite Syntheseweg behandelt die Reduktion der bekannten Diketonbausteine **33d** bzw. **33e** mit Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) unter Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Durch einen starken Überschuss an  $\text{NaBH}_4$  wurden die beiden Ketogruppen bis zum Alkan reduziert und der Dibenzyl-Baustein **80** in einer Ausbeute von **d**: 63 % bzw. **e**: 28 % erhalten.<sup>[140]</sup>



**Abbildung 47:** Syntheschema zur Herstellung der Dibenzylmonomere (I) AIBN, NBS, Benzol, 100 °C, 1 d; (II) 160 °C, Nitrobenzol, 15 h; (III)  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ , THF, Rückfluss, 24 h.

In Abbildung 48 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Dibenzylmonomere **79** und **80d,e** in deuteriertem Chloroform abgebildet.



**Abbildung 48:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Dibenzylmonomere **80e** (oben), **80d** (mitte) und **79** (unten) aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ .

Charakteristisch für die erfolgreiche Herstellung der jeweiligen Dibenzylmonomere ist das Singulett-Signal, welches bei ca. 4,00 ppm (schwarz) vorzufinden ist, und den Protonen der Methylen-Brücke zwischen den Aromaten zugeordnet werden kann. Durch das Wegfallen des entschirmenden Effekts der Keto-Gruppe erfahren die aromatischen Signale der Dibenzylmonomere im Vergleich zur der jeweiligen Diketonspezies eine leichte Hochfeldverschiebung. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dibenzylmonomers **80d** ist in der Abbildung oben abgebildet und zeigt drei aromatische- und zwei aliphatische Signale. Im aromatischen Bereich ist zunächst ein Singulett bei 7,34 ppm (rot) zu finden, welches den zwei Protonen des zentralen Benzolrings zugeordnet werden kann. Bei 7,32 ppm tritt ein Dublett auf, welches zu den vier Protonen der jeweiligen in *meta*-Position zur *tert*-Butyl-Gruppe liegenden Kohlenstoffe gehört (grün). Bei 7,12 ppm (türkis) ist ein weiteres Dublett zu finden, welches den vier Protonen der *ortho*-ständigen Kohlenstoffe zugehörig ist. Im aliphatischen Bereich bei 4,01 ppm (schwarz) sind die bereits beschriebenen Protonen der verbrückenden Methylengruppen zu sehen. Das Singulett bei 1,31 ppm (blau) zeigt

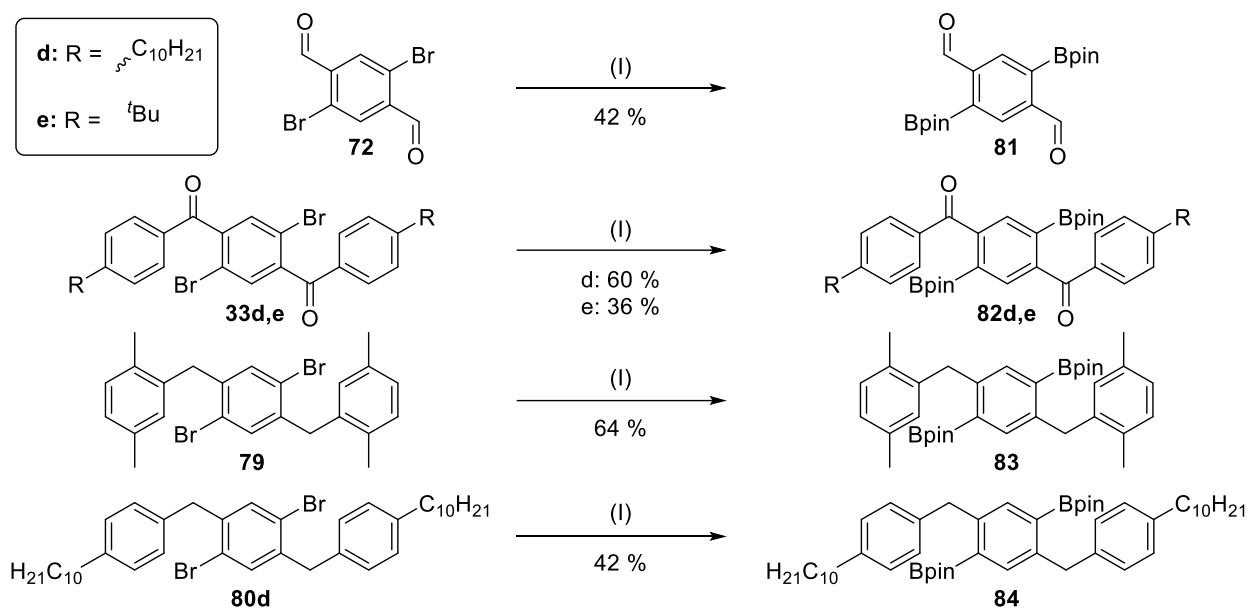
die 18 äquivalenten Protonen der *tert*-Butyl-Substituenten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Dibenzylmonomers **80e** ist sehr ähnlich zum Verbindung **80d**. Die aromatischen Signale (rot, türkis, grün) sowie die Protonen der verbrückenden Methylengruppen (schwarz) zeigen ähnliche Signallagen bei leichter Verschiebung der *meta*-ständigen vier aromatischen Protonen im Vergleich zur Verbindung **80d**. Der größte Unterschied zwischen den Dibenzylmonomeren zeigt sich im aliphatische Bereich, hier können die für Alkylketten typischen Signale (blau) 2,62 - 2,52 (m, 4H), 1,66 - 1,55 (m, 4H), 1,41 - 1,18 (m, 28H), 0,88 (t,  $J=7,0$  Hz, 6H) gefunden werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Dibenzylmonomer **79** weist vier aromatische- und zwei aliphatische Signale auf. Ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 7,09 ppm steht für die zwei Protonen der äußeren Aromaten in *para*-Position zu der Methylen-Brücke. Ein Singulett bei 7,05 ppm kann den beiden Protonen des zentralen Benzolrings (rot) zugeordnet werden. Ein weiteres Dublett-Signal bei chemische Verschiebung 7,01 ppm kann den beiden Protonen der äußeren Aromaten in *meta*-Position zugeordnet werden. Ein Triplet bei 6,81 ppm steht für die verbleibenden zwei Protonen der äußeren Aromaten in *ortho*-Position zur Methylen-Brücke. Im aliphatischen Bereich, bei chemischer Verschiebung von 3,95 ppm befindet sich ein Singulett, welches die vier Protonen der verbrückenden Methylengruppen repräsentiert (schwarz), und zwei weitere Singulett-Signale bei 2,30 ppm (blau) und 2,18 ppm (orange), die den jeweils sechs Protonen der beiden nicht äquivalenten Methylgruppen zugeordnet werden können. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **80d,e** deutet das Verschwinden des CO-Signals im Bereich von 189,0 - 195,0 ppm auf eine erfolgreiche Reduktion der Carbonylverbindungen hin. Die massenspektrometrische Analyse (APCI/FD) der Verbindungen lieferte Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 526,0924$  (**80e**); 694,2743 (**80d**) und 470,0248 (**79**) für das jeweilige protonierte Molekül-Kation und bestätigt somit die Identität der jeweiligen Produkte.

### 2.3.1.3 Herstellung der diborylierten Monomere

Abbildung 49 zeigt das Syntheschema zur Herstellung der diborylierten Monomerbausteine über eine Miyaura-Borylierung. Hierbei wurden die jeweiligen Arylbromide unter Verwendung von Bis(pinacolato)diboron in Gegenwart von  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  als Katalysator sowie Kaliumacetat als Base in die jeweiligen diborylierten Spezies in Ausbeuten zwischen 36 - 64 % umgesetzt. Die Borylierungs-Reaktionsbedingungen

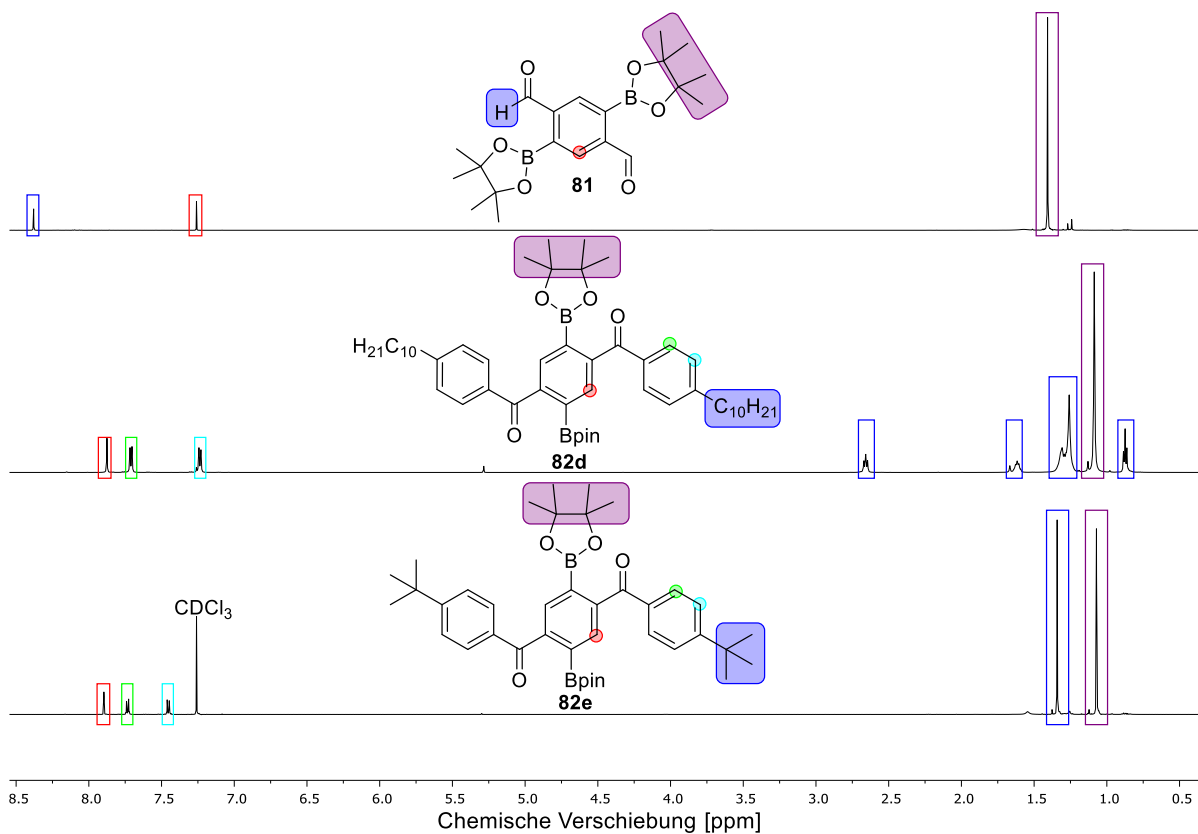


wurden in Anlehnung an Steeneck *et al.*<sup>[141]</sup> sowie Miyaura *et al.*<sup>[142]</sup> durchgeführt.



**Abbildung 49:** Syntheschema für die Herstellung der jeweiligen diborylierten Monomerspezies über eine Miyaura-Borylierung (I) Bis(pinacolato)diboron,  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ , KOAc, 1,4-Dioxan, 90 °C, 16 h.

Abbildung 50 zeigt beispielhaft die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der diborylierten Verbindungen **81** und **82d,e** in  $\text{CDCl}_3$ .



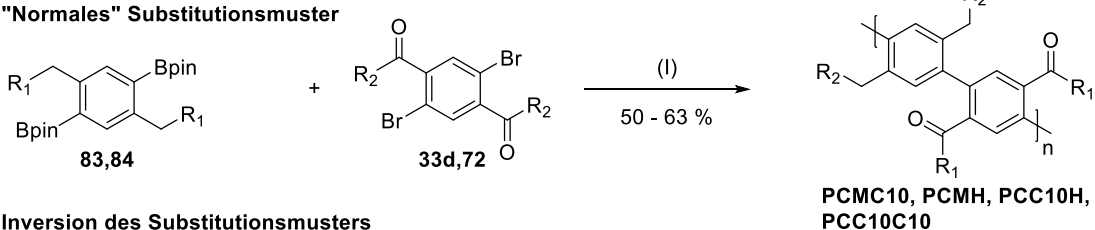
**Abbildung 50:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der diborylierten Verbindungen **81** und **82d,e** in  $\text{CDCl}_3$ .

Die erfolgreiche Borylierung wird in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch ein zusätzliches Singulett im aliphatischen Bereich bei 1,00 - 1,50 ppm mit einem Integral von 12 Protonen belegt. Dieses steht für die Protonen der Methylgruppen des Pinacol-Esters. Des Weiteren weisen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signale der quaternären Kohlenstoffatome der BPin-Substituenten bei ca. 85 ppm und der entsprechenden Methyl-Kohlenstoffe bei ca. 25 ppm auf einen erfolgreichen Umsatz hin. Ansonsten erfahren alle vorher für die Dibromverbindungen beschriebenen Signale keine signifikanten Änderungen und werden deswegen auch nicht noch einmal näher zugeordnet. Die massenspektrometrische Analyse (APCI/FD) der Verbindungen lieferte Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 387,2147$  (**81**);  $819,5889$  (**82d**);  $651,4033$  (**82e**);  $566,3751$  (**83**) und  $790,6254$  (**84**) für das jeweilige protonierte Molekül-Kation und bestätigt somit die Identität der jeweiligen diborylierten Produkte.

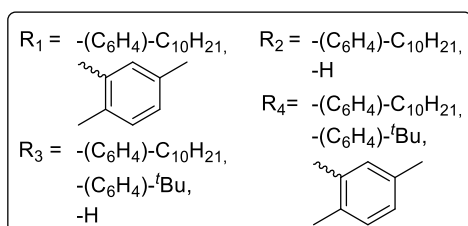
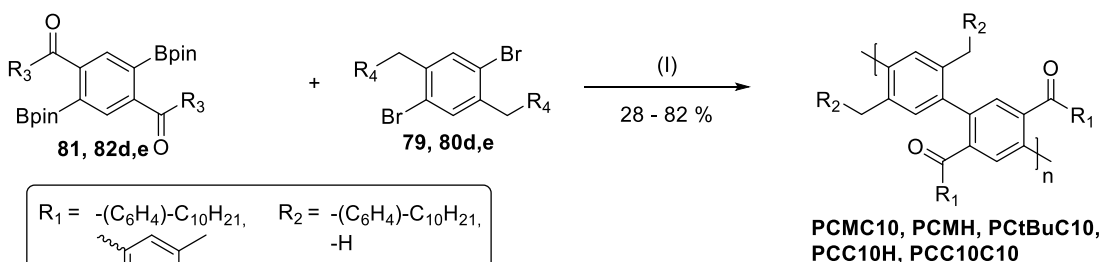
### 2.3.2 Synthese und Charakterisierung der offenkettigen Polyketon-Precursor

Die Synthese der offenkettigen Polyketon-Precursorpolymere erfolgt über eine Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki.<sup>[79,81,143]</sup> Die Herstellung der Precursorpolymere wurde zusätzlich unter Inversion des Substitutionsmusters an den Monomeren durchgeführt (**A** und **B**). Abbildung 51 zeigt die Polykondensation unter Verwendung beider Substitutionsmuster, dabei kristallisierte sich eine bessere Ausbeute, sowie ein höheres Molekulargewicht für das Substitutionsmuster **B** heraus.

#### A) "Normales" Substitutionsmuster

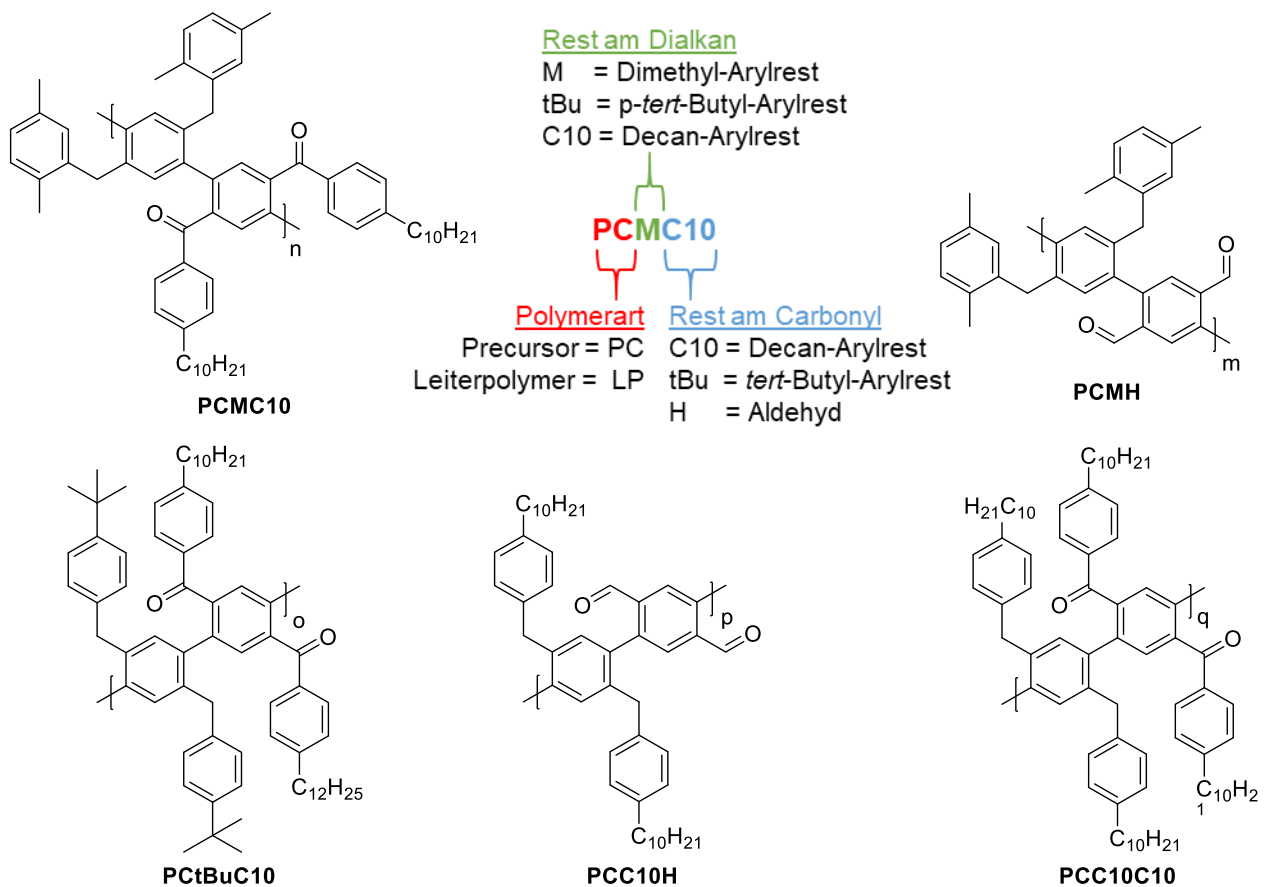


#### B) Inversion des Substitutionsmusters



**Abbildung 51:** Synthese der Polyketon-Precursor (I)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h.

Das könnte darin begründet sein, dass im Polykondensationsprozess elektronenarme Arylhalogenide besser als elektronenreiche umgesetzt werden können. Dabei ist ein wesentlicher Faktor die raschere oxidative Addition dieser „elektronenarmen“ Arylhaliden im Katalysezyklus.<sup>[143]</sup> Als Reaktionspartner sind elektronenreiche Borsäureester favorisiert, um eine schnellere Transmetallierung im Verlauf der Kupplung zu begünstigen.<sup>[144]</sup> Die eingesetzten Monomere wurden in Anwesenheit von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base, mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Wasser mit Aliquat 336 als Phasentransferkatalysator bei 80 °C über drei Tage zur Reaktion gebracht. Das jeweilige offenkettige Polyketon wurde in eiskaltes Methanol gefällt und anschließend durch Soxhlet-Extraktion (Reihenfolge: MeOH, Aceton, Chloroform) fraktioniert. In Abbildung 52 ist eine Übersicht der über der nach Suzuki-Kupplung hergestellten Precursorpolymere dargestellt. Für eine bessere Verständlichkeit wurden die Molekülbezeichnung auf Basis der Polymerart sowie den eingesetzten Resten vergeben (Abbildung 52, unten).



**Abbildung 52:** Übersicht der über eine Suzuki-Kupplung hergestellten Precursorpolymere.

Eine Übersicht über die erzielten Ausbeuten und Molekulargewichte aller Polyketon-Precursorpolymere für beide Substitutionsmuster der Monomere liefert Tabelle 2.

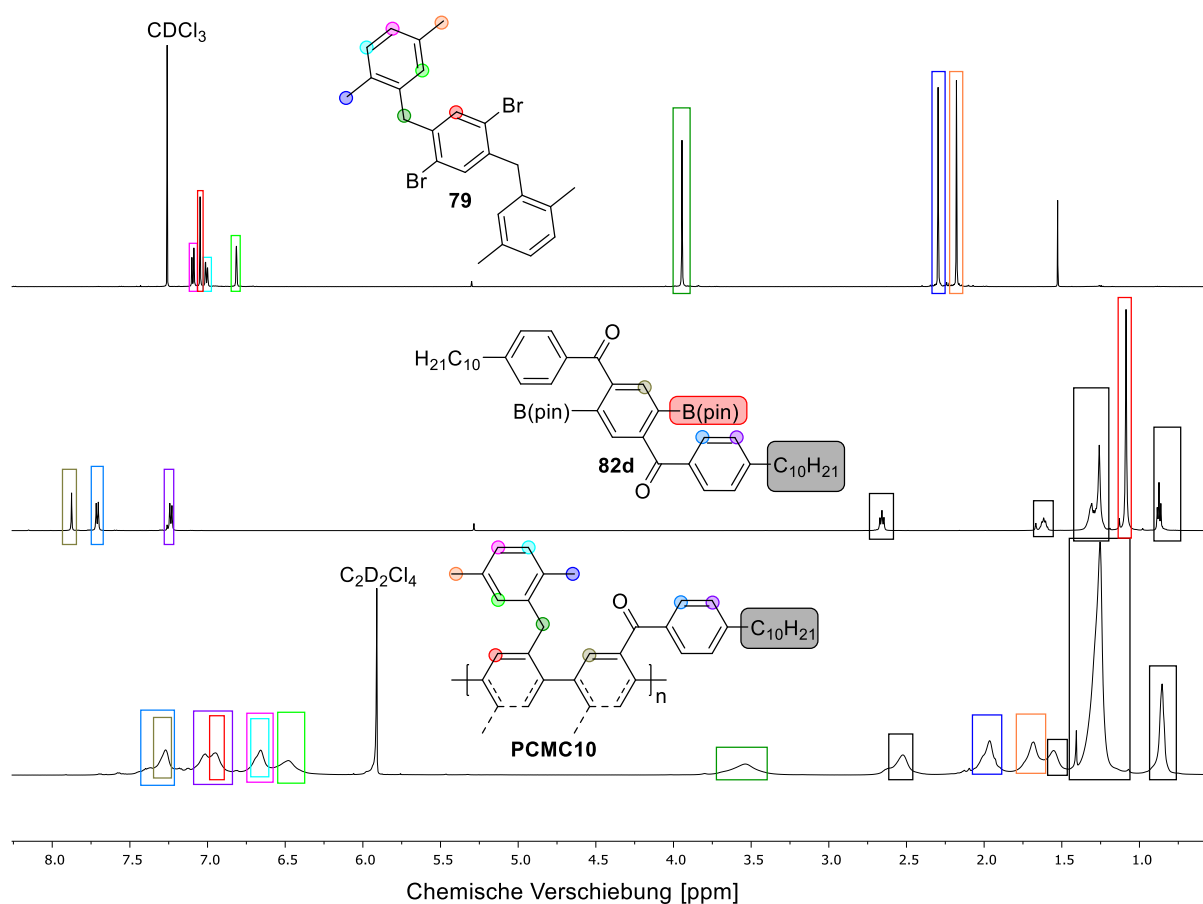
**Tabelle 2:** Ausbeuten und Molekulargewichte der Polyketon-Precursorpolymere für beide Substitutionsmuster der Monomere.

Polymer	Subs. muster	Fraktion <sup>a</sup>	Ausbeute [%]	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> [g/mol]	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> [g/mol]	n <sup>c</sup>	PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
<b>PCMC10</b>	A	Chloroform	51 %	8600	12100	10	1,4
<b>PCMC10</b>	B	Chloroform	80 %	11800	34200	13	2,9
<b>PCtBUC12</b>	B	Chloroform	82 %	9800	11800	10	1,2
<b>PCC10H</b>	A	Methanol	-	-	-	-	-
<b>PCC10H</b>	B	Chloroform	28%	11800	16900	12	1,4
<b>PCMH</b>	A	Chloroform	2 %	2500	2900	2	1,2
<b>PCMH</b>	B	Chloroform	31 %	6900	57900	13	8,3
<b>PCC10C10</b>	A	Chloroform	34 %	4700	5400	5	1,1
<b>PCC10C10</b>	B	Chloroform	75 %	7000	11300	6	1,6

<sup>a</sup>Isolierte Soxhlet-Fraktion mit höchsten Molekulargewicht; <sup>b</sup>Ermittelt über Gelpermeationschromatographie; <sup>c</sup>Berechnet aus M<sub>n</sub>.

Von den in Tabelle 2 gezeigten Precursor-Polymeren konnten für die offenkettigen Polyketone **PCMC10** und **PCC10H** mit jeweils 11.800 g/mol (M<sub>n</sub>) das höchste Molekulargewicht erhalten werden. Generell fällt auf, dass Substitutionsmuster B durchweg bessere Resultate hinsichtlich Molekulargewichts und Ausbeute erzielt als Substitutionsmuster A. Abbildung 53 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der eingesetzten Monomere und des Precursor-Polymers **PCMC10** im Vergleich. Für eine erfolgreiche Synthese sprechen die verbreiterten Signale, welche aufgrund von Signal-Überlappungen typisch für Polymere sind. Im aromatischen Bereich sind vier Signale zu erkennen, welche den Protonen der aromatischen Systeme des Polymers zuzuordnen. Diese sind allerdings u.a., aufgrund der verbreiterten Signale, nicht exakt den jeweiligen Protonen zuzuordnen.

Für eine verbesserte Zuordnung der Signale wurde eine Modellverbindung hergestellt, analysiert und mit den Polymeren verglichen. Dies wird später detaillierter diskutiert und eine genauere Zuordnung der aromatischen Signale vorgenommen. Im aliphatischen Bereich sind die zu erwartenden, hochfeldverschobenen Signale der Methylgruppen bei 1,7 ppm (blau) bzw. 1,9 ppm (orange) sowie ein charakteristisches Signal bei 3,5 ppm der Protonen der verbrückenden -CH<sub>2</sub>-Gruppe zwischen den Aromaten (grün) zuzuordnen. Verbleibend sind die für Alkylketten typischen Signale im aliphatischen Bereich 2,75 - 2,65 (m, 4H), 1,64 (q, *J* = 7,4 Hz, 4H), 1,38 - 1,24 (m, 28H), 0,93 - 0,83 (m, 6H) in schwarz. Wie zu erwarten, ist das Singulett-Signal des Pinacolesters **82d** bei 1,30 ppm (rot, Abb. Mitte) nach der Polykondensation zu **PCMC10** nicht mehr vorhanden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **PCMC10** ist hier stellvertretend für alle hergestellten, offenkettigen Polyketon-Precursor abgebildet und besprochen worden. Das <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum von **PCMC10** zeigt, neben den anderen Kohlenstoff Signalen des Polymerrückgrats und den aliphatischen Seitengruppen, das Signal der Carbonylgruppen bei 198,4 ppm.

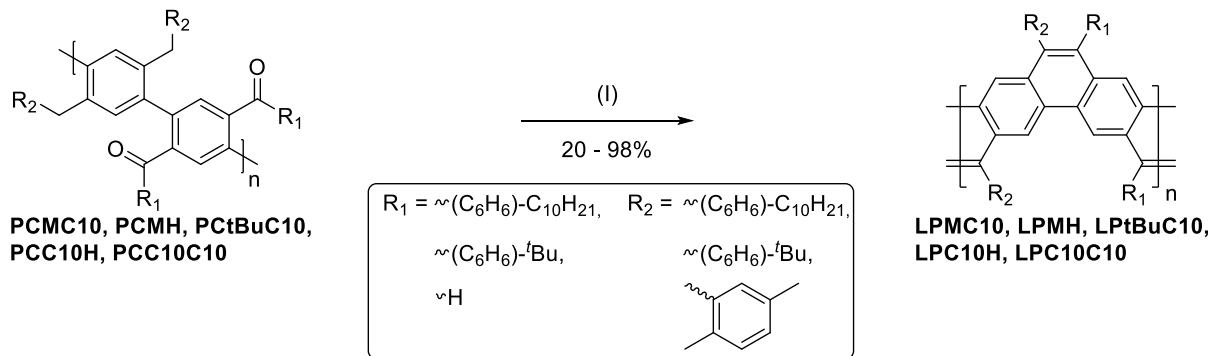


**Abbildung 53:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Polyketon-Precursors **PCMC10** (unten) sowie der diborylierten (**82d**, mitte) bzw. dibromierten (**79**, oben) Monomerspezies.

## 2.3.3 Synthese und Charakterisierung der Pentaphen-Leiterpolymere

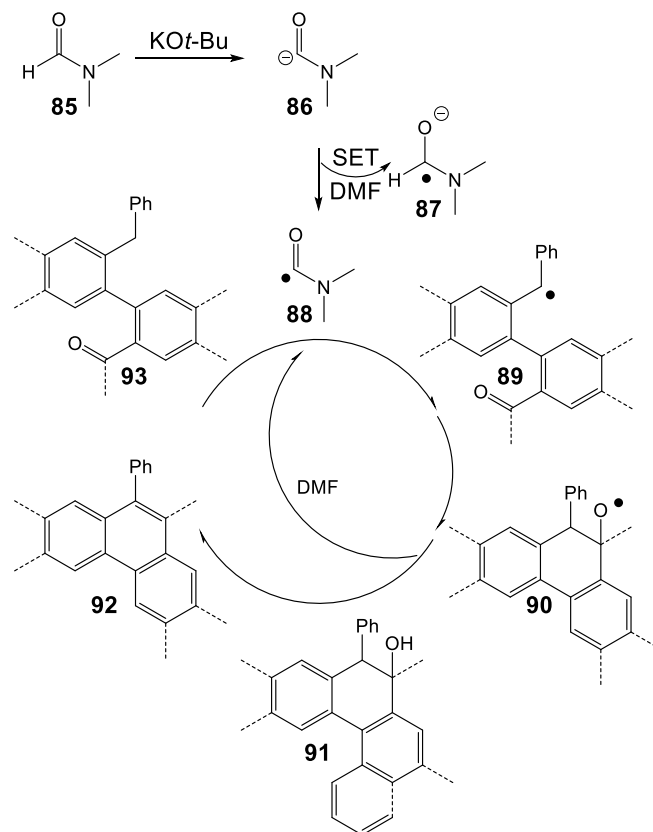
### 2.3.3.1 Umsetzung der Polyketone bzw. Polyaldehyde zu den Leiterpolymeren

In Abbildung 54 ist das Syntheschema zur Herstellung der Pentaphen-Leiterpolymere dargestellt. Die Reaktionsbedingungen wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Ming Yan *et al.*<sup>[138]</sup> durchgeführt.



**Abbildung 54:** Syntheschema zur Herstellung der Pentaphen-Leiterpolymere, (I) Kalium-tert-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.<sup>[138]</sup>

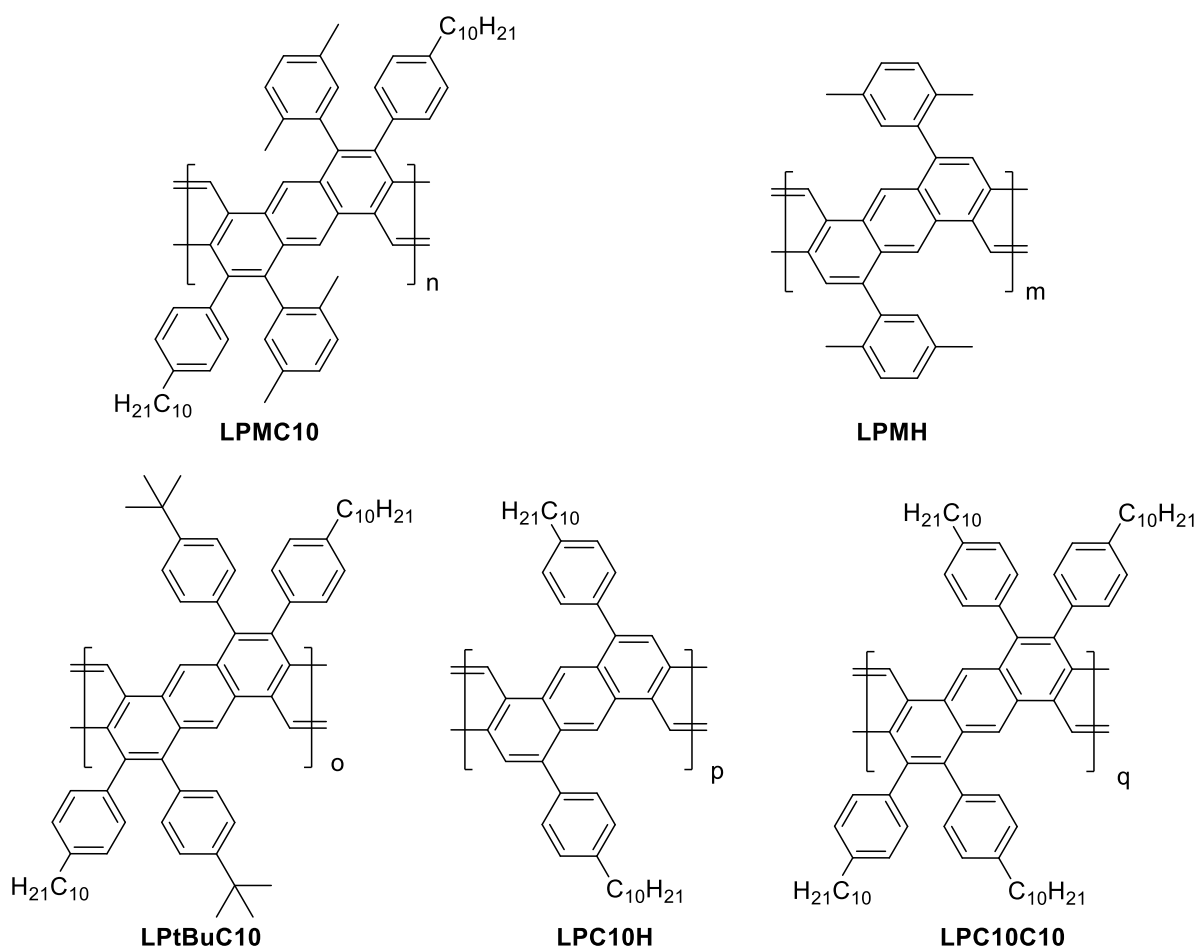
Dabei wird die Zyklisierung durch einen radikalischer Prozess über eine Eielektronenübertragung (SET) formuliert. Der von Ming Yan *et al.* postulierte Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 55 dargestellt.<sup>[138]</sup>



**Abbildung 55:** Postulierter Reaktionsmechanismus für die Zyklisierung.<sup>[138]</sup>

Im ersten Schritt wird Dimethylformamid (DMF) (**85**) von Kalium-*tert*-Butoxid zum Carbanion **86** deprotoniert, anschließend wird über einen „Single-Electron-Transfer“-Schritt (SET) neben dem Radikalanion **87** das Carbonylradikal **88** erhalten. Die radikalische Verbindung **88** abstrahiert ein Elektron vom Substrat **93** und erzeugt die Diphenylmethyl-Radikalspezies **89**. Über eine intramolekulare radikalische Additionsreaktion wird die Sauerstoffradikalspezies **90** generiert, welche durch Abstrahierung eines DMF-Protons zur Alkoholspezies **91** und Radikal **88** weiterreagiert. Abschließend wird durch eine Dehydratisierung das zyklisierte Produkt **92** erhalten.<sup>[138]</sup>

Die Zyklisierung der Precursorpolymere erzielt Ausbeuten an löslichen Leiterpolymer zwischen 20 - 98 %, die teilweise geringen Ausbeuten sind vorwiegend auf Löslichkeitsprobleme zurückzuführen. Im Zuge der Zyklisierung wird eine starke Gelbfärbung der Lösung beobachtet, die aus der Planarisierung des konjugierten aromatischen Systems resultiert. Die jeweiligen Leiterpolymere konnten als gelbe Feststoffe erhalten werden.



**Abbildung 56:** Chemische Strukturen der durch die Zyklisierung hergestellten Pentaphenyl-Leiterpolymere.

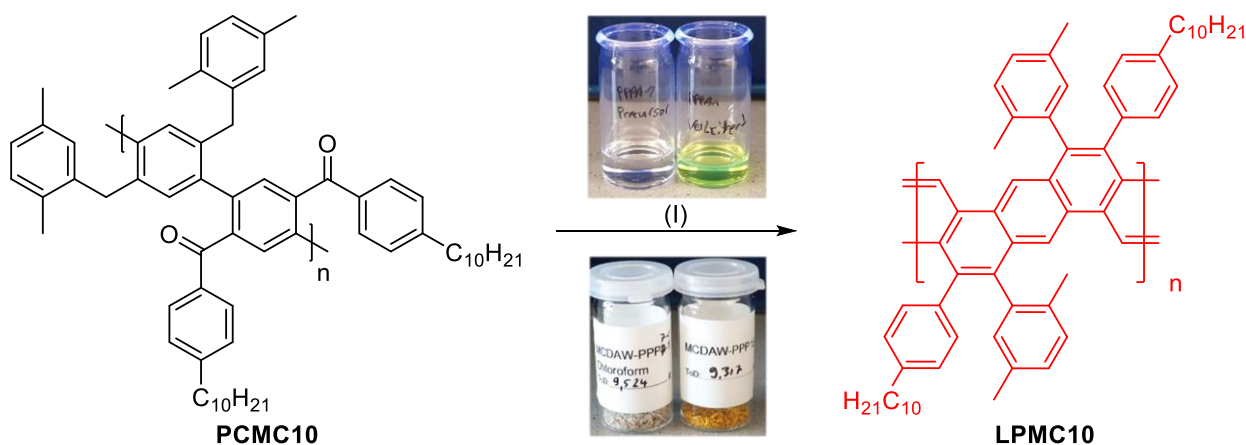
Eine Übersicht über die erzielten Ausbeuten und Molekulargewichte aller Pentaphen-Leiterpolymere liefert Tabelle 3.

**Tabelle 3:** Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der Pentaphenpolymere.

Polymer	Fraktion	Ausbeute <sup>a</sup> [%]	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> [g/mol]	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> [g/mol]	n <sup>c</sup>	PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
LPC10C10	Chloroform	78 %	9100	67000	8	7,4
LPtBUC12	Chloroform	20 %	7300	29300	10	15,7
LPC10H	Chloroform	98 %	16200	61900	12	3,8
LPMH	Chloroform	31%	4800	72900	13	15,2
LPMC10	Chloroform	61 %	14600	82600	13	5,7

<sup>a</sup>Isolierte Soxhlet-Fraktion mit höchsten Molekulargewicht; <sup>b</sup>Ermittelt über Gelpermeationschromatographie; <sup>c</sup>Berechnet aus M<sub>n</sub>. \*Die Leiterpolymere aggregieren leicht auf der GPC-Säule, wodurch die Ergebnisse hinsichtlich der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen mit Vorsicht zu bewerten sind.

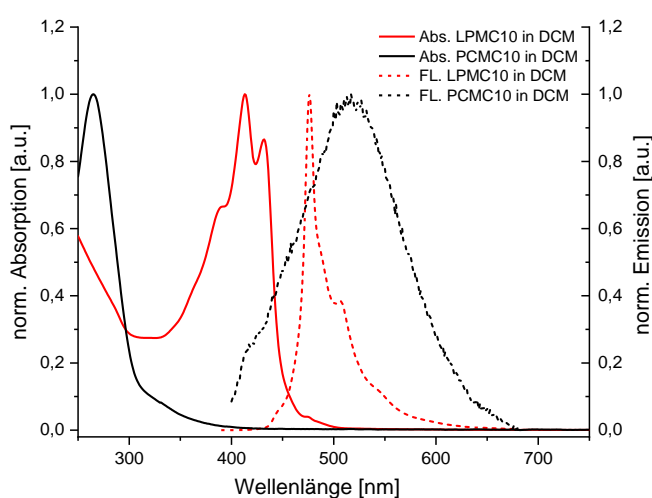
Die jeweiligen Ausbeuten sind stark löslichkeitsabhängig und stehen daher im direkten Zusammenhang mit den jeweils eingesetzten, löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen der Leiterpolymere. Trotz dieser Seitengruppen sind die erhaltenen Leiterpolymere generell schlecht löslich, was sich in teilweise geringen Ausbeuten und einem hohen PDI-Wert widerspiegelt. Abbildung 57 zeigt die Herstellung des Pentaphen-Leiterpolymers **LPMC10** aus dem offenkettigen Polyketon-Precursor **PCMC10**.



**Abbildung 57:** Herstellung des Pentaphen-Leiterpolymers **LPMC10**, das obere Bild zeigt die Emission in Lösung und das untere zeigt das jeweilige Polymer als Feststoff (jeweils: Links **PCMC10**, rechts **LPMC10**). (I) Kalium-tert-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.<sup>[138]</sup>



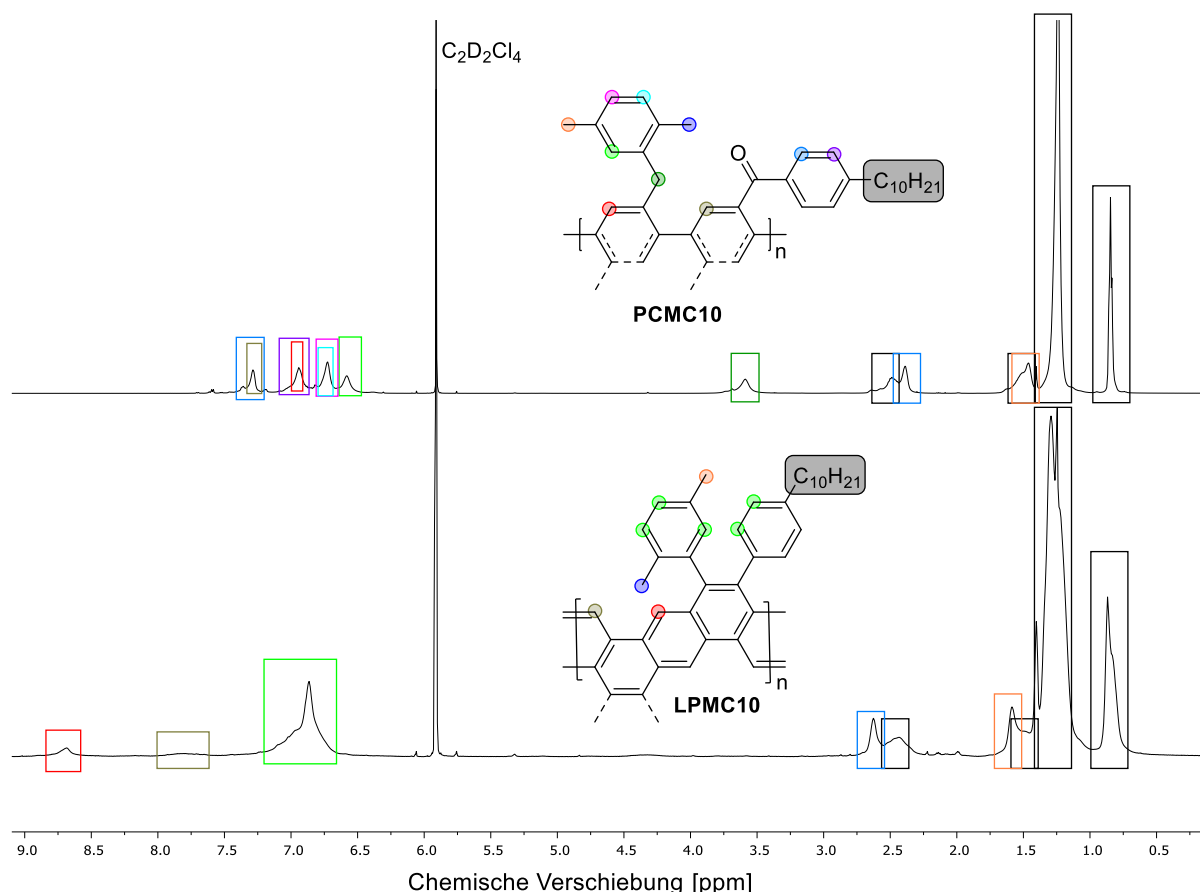
Des Weiteren wird die Veränderung der Farbe der Polymere in Lösung (in DCM siehe Abb. oben) und als Feststoff (siehe Abb. unten) dargestellt, für die Polymere **PCMC10** (links) und **LPMC10** (rechts). Für die Herstellung der Pentaphen-Leiterpolymere wurden in den optischen Spektren infolge der Überführung des Precursors in die "verleiterten" Strukturen signifikante Änderungen beobachtet. Die optischen Spektren ähneln sich sehr, weshalb hier nur die optischen Spektren von **PCMC10** und **LPMC10** verglichen werden. Die normierten Absorptions- sowie Emissionsspektren des Precursorpolymers **PCMC10** (schwarz) sowie dem korrespondierenden Leiterpolymer **LPMC10** (rot) in Lösung (Dichlormethan) werden in Abbildung 58 dargestellt.



**Abbildung 58:** Normierte UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **PCMC10** (blau) und **LPMC10** (rot) in Lösung (Dichlormethan).

Das UV/Vis- Absorptionsspektrum des Vorläufers **PCMC10** zeigt ein Absorptionsmaximum bei 264 nm, mit einer hypsochrom verschobenen Schulter bei 335 nm. Infolge der Zyklisierung wird eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden für **LPMC10** beobachtet, welche auf die Bildung des rigiden, anellierten Polymerrückgrats zurückzuführen ist.<sup>[112]</sup> Des Weiteren kommt es zudem zur Ausbildung einer scharfen, langwelligen Absorptionskante, welche auf die stark eingeschränkte Torsion des Leiterpolymerrückgrats zurückzuführen ist. **LPMC10** besitzt Absorptionsmaxima bei 413 und 433 nm mit einer Schulter bei 388 nm (sog p-Bande<sup>[145]</sup>). Eine bathochrom verschobenen, sehr intensitätsschwachen Schulter mit bei ca. 474 nm (sog. Alpha-Bande<sup>[146,147]</sup>) ist in Lage und Struktur sehr ähnlich zu den von Lee *et al.* beobachteten Banden für Dibenzo[*a,h*]anthracen-Oligomere, was auf eine erfolgreiche Zyklisierung hindeutet.<sup>[137]</sup> Das Emissionsmaximum von **PCMC10** liegt bei 547 nm, während das Maximum von **LPMC10** zu 476 nm beobachtet wird. Für das Leiterpolymer

ist ansonsten eine hypsochrom verschobenen Schulter im Emissionsspektrum bei ca. 489 nm zu beobachten. Außerdem wird durch die Planarisierung des Polymerrückgrats eine deutlich geringere Stokes-Verschiebung von 283 nm (**PCMC10**) auf ca. 2 nm (**LPMC10**) beobachtet. Ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche Zyklisierung ist, dass **LPMC10** bei 508 nm sowie 543 nm vibronische Progressionen aufweist, welche für die 0-1 und 0-2 Übergänge des Polymers stehen.<sup>[148]</sup> Ein starres Polymerrückgrat inhibiert die Entstehung höherer vibronischer Obertöne im angeregten Zustand, sodass die Emission hauptsächlich aus den 0-0 bis 0-2 Übergängen erfolgt.<sup>[119]</sup> Zur Aufklärung der Struktur und der Überprüfung der Vollständigkeit der Zyklisierung der Polymere wurden neben der bereits dargestellten optischen Spektren auch NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 59 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Precursorpolymers **PCMC10** und des Leiterpolymers **LPMC10** vergleichend dargestellt.



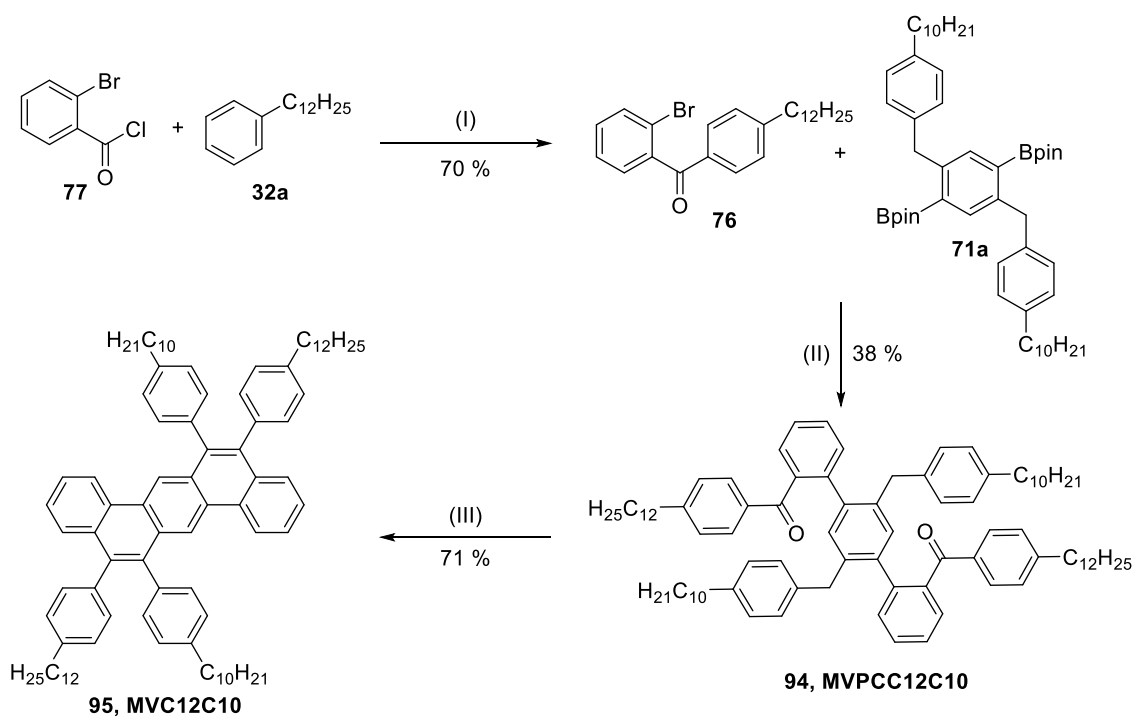
**Abbildung 59:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Precursorpolymers **PCMC10** und des Leiterpolymers **LPMC10** in deuteriertem Tetrachlorethan (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) bei 80 °C.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **LPMC10** weist drei Signale im aromatischen Bereich auf. Durch die Zyklisierung des Precursor-Polymers wird ein anelliertes aromatisches System erhalten, wodurch einige Protonensignale des Polymerrückgrats eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren. Hierbei fallen besonders die am stärksten

tiefelfverschobenen Multiplett-Signale bei 8,82 - 8,62 ppm (rot) und bei 7,95 - 8,60 ppm (oliv) auf, welche der Protonen des Poymerückgrats zuzuordnen sind. Das verbleibende breite Multiplett bei 7,16 - 6,69 ppm vereint die verbleibenden Protonen der Aryl-Seitengruppen, welche aufgrund der ähnlichen Lage überlappen. Diese Signale zeigen aufgrund der größeren räumlichen Distanz zum Reaktionszentrum eine deutlich schwächere Verschiebung. Im aliphatischen Bereich ist besonders das Fehlen des Singulets der Methylen-Gruppe bei 3,59 ppm ein wichtiges Indiz für eine erfolgreiche Zyklisierung. Die beiden Singulets bei chemischer Verschiebung 2,62 ppm und 1,59 ppm zeigen die Protonen der Methylgruppen der Aryl-Seitengruppen. Verbleibend sind die für Alkylketten typischen Signale im aliphatischen Bereich 2,58 - 2,32 ppm (m), 1,62 - 1,45 ppm (m), 1,42 - 1,11 ppm (m), 0,91 - 0,76 ppm (m) in schwarz. Im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **LPMC10** ist das Verschwinden des Carbonyl-Kohlenstoff-Signals im Vergleich zum Precursor eine Bestätigung für eine erfolgreiche Zyklisierung. Für weitere Studien zur Strukturaufklärung wurde die Synthese und Charakterisierung einer Modellverbindung durchgeführt, welche im folgenden Kapitel detailliert beschrieben ist.

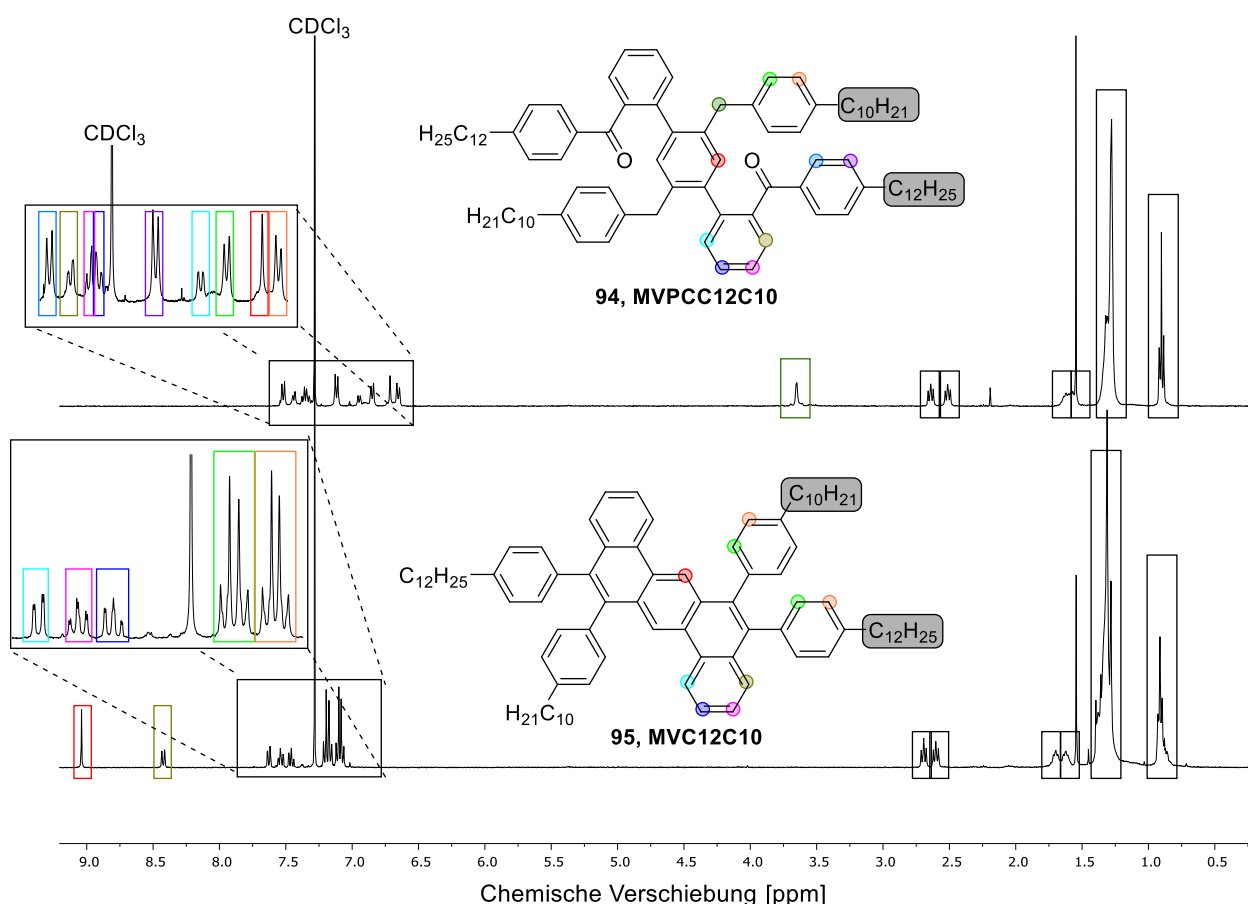
### 2.3.3.2 Synthese einer Modellverbindung zu den Pentaphen-Leiterpolymeren

Das Syntheschema für die Modellverbindung **95** ist in Abbildung 60 dargestellt.



**Abbildung 60:** Synthese der Modellverbindung **MVC12C10** (I)  $\text{AlCl}_3$ , DCM, von 0 °C auf RT, 2 d; (II)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Aliquat 336, Toluol/Wasser 80 °C, 72 h; (III)  $t\text{-BuOK}$ , DMF, 80 °C, 16 h.

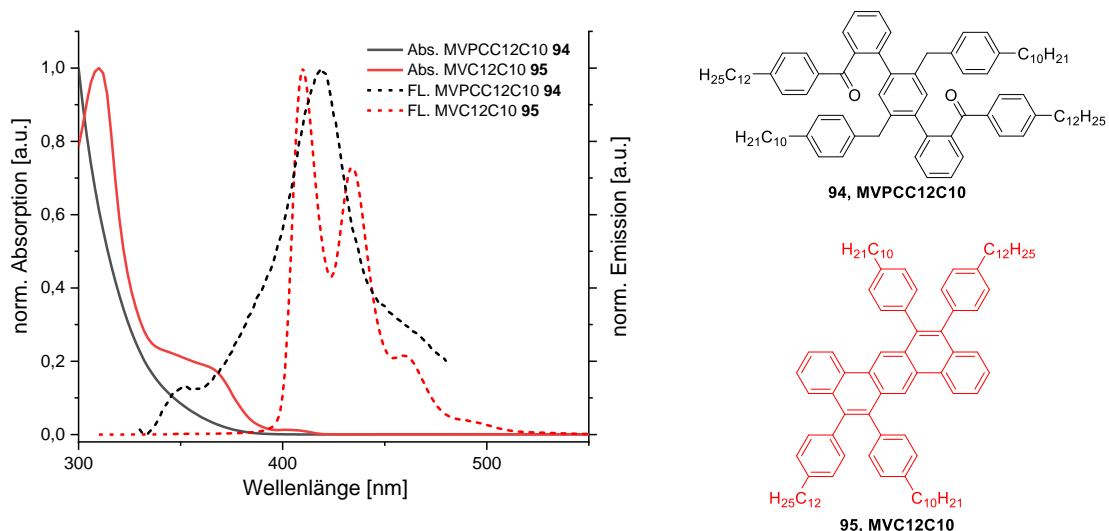
Die Synthese des Ketons **76** erfolgte über eine Friedel-Crafts-Acylierung aus Dodecylbenzol (**32a**) und 2-Brombenzoylchlorid (**77**) in Gegenwart von Aluminium(III)chlorid und konnte in einer Ausbeute von 70 % als gelbes Öl erhalten werden.<sup>[99]</sup> Zwei Äquivalente des zuvor hergestellten Ketonbausteins **76** wurden mit dem Dibisboronsäureester **71a** in einer Kupplung nach Suzuki zur Precursor-Modellverbindung **94** umgesetzt und in Form von weißen Kristallen in einer Ausbeute von 38 % erhalten.<sup>[143]</sup> Abschließend erfolgte die radikalisch initiierte Zyklisierung (Olefinierung) der Precursor-Verbindung **94** in Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat in DMF.<sup>[138]</sup> Die zyklisierte Modellverbindung **95** (**MVC12C10**) konnte so in Form von gelben Kristallen in einer Ausbeute von 71 % erhalten werden. Der Nachweis der erfolgreichen Synthese erfolgt über NMR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. **MVC12C10** wies ein zu erwartendes Masse-Ladungs-Verhältnis von  $m/z$   $[M^+] = 1198,93055$  (FD-MS) auf. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Precursormodellverbindung **94** und der Leiterpolymermodellverbindung **95** sind in Abbildung 61 dargestellt.



**Abbildung 61:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Precursor-Modellverbindung **MVPCC12C10** und des Leiterpolymer-Modellverbindung **MVC12C10** in deuteriertem Chloroform bei RT.

Im direkten Vergleich dieser NMR-Spektren fallen zwei Unterschiede auf: Das Singulett-Signal der Ar-CH<sub>2</sub>-Ar-Methylen Protonen bei 3,65 ppm von **MVPCC12C10** (grün) ist in der

zyklisierten Form **MVC12C10** nicht mehr vorhanden. Außerdem sind alle aromatischen Signale im Vergleich zum Precursor etwas tieffeldverschoben. Beides sind Indizien für eine erfolgreiche Zyklisierung. Die Modellverbindung **MVC12C10** weist sieben aromatische- und sechs aliphatische Signale auf. Besonders stark tieffeldverschoben ist das Singulett Signal bei 9,02 ppm (rot) welches den Protonen des zentralen Aromaten zuzuordnen ist. Es folgen die vier aromatischen Signale für die Protonen der äußeren Aromaten, ein Dublett-Signal bei 8,40 ppm (oliv) mit Kopplungskonstante von  $J = 8,2$  Hz, ein Dublett von Dublett -Signal bei 7,61 ppm (türkis) mit Kopplungskonstante  $J = 8,1; 1,2$  Hz, ein Dublett von Triplet bei 7,52 ppm (rosa) mit Kopplungskonstante  $J = 8,3; 7,0; 1,4$  Hz und noch ein Dublett von Triplet bei 7,44 ppm (blau) mit Kopplungskonstante  $J = 8,1; 1,2$  Hz. Im aromatischen Bereich folgen abschließend zwei Quartetts bei 7,16 ppm (hellgrün) und 7,08 ppm (orange), welche den jeweils vier Protonen der aromatischen *n*-Alkylphenyl-Substituenten zuzuordnen sind und beide eine Kopplungskonstante von  $J = 8,3$  Hz aufweisen. Der aliphatische Bereich zeigt die für Alkylgruppen typischen Signale, welche den Protonen der Decyl- und Dodecyl-Seitenketten zuzuordnen sind (schwarz). Die UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren der Modellverbindungen **94** und **95** sind in Abbildung 62 abgebildet.



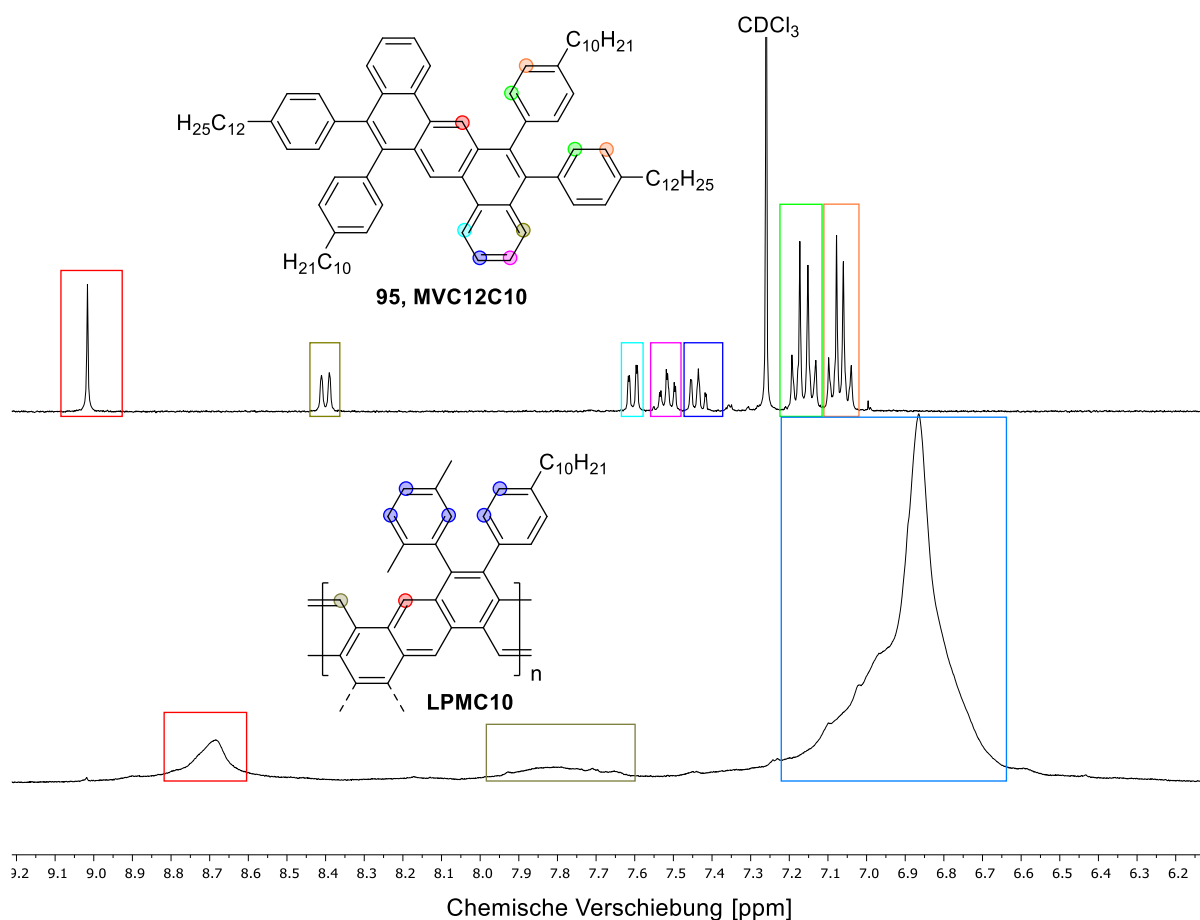
**Abbildung 62:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **MVPCC12C10** (schwarz) und **MVC12C10** (rot) in Lösung (Dichlormethan).

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum der Precursor-Modellverbindung **94** zeigt ein Absorptionsmaximum bei 300 nm. Infolge der Zyklisierung wird die Grundstruktur der Modellverbindung rigider, wodurch eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden, sowie eine scharfe, langweilige Absorptionskante für Modellverbindung **95** beobachtet wird.<sup>[112]</sup> Die Modellverbindung **95** zeigt ein

Absorptionsmaximum bei 310 nm (Schulter bei ca. 354 nm), gefolgt von der sehr intensitätsschwachen  $\alpha$ -Bande als Schulter bei ca. 405 nm. Die Emissionsspektren in Lösung (Dichlormethan) zeigt für den Precursor **94** ein breites Emissionsmaximum bei 419 nm ( $n - \pi^*$ -Übergang). Das Maximum von **MVC12C10** ist zu 410 nm leicht blauverschoben. Durch die Planarisierung des Moleküls ist eine geringere Stokes-Verschiebung von ca. 5 nm (**MVC12C10**) zu beobachten. Des Weiteren weist **MVC12C10** bei 435 sowie 462 nm vibronische Progression auf, welche für die 0-1 und 0-2 Übergänge des Moleküls stehen.<sup>[148]</sup>

### 2.3.3.3 Vergleich der Pentaphen-Modellverbindung mit Leiterpolymer LPMC10

Abbildung 63 zeigt Ausschnitte aus den aromatischen Bereichen der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Modellverbindung **MVC12C10** (**95**) sowie des entsprechenden Leiterpolymers **LPMC10**.

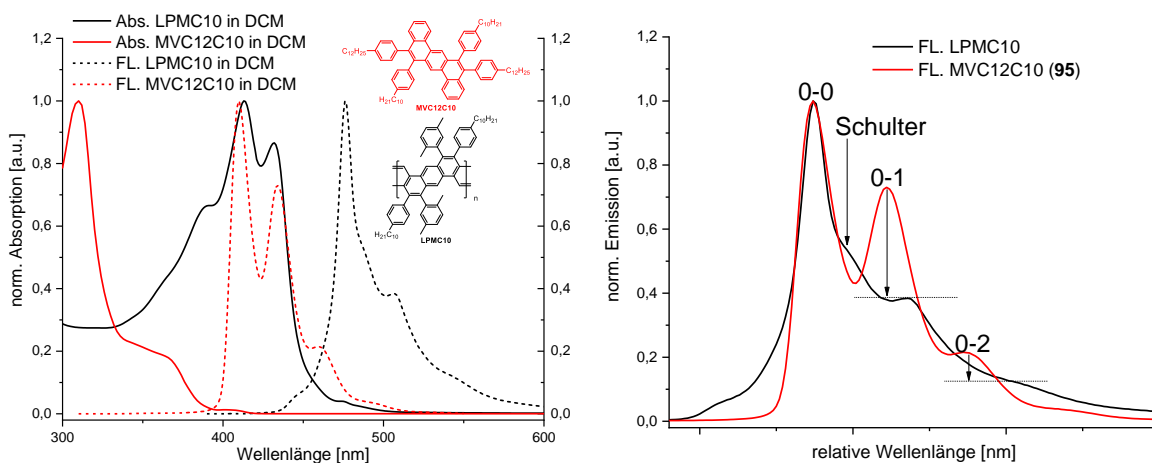


**Abbildung 63:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Modellverbindung **MVC12C10** sowie des entsprechenden Leiterpolymers **LPMC10**.

Der Vergleich dieser beiden Spektren ermöglicht eine bessere Zuordnung der Protonen-Signale des Leiterpolymers. Die aromatischen Signale der Modellverbindung sind im Vergleich zum korrespondierenden Polymer tieffeldverschoben. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

des Leiterpolymers sind drei aromatische Signale zu sehen. Die beiden stärksten tieffeldverschobenen Multipletts des Leiterpolymers bei 8,82 - 8,62 ppm (rot) sowie 7,95 - 8,60 ppm (dunkelgrün) stammen von Protonen des Polymerrückgrats und weisen eine ähnliche Tieffeldverschiebung der Signale wie **MVC12C10 (95)** bei 9,02 ppm (rot) sowie 8,40 ppm (dunkelgrün) auf. Das verbleibende Multiplett bei 7,16 - 6,69 ppm vereint alle verbleibenden aromatischen Protonen der Aryl-Seitengruppen, welche aufgrund ähnlicher Lage und Verbreiterung der Signale überlappen. Im aliphatischen Bereich können die Protonen der benzylichen Methylgruppen (Singulett bei 2,63 ppm und 1,59 ppm) und die typischen Signale der Alkylketten-Protonen (Bereich 0,87 - 2,45 ppm) des Leiterpolymers zugeordnet werden.

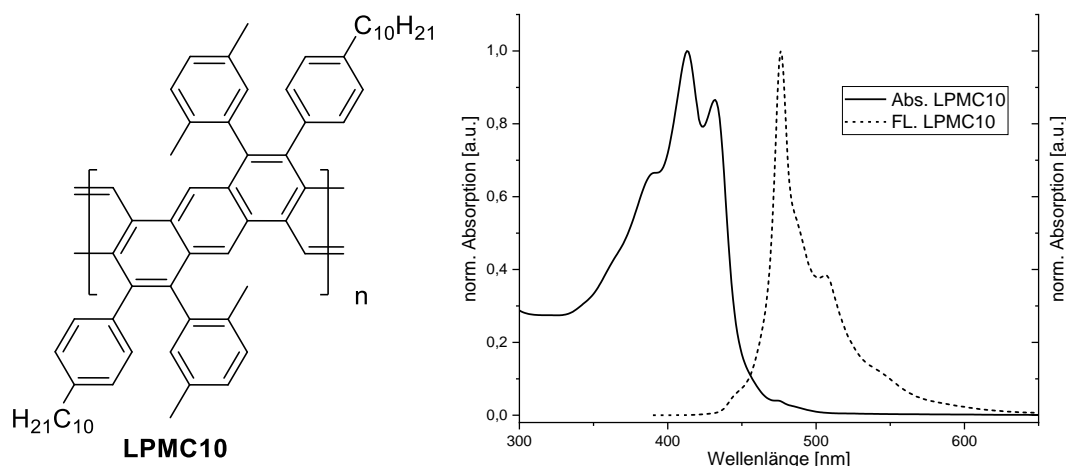
Abbildung 64 zeigt gegenübergestellt die normierten UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung (Dichlormethan) von **LPMC10** (schwarz) und **MVC12C10** (rot). Dabei fällt besonders die bathochrome Verschiebung der Absorptions- (308 nm auf 412 nm) und Emissionsmaxima (410 nm auf 477 nm) auf. Bei beiden Verbindungen ist eine sehr intensitätsschwachen  $\alpha$ -Bande als Schulter bei ca. 405 nm bzw. 474 nm zu beobachten. Abbildung 64 zeigt auf der rechten Seite die unterschiedlichen Lagen der vibronischen Seitenbanden beider Verbindungen im normierten Emissionsspektrum. Beim Leiterpolymer ist im Vergleich zur Modellverbindung die Feinstruktur der Banden unterschiedlich, so besitzt das Leiterpolymer eine Schulter im Emissionsspektrum bei ca. 489 nm, welche bei der Modellverbindung nicht zu beobachten ist. Der Abfall der Intensitäten für die vibronischen Übergänge ist auf die höhere Anzahl an Phenyl-Einheiten im zyklisierten System im Leiterpolymer zurückzuführen und wurde in ähnlicher Form von Baderschneider *et al.* [149] detailliert beschrieben.



**Abbildung 64:** Links UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **LPMC10** (schwarz) und **MVC12C10** (rot) in Lösung (Dichlormethan). Rechts unterschiedlichen Lagen der vibronischen Seitenbanden beider Verbindungen im normierten Emissionsspektrum.

## 2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Kapitels konnte ein neuartiger Syntheseweg zu Pentaphen-Leiterpolymeren erfolgreich umgesetzt werden. Hierzu wurden dibromierte und diborylierte, aromatische Monomerbausteine hergestellt und zu offenkettigen Precursorpolymeren über eine Polykondensation nach Suzuki in Ausbeuten zwischen 31-80 % umgesetzt. Durch Invertieren des Substitutionsmusters der eingesetzten Monomere konnte eine Optimierung der Polykondensation hinsichtlich Ausbeute (Steigerung bis zu +30 %) und zahlenmittlerem Molekulargewicht (bis zu 270 %) erzielt werden. Dabei wurde das beste Resultat für **PCMC10** mit einer Ausbeute von 80 % und einem zahlenmittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 11.800 g/mol erhalten. Der Ringschluss zum jeweiligen Leiterpolymer erfolgt anschließend durch eine intramolekulare Dehydratisierung (Aldolartige Kondensation) nach Chen *et al.*<sup>[138]</sup> mit Ausbeuten zwischen 10 % und 78 %. Die teilweise geringen Ausbeuten sind hier auf die verminderte Löslichkeit der entstehenden Leiterpolymere zurückzuführen. Polymere hergestellt aus Dialdehyd-Monomeren zeigten nach dem Zyklisierungs-Schritt eine zu geringe Löslichkeit, wogegen Leiterpolymere aus Bis(decylbenzyl)-Benzol-Monomeren eine gute Löslichkeit ermöglichen. Dieser Syntheseroute folgend, konnten fünf unterschiedlich substituierte Leiterpolymere hergestellt werden, welche die typischen optischen Eigenschaften konjugierter Leiterpolymere, wie geringe Stokes-Verschiebungen und vibronisch feinstrukturierte Absorptionsbanden zeigen. Die Modellverbindung sowie die Leiterpolymere zeigen im Absorptionsspektrum eine bathochrom verschobenen, sehr intensitätsschwachen Schulter mit bei ca. 405 nm bzw. 474 nm (sog. Alpha-Bande<sup>[146,147]</sup>, z.B. **LPMC10** Abbildung 65).<sup>[112]</sup>

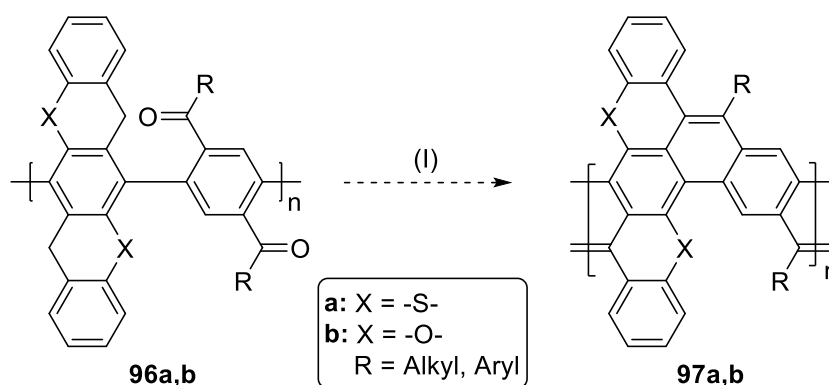


**Abbildung 65:** Optischen Eigenschaften von **LPMC10**, stellvertretend für alle hergestellten Pentaphen-Leiterpolymere.



Die Vollständigkeit der Zyklisierung konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Herstellung und Charakterisierung einer zugehörigen Modellverbindung ermöglichte eine detailliertere NMR-Analyse der hergestellten Pentaphen-Leiterpolymere.

Ausgehend von der bereits vorgestellten Syntheseroute, könnten weitere Modifikationen der Seitengruppen sowie des Polymerrückgrats vorgenommen werden. Das könnte durch Strukturelle Veränderungen der Monomerbausteine herbeigeführt werden. So besteht zum Beispiel die Möglichkeit, durch Verwendung von Dixanthen- bzw. Dithioxanthen-basierten Monomeren in das Polymer-Rückgrat die in Abbildung 66 dargestellten Leiterpolymere herzustellen.<sup>[150]</sup>



**Abbildung 66:** Modifikation des Polymer-Rückgrat der Leiterpolymere durch den Einbau strukturell modifizierter Monomere (I) *t*-BuOK, DMF, 80 °C, 16 h.

### **3 Experimenteller Teil**

#### **3.1 Allgemeine Methoden**

##### **3.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel**

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

##### **3.1.2 Trocknen von Lösungsmitteln**

Dichlormethan und Chloroform wurden vor der Verwendung über aktives Aluminiumoxid getrocknet und über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Toluol wurde kommerziell (99,85 %, Wasserfrei) erworben und unter Argon-Schutzgas eingesetzt.

##### **3.1.3 Entgasen von Wasser als Lösungsmittel**

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

##### **3.1.4 Arbeiten unter Schutzgas**

Alle Sauerstoff- und wasserempfindliche Substanzen bzw. Ansätze wurden unter Argonatmosphäre gelagert bzw. durchgeführt.

##### **3.1.5 Dünnschichtchromatographie (DC)**

Für Reaktionskontrollen auf „DC-Platten“ wurden Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV 254 des Herstellers Macherey-Nagel mit einer Schichtdicke von 0,2 mm eingesetzt. Die Detektion der Substanzen auf der „DC-Platte“ erfolgte durch eine UV-Lampe bei 254 oder 366 nm, sowie Kaliumpermanganat-Lösung als Anfärbereagenz.

##### **3.1.6 Säulenchromatographie**

Für die säulenchromatographische Aufreinigung der niedermolekularen Verbindungen wurde Kieselgel Geduran Si 60 (0,063 - 0,200 mm) der Firma VWR International GmbH, bei komplexeren Trennproblemen wurden Kieselgel 60 A (0,035 - 0,070 mm) der Firma Fischer Scientific GmbH verwendet.

#### **3.2 Geräte und Parameter**

##### **3.2.1 NMR-Spektroskopie**

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 MHz- bzw. Avance III 600 MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Für die Auswertung der aufgenommenen Spektren wird die chemische Verschiebung in ppm sowie die Kopplungskonstante  $J$  in Hz angegeben. Das  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels wird hierzu als Referenz verwendet. Bei der Bezeichnung der

Spinmultiplizitäten werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet). Die jeweiligen Lösungsmittel und Messtemperaturen sind in den Reaktionsvorschriften notiert.

### 3.2.2 Massenspektrometrie

**FD** (Felddesorption): Die FD-Massenspektren wurden an einem AccuTOF-GCX der Firma JEOL gemessen.

**APCI** (*“atmospheric-pressure chemical ionization“*): Bei der Massenspektrometrie mit Hilfe der APCI wurde ein micrOTOF der Firma Bruker Daltronik verwendet. Dabei wurde eine APCI-Quelle mit Corona-Entladungsnadel mit der *“Flowinjection-Methode“* eingesetzt.

### 3.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen der hergestellten Polymere mittels GPC wurde ein Agilent SECurity-System mit einem Brechungsindex-Detektor (G1362A) bzw. einem Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) eingesetzt. Der für die Messungen eingesetzte Säulensatz, bestehend aus 2 PSS SDV Linear S (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 µm) und einer PSS SDV Vorsäule (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 µm), wurde bei Raumtemperatur mit Tetrahydrofuran oder Chloroform als Eluenten verwendet. Für die GPC wurden Flussrate von 0,5 - 1 ml/min eingesetzt und auf Polystyrol als interner Standard kalibriert.

### 3.2.4 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem FT/IR-4200 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Specac oder einem FT-IR-4700 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Jasco aufgenommen.

### 3.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

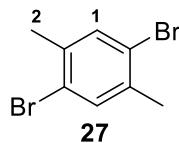
UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco in Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen. Es werden Absolute Maxima als  $\lambda_{\max.Abs}$  gekennzeichnet und Schultern in Klammer gesetzt.

### 3.2.6 Photolumineszenzspektroskopie

Photolumineszenzspektren wurden an einem FluroMax-4 Spektrofluorometer der Firma Horiba Scientific in Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen. Es werden Absolute Maxima als  $\lambda_{\max.Em.}$  gekennzeichnet und Schultern in Klammer gesetzt.

### 3.3 Synthese der *N*-Heteroacene -Monomere

#### 3.3.1 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (**27**)<sup>151</sup>



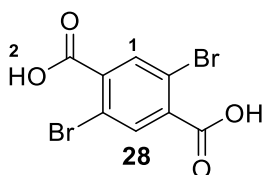
*p*-Xylol (**26**) (23,1 mL, 188 mmol, 1,0 Äq.) und Iod (0,24 g, 0,94 mmol, 0,005 Äq.) werden in DCM (100 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von einer Stunde wird Brom (20,3 mL, 396 mmol, 2,1 Äq.) unter Lichtausschluss zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird durch die Zugabe von 20%iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung (31,7 g, 565 mmol, 3,0 Äq.) die Reaktion beendet. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die kombinierte organische Phase wird zweimal mit ges., wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Methanol wird 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (**27**) (25,04 g, 95,6 mmol) in einer Ausbeute von 51 % als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,39 (s, 2H, H<sub>1</sub>); 2,33 (s, 6H, H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 137,0; 133,9; 123,3; 22,1.

MS (APCI): m/z [M]<sup>+</sup> = 261,8987 [M<sup>+</sup>] (calc.: m/z = 261,8993).

#### 3.3.2 2,5-Dibromterephthalsäure (**28**)<sup>102</sup>



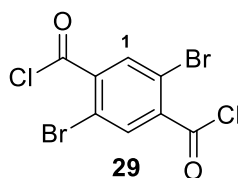
1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (**27**) (20,0 g, 76 mmol, 1,0 Äq.) wird in Pyridin (220 mL) gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Eine erwärmte Lösung von Kaliumpermanganat (53,9 g, 341 mmol, 4,5 Äq.) in Wasser (150 mL) wird über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft. Anschließend wird der Reaktionsansatz unter Rückfluss über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert und mit Wasser und Ethylacetat gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat gewaschen und anschließend mit wässriger 3 M-Salzsäurelösung sauer gestellt. Die entstehende weiße Suspension wird mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase eingeeengt. Der zurückgebliebene Feststoff wird in Wasser suspendiert und anschließend mit

Kaliumhydroxid (5,14 g, 92 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Die Lösung wird auf 90 °C erhitzt, und danach eine Lösung von Kaliumpermanganat (16,8 g, 106 mmol, 1.4 Äq.) in Wasser (220 mL) zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von Methanol (50 mL), um die Reaktion zu beenden. Die Reaktionslösung wird erneut filtriert, der Filterkuchen mit Wasser gewaschen und das Filtrat mit wässriger 3 M-Salzsäurelösung sauer gestellt. Die weiße Suspension wird mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase mit ges., wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend eingeeengt. Das Produkt, 2,5-Dibromterephthalsäure (**28**) (13,52 g, 42,0 mmol), wird als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 55 % erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ [ppm] = 13,90 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 8,01 (s, 2H, H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ [ppm] = 165,5; 137,0; 134,9; 118,7.

### 3.3.3 2,5-Dibromterephthalyldichlorid (**29**)<sup>99</sup>



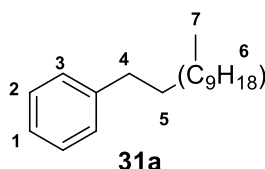
2,5-Dibromterephthalsäure (**28**) (6,5 g, 20,1 mmol, 1,0 Äq.) wird unter Schutzgas in einem 50 mL-Zweihalskolben vorgelegt, in Toluol (20 mL) suspendiert und 0,5 mL trockenes DMF als Lösemittel-Katalysator hinzugegeben. Anschließend wird der Ansatz vorsichtig mit Thionylchlorid (9,1 mL, 125 mmol, 14,8 Äq.) versetzt und nach vollendeter Zugabe für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Vollendung der Reaktion ist durch den Umsatz zu einer klaren, gelben Lösung zu erkennen. Das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid werden destillativ entfernt. Der verbliebende gelbe Feststoff wird in *n*-Heptan gelöst und filtriert. Das Produkt kristallisiert in der Kälte aus dem Filtrat und wird abgesaugt. 2,5-Dibromterephthalyldichlorid (**29**) konnte in Form gelber, kristalliner Nadeln gewonnen werden. Aufgrund der hohen Reaktivität wird das Säurechlorid nicht charakterisiert und direkt in der nachfolgenden Friedel-Crafts-Acylierung zum Diketonbaustein umgesetzt.

### 3.3.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Alkylbenzole<sup>105</sup>

Es werden NiCl<sub>2</sub>(dppp) (0,005 Äq.) und die jeweilige 1-Bromalkanspezies (1,1 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre in Diethylether (1,0 M) vorgelegt. Phenylmagnesiumbromid (1,0 Äq) wird der Reaktionslösung bei 0 °C zugetropft und die Mischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird wässrige 2 M-Salzsäurelösung hinzugegeben.

Anschließend wird die organische Phase mit Hexan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit ges., wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Durch säulenchromatographische Reinigung (Hexan) wird das Produkt als farblose Flüssigkeit isoliert.

### 3.3.4.1 Dodecylbenzol (31a)



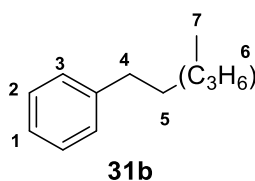
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.4 wird die Synthese ausgehend von 1-Bromdodecan (21,28 mL, 89,0 mmol) durchgeführt. Das Produkt **31a** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 83 % (18,18 g, 73,8 mmol) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,33 - 7,27 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 7,23 - 7,17 (m, 3H, H<sub>1,3</sub>), 2,63 (t, 2H, H<sub>4</sub>), 1,64 (dt, *J* = 14,8; 7 2 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 1,29 (m, 18H, H<sub>6</sub>), 0,91 (t, 3H, H<sub>7</sub>)

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,0; 128,4; 128,2; 125,5; 36,0; 31,9; 31,5; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 22,7; 14,1.

**MS** (APCI): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 246,2342 [M<sup>+</sup>] (calc.: *m/z* = 246,2348).

### 3.3.4.2 Hexylbenzol (31b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 4.3.4 wird die Synthese ausgehend von Bromhexan (12,7 mL, 91,0 mmol) durchgeführt. Das Produkt **31b** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 61 % (8,22 g, 50,7 mmol) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,30 - 7,25 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 7,20 - 7,16 (m, 3H, H<sub>1,3</sub>), 2,65 - 2,55 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 1,72 - 1,55 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 1,38 - 1,25 (m, 6H, H<sub>6</sub>), 0,90 - 0,87 (m, 3H, H<sub>7</sub>).

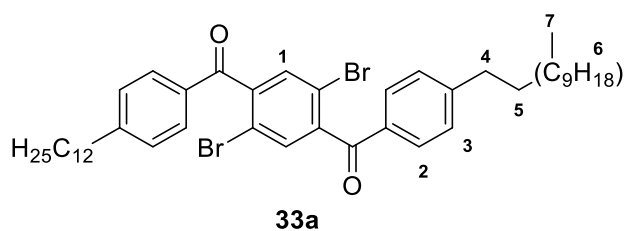
**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,0; 128,4; 128,2; 125,5; 36,0; 31,7; 31,5; 29,0; 22,6; 14,1.

**MS** (APCI): m/z [M]<sup>+</sup> = 162,1401 [M<sup>+</sup>] (calc.: m/z = 162,1403).

### 3.3.5 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Diketonmonomer<sup>99</sup>

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2,5-Dibromterephthaloyl-dichlorid (1,0 Äq.) und Aluminium(III)chlorid (2,4 Äq.) in DCM (0,6 M) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird vorsichtig die jeweilige Alkylbenzolspezies (2,3 Äq.) zugetropft und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Eis-Salzsäure-Mischung (2 M) gegeben. Die Phasen werden mit Wasser und DCM verdünnt, bevor sie getrennt werden. Die organische Phase wird mit ges., wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert.

#### 3.3.5.1 2,5-Dibrom-1,4-di(4-dodecylbenzoyl)benzol (**33a**)



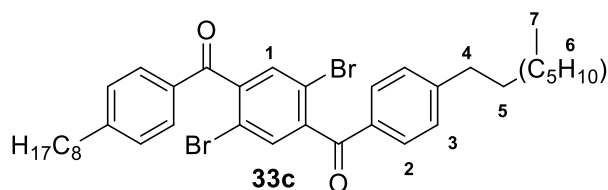
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift im Kapitel 4.3.5 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibromterephthaloyl-dichlorid (11,17 g, 31,0 mmol, 1,0 Äq.) mit Dodecylbenzol (**31a**) (20,1 mL, 70,1 mmol, 2,3 Äq.) durchgeführt. Das Produkt **33a** wird nach Umkristallisation als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 86 % (20,82 g, 26,7 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,76 (d, *J*=8,3, 4H, H<sub>2</sub>), 7,58 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,32 (d, *J*=8,3, 4H, H<sub>3</sub>), 2,70 (t, 4H, H<sub>4</sub>), 1,65 (q, *J*=7,6, 4H, H<sub>5</sub>), 1,39 - 1,19 (m, 36H, H<sub>6</sub>), 0,88 (t, *J*=7,0, 6H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 193,4; 150,6; 143,4; 133,0; 132,9; 130,5; 129,0; 118,4; 36,2; 31,9; 31,0; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,3; 22,7; 14,1.

**MS** (APCI): m/z [M]<sup>+</sup> = 779,3033 (calc.: m/z = 779,3038).

### 3.3.5.2 2,5-Dibrom-1,4-di(4-octylbenzoyl)benzol (33c)



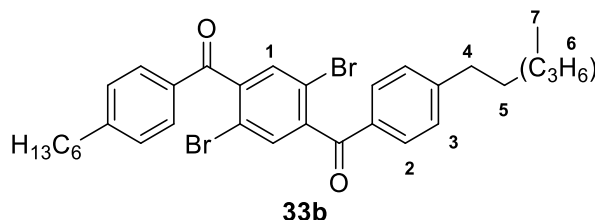
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift im Kapitel 4.3.5 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibromterephthaloyl-dichlorid (7,2 g, 19,95 mmol, 1,0 Äq.) mit Octylbenzol (10,2 mL, 45,9 mmol, 2,3 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird nach Umkristallisation als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 71 % (9,51 g, 14,22 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,76 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,58 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,32 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 2,70 (t, 4H, H<sub>4</sub>), 1,71 - 1,60 (q, *J* = 7,7, 4H, H<sub>5</sub>), 1,40 - 1,22 (m, 20H, H<sub>6</sub>), 0,89 (t, *J* = 7,0, 6H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 193,5; 150,8; 143,5; 133,2; 133,1; 130,6; 129,2; 118,6; 36,4; 32,0; 31,2; 29,6; 29,5; 29,4; 22,8; 14,2.

**MS** (FD): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 666,16703 (calc.: *m/z* = 666,17081).

### 3.3.5.3 2,5-Dibrom-1,4-di(4-hexylbenzoyl)benzol (33b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift im Kapitel 4.3.5 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibromterephthaloyl-dichlorid (7,8 g, 21,62 mmol, 1,0 Äq.) mit Hexylbenzol (**31b**) (9,37 mL, 49,7 mmol, 2,3 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird nach Umkristallisation als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 72 % (9,47 g, 15,46 mmol) erhalten.

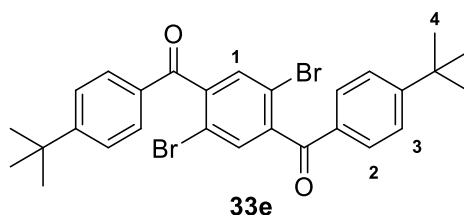
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,76 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,58 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,32 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 2,70 (t, 4H, H<sub>4</sub>), 1,72 - 1,61 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 1,46 - 1,17 (m, 18H, H<sub>6</sub>), 0,90 (t, 6H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 193,3; 150,5; 143,4; 132,9; 132,9; 130,5; 129,0; 118,4; 36,2; 31,6; 30,9; 28,9; 22,5; 14,0.

**MS** (FD): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 610,10688 (calc.: *m/z* = 610,10821).



### 3.3.5.4 2,5-Dibrom-1,4-di(4-*tert*-butylbenzoyl)benzol (33e)



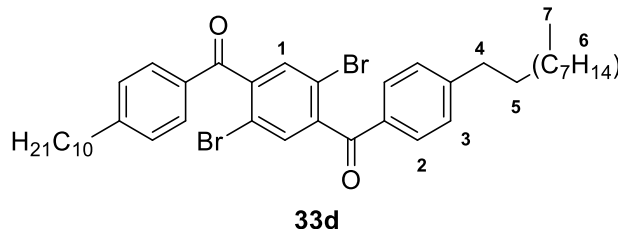
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift im Kapitel 4.3.5 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibromterephthaloyl-dichlorid (10,00 g, 31,0 mmol, 1,0 Äq.) mit *tert*-Butylbenzol (9,87 mL, 63,7 mmol, 2,3 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird nach Umkristallisation als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 85 % (13,16 g, 23,66 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,79 (d, *J*=8,5, 4H, H<sub>2</sub>), 7,58 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,53 (d, *J*=8,5, 4H, H<sub>3</sub>), 1,37 (s, 16H, H<sub>4</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 193,3; 158,5; 143,4; 132,9; 132,6; 130,3; 125,9; 35,4; 31,1.

**MS** (APCI): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 555,0622 (calc.: *m/z* = 555,0529).

### 4.3.5.3 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (33d)



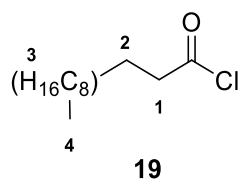
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift im Kapitel 4.3.5 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibromterephthaloyl-dichlorid (7,0 g, 19,40 mmol, 1,0 Äq.) mit Decylbenzol (11,3 mL, 44,62 mmol, 2,3 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird nach Umkristallisation als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 69 % (9,7 g, 13,39 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,76 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,58 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,32 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 2,75 - 2,65 (m, 4H, H<sub>4</sub>), 1,64 (q, *J* = 7,4 Hz, 4H, H<sub>5</sub>), 1,35 - 1,28 (m, 28H, H<sub>6</sub>), 0,93 - 0,83 (m, 6H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 193,2; 150,2; 143,7; 133,5; 133,5; 130,8; 129,4; 118,2; 36,4; 32,1; 31,5; 29,5; 29,4; 24,2; 15,1.

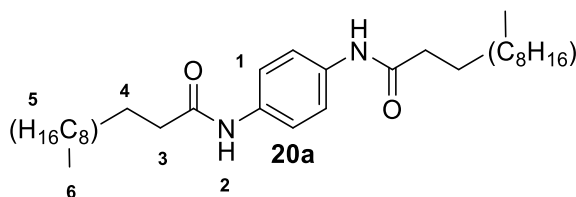
**MS** (APCI): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 725,2428 (calc.: *m/z* = 725,2391).

### 3.3.6 Dodecansäurechlorid (**19**)<sup>[99]</sup>



Dodecansäure (**34**) (15,0 g, 74,9 mmol, 1,0 Äq.) wird mit Toluol (100 mL) und DMF (0,5 mL, 0,01 Äq.) in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Anschließend wird Thionylchlorid (16,3 mL, 225 mmol, 3,0 Äq.) langsam zugetropft. Nach Zugabe wird der Reaktionsansatz refluxiert. Die Vollendung der Reaktion ist durch den Umsatz zu einer klaren gelben Lösung nach 2 h zu erkennen. Das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid werden destillativ entfernt, die verbliebende orangene Flüssigkeit ist das Dodecansäurechlorid (**19**). Aufgrund der Instabilität wird das Laurinsäurechlorid (**19**) nicht charakterisiert, sondern direkt in der nachfolgenden Reaktion zu den korrespondierenden Didodecanamid umgesetzt.

### 3.3.7 *N,N'*-Dilauroyl-1,4-phenyldiamin (**20a**)<sup>[107]</sup>



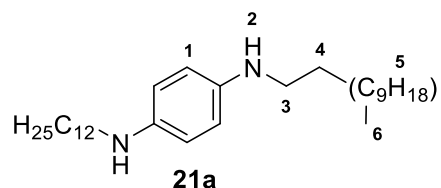
*p*-Phenyldiamin **17a** (3,46 g, 32,0 mmol, 1,0 Äq.) wird in DCM (160 mL) suspendiert und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Triethylamin (9,37 mL, 67,2 mmol, 2,1 Äq.) wird mit Hilfe einer Spritze injiziert, danach wird das zuvor hergestellte Laurinsäurechlorid (**19**) (15,9 mL, 67,2 mmol, 2,1 Äq.) tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe des Säurechlorids fällt das Produkt aus der Reaktionslösung aus. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird durch Filtration isoliert, anschließend mit Ethylacetat, Wasser und Aceton gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt *N,N'*-Dilauroyl-1,4-phenyldiamin (**20a**) wird als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 98 % (14,87 g, 31,5 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*8, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,47 (s, 2H, H<sub>2</sub>), 7,45 (s, 4H, H<sub>1</sub>), 2,25 - 2,19 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 1,66 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 1,43 - 1,24 (m, 32H, H<sub>5</sub>), 0,94 - 0,84 (m, 6H, H<sub>6</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (101 MHz, THF-*d*8, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 171,1; 136,3; 120,4; 37,9; 33,0; 30,7; 30,7; 30,6; 30,5; 30,5; 30,4; 26,6; 23,6; 14,4.

**MS** (FD):  $m/z$   $[M]^+$  = 472,40599 (calc.:  $m/z$  = 472,40288).

### 3.3.8 *N,N'*-Bis(dodecyl)-1,4-phenyldiamin (**21a**)<sup>[108]</sup>



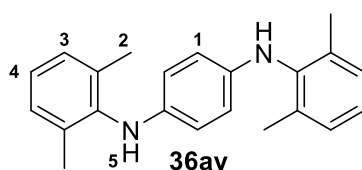
Lithiumaluminiumhydrid (4,75 g, 125,0 mmol, 6,0 Äq.) wird in einem ausgeheizten Zweihalskolben vorgelegt und mit THF (150 mL) unter Rühren suspendiert. Anschließend wird eine Suspension aus *N,N'*-Dilauroyl-1,4-phenyldiamin (**20a**) (9,78 g, 20,88 mmol, 1,0 Äq.) in THF (150 mL) bei -78 °C langsam zu der Lithiumaluminiumhydrid-Suspension zuge tropft. Anschließend wird der Ansatz unter Rückfluss über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird Wasser zum Abreagieren des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids bei 0°C vorsichtig zugegeben und der Ansatz für eine weitere Stunde gerührt. Durch Filtration werden Lithiumsalze und nicht umgesetztes Edukt vom Rohprodukt getrennt, indem der Filterkuchen mehrmals mit THF gewaschen wird. Das Filtrat wird mit Chloroform extrahiert, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und Lösemittelrückstände im Hochvakuum (HV) entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 4:1 +0,5 %TEA). Die vereinten organischen Phasen werden eingengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt *N,N'*-Bis(dodecyl)-1,4-phenyldiamin (**21a**) wird als hellbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 50 % (4,6 g, 10,34 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 6,41 (s, 4H, H<sub>1</sub>), 3,63 (s, 2H, H<sub>2</sub>), 2,99 (t,  $J$  = 7,0 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 1,62 - 1,49 (m, 4H, H<sub>4</sub>), 1,43 - 1,21 (m, 36H, H<sub>5</sub>), 0,94 - 0,83 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 6H, H<sub>6</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (101 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 142,3; 115,2; 46,3; 33,0; 31,1; 30,7; 30,4; 28,4; 23,6; 14,4.

**MS** (FD):  $m/z$   $[M]^+$  = 444,46402 (calc.:  $m/z$  = 444,44435).

### 3.3.9 *N',N''*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-phenyldiamin (**36ay**)<sup>[109]</sup>



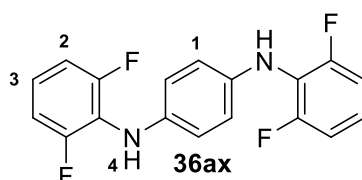
In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden 1,4-Dibrombenzol (**25a**) (2,0 g, 8,5 mmol 1,0 Äq), Natrium-*tert*-butanolat (3,26 g, 33,9 mmol, 4,0 Äq.), Tri-*tert*-butylphosphin (0,3 mL, 1,2 mmol, 0,15 Äq.) und Palladium(II)acetat (95 mg, 0,42 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (50 mL) vorgelegt. Anschließend wird 2,6-Dimethylanilin (2,2 mL, 17,8 mmol, 2,1 Äq.) tropfenweise hinzugegeben und dann für 17 h unter Lichtausschluss bei 115 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf Raumtemperatur gekühlt und mit Dichlormethan extrahiert und danach zweimal mit Wasser und einmal mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 12:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als rötlicher Feststoff in einer Ausbeute von 34 % (0,92 g, 2,9 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,05 - 6,94 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 6,89 (dd, *J* = 8,3, 6,7 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 6,32 (s, 4H, H<sub>1</sub>), 5,74 (s, 2H, H<sub>5</sub>), 2,15 (s, 12H, H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (101 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = 129,2; 128,8; 128,7; 125,2; 124,7; 116,3; 18,7

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 317,1012 (calc.: *m/z* = 317,2018).

### 3.3.10 *N'*,*N'*-Bis(2,6-difluorphenyl)-1,4-phenyldiamin (**36ax**)<sup>[109]</sup>



In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden 1,4-Dibrombenzol (**25a**) (2,0 g, 8,5 mmol 1,0 Äq), Natrium-*tert*-butanolat (3,26 g, 33,9 mmol, 4,0 Äq.), Tri-*tert*-butylphosphin (0,3 mL, 1,2 mmol, 0,15 Äq.) und Palladium(II)acetat (96 mg, 0,43 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (50 mL) vorgelegt. Anschließend wird 2,6-Difluoranilin (1,92 mL, 17,8 mmol, 2,1 Äq.) tropfenweise hinzugegeben und dann für 17 h unter Lichtausschluss bei 115 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz bei Raumtemperatur mit Dichlormethan extrahiert, sowie zweimal mit Wasser bzw. einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 9:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im

Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als roter kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 65 % (1,84 g, 5,5 mmol) erhalten.

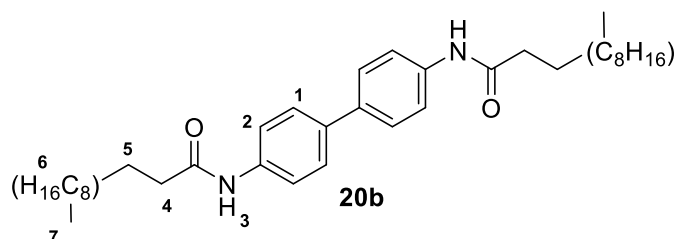
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,94 - 6,86 (m, 6H, H<sub>2,3</sub>), 6,68 (s, 4H, H<sub>1</sub>), 6,53 (s, 2H, H<sub>4</sub>),

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = 158,9; 156,5; 139,2; 122,4; 118,4; 112,4.

**<sup>19</sup>F-NMR** (379 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = -120,51 - -120,47 (m, 4F).

**MS** (APCI): m/z [M+H]<sup>+</sup> = 333,1009 (calc.: m/z = 333,1015).

### 3.3.11 *N,N'*-Dicaproyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (**20b**)<sup>[107]</sup>



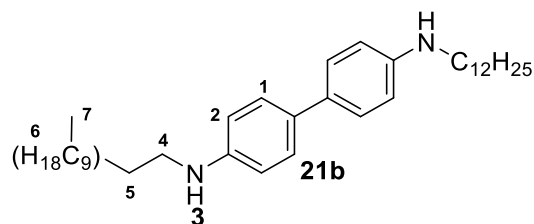
Benzidin (**17b**) (3,21 g, 17,41 mmol, 1,00 Äq.) wird in DCM (90 mL) suspendiert und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Triethylamin (5,10 mL, 36,6 mmol, 2,1 Äq.) wird mit Hilfe einer Spritze injiziert, danach wird das zuvor hergestellte Laurinsäurechlorid (**19**) (8,68 mL, 36,6 mmol, 2,1 Äq.) tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe des Säurechlorids fällt das Rohprodukt aus der Reaktionslösung aus. Die Reaktion wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird durch Filtration des Reaktionsansatzes isoliert. Der Filterkuchen wird anschließend mit Ethylacetat, Wasser und Aceton gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt *N,N'*-Dicaproyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (**20b**) wird als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 99 % (9,5 g, 17,31 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,68 (s, 2H, H<sub>3</sub>), 7,63 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,45 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, H<sub>1</sub>), 2,99 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 2,29 - 2,27 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 1,42 - 1,27 (m, 32H, H<sub>6</sub>), 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = 171,4; 140,0; 136,6; 127,5; 120,5; 46,4; 38,0; 33,0; 30,7; 30,6; 30,5; 30,4; 26,5; 23,6; 14,4; 8,9.

**MS** (FD): m/z [M]<sup>+</sup> = 548,43417 (calc.: m/z = 548,43418).

### 3.3.12 *N,N'*-Didodecyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (**21b**)<sup>[108]</sup>



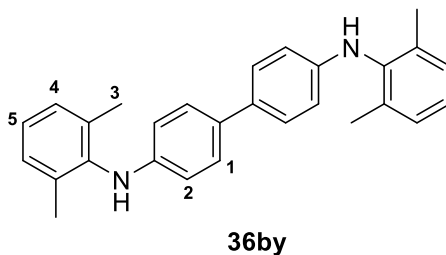
Lithiumaluminiumhydrid (4,15 g, 109,0 mmol) wird in einem ausgeheizten Zweihalskolben vorgelegt und mit THF (150 mL) unter Rühren suspendiert. Anschließend wird eine Suspension von *N,N'*-Dicaproyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (**20b**) (10,0 g, 18,22 mmol) in THF (150 mL) bei -78°C langsam zu der Lithiumaluminiumhydrid-Suspension zugetropft. Anschließend wird der Ansatz unter Rückfluss über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird Wasser zum Abreagieren des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids bei 0°C vorsichtig zugegeben und der Ansatz für eine weitere Stunde gerührt. Durch Filtration werden Lithiumsalze und nicht umgesetztes Edukt vom Rohprodukt getrennt, indem der Filterkuchen mehrmals mit THF gewaschen wird. Das Filtrat wird mit Chloroform extrahiert, und mit Wasser bzw. wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und Lösemittelrückstände im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 9:1 +0,5 %TEA). Die vereinten, organischen Phasen werden eingengt und das Produkt an der Hochvakuumlinie getrocknet. Das Produkt **21b** wird als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 39 % (3,67 g, 7,05 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,23 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, H<sub>1</sub>), 6,55 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 4,36 (s, 2H, H<sub>3</sub>), 3,09 (t, *J* = 7,0 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 1,62 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H, H<sub>5</sub>), 1,52 - 1,22 (m, 36H, H<sub>6</sub>), 0,96 - 0,79 (t, 6H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (101 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 300 K): δ [ppm] = 148,7; 131,3; 127,5; 113,7; 45,0; 33,0; 30,8; 30,7; 30,6; 30,4; 28,3; 23,6; 14,4.

**MS** (FD): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 520,48487 (calc.: *m/z* = 520,47565).

### 3.3.13 *N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (**36by**)<sup>[109]</sup>



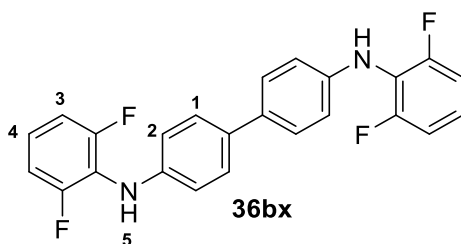
In einem ausgeheizten Zweihalskolben wird 4,4'-Dibrombiphenyl (**25b**) (1,5 g, 4,8 mmol, 1,0 Äq), Natrium-*tert*-butanolat (1,85 g, 19,2 mmol, 4,0 Äq.), Tri-*tert*-butylphosphin (0,18 mL, 0,72 mmol, 0,15 Äq.) und Palladium(II)acetat (55 mg, 0,24 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (50 mL) vorgelegt. Anschließend wird 2,6-Dimethylanilin (1,3 mL, 10,6 mmol, 2,2 Äq.) tropfenweise hinzugegeben und dann für 17 h unter Lichtausschluss bei 115 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz bei Raumtemperatur mit Dichlormethan extrahiert, sowie zweimal mit Wasser und einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 9:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **36by** wird als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 53 % (1,00 g, 2,6 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,68 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 8,8 Hz, 4H, H<sub>1</sub>), 7,44 (*t*, <sup>3</sup>*J* = 7,7 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 7,36 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 8,8 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,30 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 7,7 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 2,38 (*s*, 12H, H<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 141,6; 134,4; 132,7; 131,4; 131,0; 130,5; 129,7; 122,5; 17,2.

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 393,2325 (calc.: *m/z* = 393,2331).

### 3.3.14 *N,N'*-Bis(2,6-difluorophenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (**36bx**)<sup>[109]</sup>



In einem ausgeheizten Zweihalskolben wird 4,4'-Dibrombiphenyl (**25b**) (1,0 g, 3,2 mmol, 1,0 Äq), Natrium-*tert*-butanolat (1,23 g, 12,8 mmol, 4,0 Äq.), Tri-*tert*-butylphosphin (0,12 mL, 0,48 mmol, 0,15 Äq.) und Palladium(II)acetat (36 mg, 0,16 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (50 mL) vorgelegt. Anschließend wird 2,6-Difluoranilin (0,76 mL, 7,1 mmol, 2,2 Äq.) tropfenweise hinzugegeben und dann für 17 h unter Lichtausschluss bei 115 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf Raumtemperatur gekühlt, mit Dichlormethan extrahiert, sowie zweimal mit Wasser bzw. einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das

Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 4:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **36bx** wird als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 46 % (0,6 g, 1,27 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, 7:1 CDCl<sub>3</sub> : CF<sub>3</sub>COOD, 300 K): δ [ppm] = 7,45 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H<sub>1</sub>), 7,07 - 7,01 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 6,98 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 6,87 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 5,45 (s, 2H, H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C(H)-NMR** (151 MHz, 7:1 CDCl<sub>3</sub> : CF<sub>3</sub>COOD, 300 K): δ [ppm] = 143,8; 126,7; 119,7; 116,8; 115,2; 114,0; 112,6; 111,1.

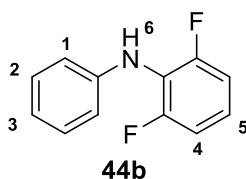
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K): δ [ppm] = -76,0 (s, 4F).

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 409.1322 (calc.: *m/z* = 409.1328).

### 3.4 Synthese der *N*-Heteroace-Modellverbindungen

#### 3.4.1 Modellverbindung mit 2,6-Difluorphenyl-Substituenten<sup>[109]</sup>

##### 3.4.1.1 2,6-Difluordiphenylamin(44b)



In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden Iodbenzol (**39**) (0,61 mL, 5,5 mmol, 1,0 Äq.), Natrium-*tert*-butanolat (1,6 g, 16,0 mmol, 3,0 Äq.) und Palladium(II)acetat (61 mg, 0,27 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (98,0 mL) gelöst. Anschließend werden Tri-*tert*-butylphosphin (0,2 mL, 0,82 mmol, 0,15 Äq.) und 2,6-Difluoranilin (**35x**) (0,65 mL, 6,0 mmol, 1,1 Äq.) injiziert und für 16 h bei 120 °C gerührt. Für die Aufarbeitung wird der Ansatz bei Raumtemperatur mit Dichlormethan extrahiert, sowie zweimal mit Wasser bzw. einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt (**44b**) wird als orangenes Öl in einer Ausbeute von 58 % (0,65 g, 3,2 mmol) erhalten.



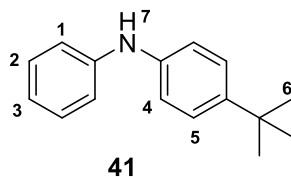
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,32 - 7,24 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 7,06 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 7,02 - 6,98 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 6,96 (tt, *J* = 7,4; 1,1 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 6,85 (t, *J* = 7,4; 1,1 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 5,50 (s, 1H, H<sub>6</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 155,9 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 5,9 Hz); 143,7; 129,0; 123,1 (t, *J*<sub>C-F</sub> = 9,5 Hz); 120,6; 115,8; 111,9 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 4,6 Hz), 111,8 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 4,8 Hz).

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = -120,44 (t, *J* = 6,9 Hz).

**MS** (FD): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 205,06790 (calc.: *m/z* = 205,07031).

#### 3.4.1.2 4-*tert*-Butyldiphenylamin (**41**)



In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden Iodbenzol (**39**) (0,55 mL, 4,9 mmol, 1,0 Äq.), Natrium-*tert*-butanolat (1,41 g, 14,7 mmol, 3,0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (238 mg, 0,26 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (100,0 mL) gelöst. Anschließend wird 4-*tert*-Butylanilin (**40**) (0,78 mL, 4,9 mmol, 1,0 Äq.) injiziert und für 16 h bei 120 °C gerührt. Für die Aufarbeitung wird der Ansatz bei Raumtemperatur mit Dichlormethan extrahiert, sowie zweimal mit Wasser bzw. einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt (**41**) wird als orange-braune Kristalle in einer Ausbeute von 78 % (0,86 g, 4,9 mmol) erhalten.

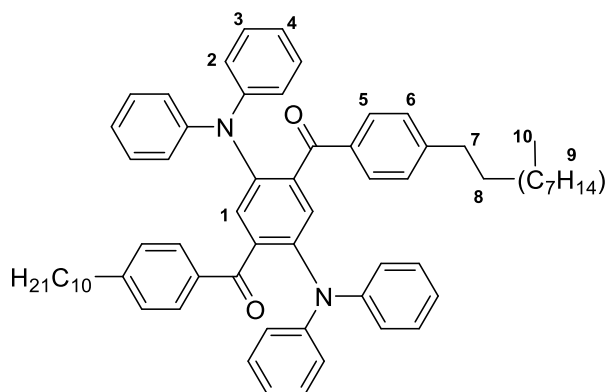
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,44 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 7,38 (dd, *J* = 8,6, 7,4 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7,19 - 7,14 (m, 4H, H<sub>1,4</sub>), 7,03 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 5,70 (s, 1H, H<sub>7</sub>), 1,48 (s, 9H, H<sub>6</sub>),

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 144,3; 143,9; 140,5; 129,4; 126,2; 120,5; 118,3; 117,3; 34,3; 31,6.

**MS** (APCI): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 226,1589 (calc.: *m/z* = 226,1590).

### 3.4.2 Modellverbindung-Precursor<sup>[109]</sup>

#### 3.4.2.1 MVPCH



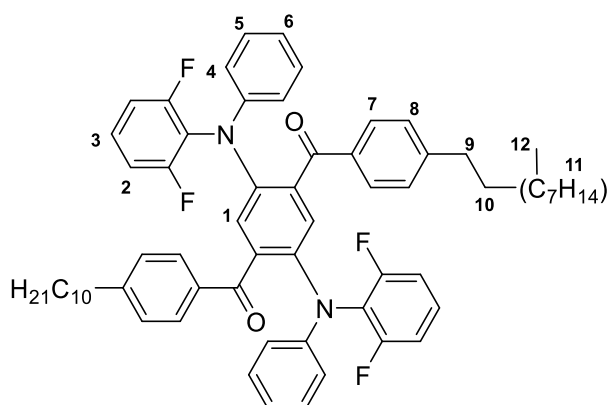
In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden Diphenylamin (0,51 g, 3,04 mmol, 2,2 Äq.), 2,5-Dibrom-1,4-bis(4-decylbenzoyl)benzol (1,0 g, 1,38 mmol, 1,0 Äq.), Natrium-*tert*-butanolat (0,40 g, 4,14 mmol, 3,0 Äq.) und Palladium(II)acetat (0,015 g, 0,07 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (15,0 mL) gelöst. Anschließend wird Tri-*tert*-butylphosphin (0,05 mL, 0,21 mmol, 0,15 Äq.) hinzugefügt und für 16 h bei 120 °C gerührt. Für die Aufarbeitung wird der Ansatz bei Raumtemperatur mit Dichlormethan extrahiert, sowie zweimal mit Wasser bzw. einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 9:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend mit heißem Methanol gewaschen. Das Produkt wird in Form von gelben Kristallen in einer Ausbeute von 32 % (0,4 g, 0,44 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,45 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H<sub>5</sub>), 7,25 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,10 - 7,04 (m, 12H, H<sub>6,3</sub>), 6,91 - 6,85 (m, 8H, H<sub>2</sub>), 6,83 (dt, *J* = 7,2, 1,2 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 2,58 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H, H<sub>7</sub>), 1,55 (q, *J* = 15,0, 7,7 Hz, 4H, H<sub>8</sub>), 1,32 - 1,22 (m, 28H, H<sub>9</sub>), 0,90 - 0,85 (m, 6H, H<sub>10</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 194,6; 148,9; 147,6; 142,0; 138,7; 134,5; 130,0; 129,2; 128,1; 124,0; 123,0; 118,3; 77,2; 36,2; 32,1; 31,1; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,3; 22,8; 14,2.

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> 901,5708 (calc.: *m/z* = 901,5667).

### 3.4.2.2 MVPCF



In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden 2,6-Difluordiphenylamin (**44b**) (0,62 g, 3,04 mmol, 2,2 Äq.), 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**33d**) (1,0 g, 1,38 mmol, 1,0 Äq.), Natrium-*tert*-butanolat (0,40 g, 4,14 mmol, 3,0 Äq.) und Palladium(II)acetat (0,015 g, 0,07 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (15,0 mL) gelöst. Anschließend wird Tri-*tert*-butylphosphin (0,05 mL, 0,21 mmol, 0,15 Äq.) hinzugefügt und für 16 h bei 120 °C gerührt. Für die Aufarbeitung wird der Ansatz bei Raumtemperatur mit Dichlormethan extrahiert, sowie zweimal mit Wasser bzw. einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 9:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend mit heißem Methanol gewaschen. Das Produkt wird als gelbgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 39 % (0,52 g, 0,53 mmol) erhalten.

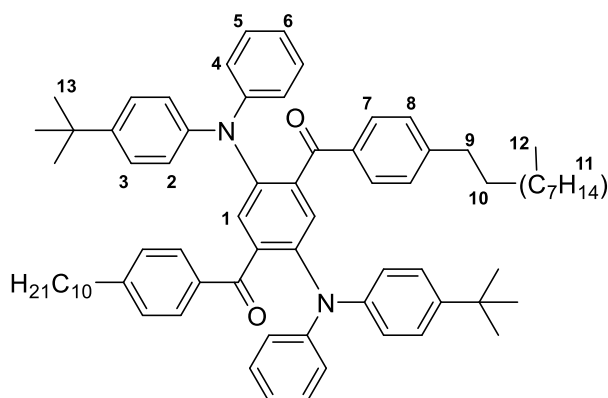
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,52 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>7</sub>), 7,19 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,15 - 7,10 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 7,12 - 7,07 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 6,92 - 6,88 (m, 8H, H<sub>4,8</sub>), 6,88 - 6,80 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 6,64 (t, *J* = 8,4 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 2,59 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H, H<sub>9</sub>), 1,56 (d, *J* = 12,6 Hz, 4H, H<sub>10</sub>), 1,36 - 1,19 (m, 28H, H<sub>11</sub>), 1,02 - 0,78 (m, 6H, H<sub>12</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 194,3; 149,2; 146,7; 140,4; 136,1; 133,9; 129,9; 129,2; 128,3; 126,3; 126,2; 122,9; 122,8; 120,9; 112,6; 112,4; 36,2; 32,1; 31,2; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,3; 22,8; 14,3.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = -115,7.

**MS** (FD): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 972,52420 (calc.: *m/z* = 972,52169).

### 3.4.2.3 MVPCtBu



In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden 4-*tert*-Butyldiphenylamin (**41**) (0,50 g, 2,22 mmol, 2,2 Äq.), 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**33d**) (0,73 g, 1,01 mmol, 1,0 Äq.), Natrium-*tert*-butanolat (0,29 g, 3,03 mmol, 3,0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,058 g, 0,05 mmol, 0,05 Äq.) in Toluol (15,0 mL) gelöst. Anschließend wird Tri-*tert*-butylphosphin (0,05 mL, 0,21 mmol, 0,15 Äq.) hinzugefügt und für 16 h bei 120 °C gerührt. Für die Aufarbeitung wird der Ansatz bei Raumtemperatur mit Dichlormethan extrahiert, sowie zweimal mit Wasser bzw. einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 9:1). Die vereinten organischen Phasen werden eingeeengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend mit heißem Methanol gewaschen. Das Produkt wird als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 10 % (0,10 g, 0,10 mmol) erhalten.

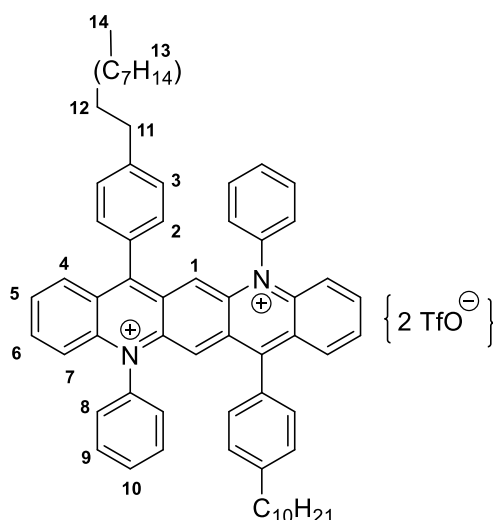
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,43 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H<sub>7</sub>), 7,24 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,11 - 7,07 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 7,05 (dd, *J* = 8,7; 2,2 Hz, 8H, H<sub>3,8</sub>), 6,90 (d, *J* = 7,6 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 6,83 (dt, *J* = 7,6, 1,3 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 6,81 (d, *J* = 8,7, 4H, H<sub>2</sub>), 2,60 - 2,54 (m, 4H, H<sub>9</sub>), 1,55 (m, 4H, H<sub>10</sub>), 1,33 - 1,21 (m, 28H, H<sub>11</sub>), 1,18 (s, 18H, H<sub>13</sub>), 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H<sub>12</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 184,0; 148,8; 145,9; 144,7; 138,1; 134,2; 130,0; 129,1; 128,8; 128,0; 126,0; 123,8; 123,2; 122,4; 101,8; 97,2; 36,1; 34,3; 32,0; 31,4; 31,2; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 22,8; 14,3.

**MS** (APCI): *m/z* [M]<sup>+</sup> = 1013,6922 (calc.: *m/z* = 1013,6919).

### 3.4.3 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Modellverbindungen des Azapentacen-Stufenleiterpolymers<sup>[110]</sup>

#### 3.4.3.1 MVLPH



**MVPCH** (0,11 g, 0,12 mmol, 1,0 Äq.) wird in einem Mikrowellengefäß in Toluol (3,0 mL) gelöst. Anschließend wird Trifluormethansulfonsäure (0,06 mL, 1,17 mmol, 10,0 Äq.) injiziert, wodurch die Reaktionslösung nach kurzer Zeit dunkelgrün wird. Der Ansatz wird bei 50 °C für 3 h gerührt. Danach wird mit Dichlormethan extrahiert, auf Kieselgel gezogen und die Substanz mit Dichlormethan (1 L) herausgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt wird in einer Ausbeute von 99 % (0,10 g, 0,12 mmol) als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TFA-d<sub>1</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,46 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 8,25 (t, *J* = 10,3 Hz, 4H H<sub>6,10</sub>), 7,81 (m, 8H H<sub>5,7</sub>), 7,64 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 7,59 - 7,52 (m, 4H, H<sub>2,3</sub>), 7,44 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 7,38 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H<sub>8</sub>), 2,82 (t, 4H, H<sub>11</sub>), 1,80 (dt, *J* = 15,8, 7,4 Hz, 4H, H<sub>12</sub>), 1,59 - 1,23 (m, 28H, H<sub>13</sub>), 0,93 (t, 6H, H<sub>14</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TFA-d<sub>1</sub>, 300 K): δ [ppm] = 166,3; 146,6; 145,8; 141,6; 137,1; 131,5; 131,4; 131,3; 131,2; 129,7; 129,5; 128,8; 128,6; 127,9; 127,2; 124,3; 119,8; 77,2; 36,2; 32,1; 31,9; 29,9; 29,9; 29,8; 29,8; 29,6; 22,9; 14,3.

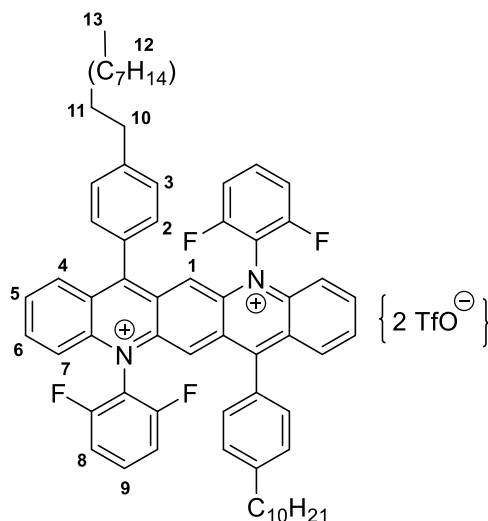
**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = -76,16.

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 866,5525 (calc.: *m/z* = 866,5534).

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 429, 580, 625, 683.

**PL** λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 420 nm) = 705.

### 3.4.3.2 MVLPF



**MVPCF** (0,21 g, 0,22 mmol, 1,0 Äq.) wird in einem Mikrowellengefäß in Toluol (10,0 mL) gelöst. Anschließend wird Trifluormethansulfonsäure (0,19 mL, 2,16 mmol, 10,0 Äq.) injiziert, wodurch die Reaktionslösung nach kurzer Zeit dunkelgrün wird. Der Ansatz wird bei 50 °C für 3 h gerührt. Danach wird mit Dichlormethan extrahiert, auf Kieselgel gezogen und die Substanz mit Dichlormethan (1 L) herausgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt wird in einer Ausbeute von 99 % (0,20 g, 0,22 mmol) als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,48 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 8,39 (d, *J* = 5,8 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 8,34 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7,89 (t, *J* = 8,9, 6,6 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 7,81 (dddd, *J* = 15,1, 9,2, 6,5, 3,0 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 7,71 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 7,55 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,49 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 7,41 (dd, *J* = 8,7, 7,2 Hz, 3H, H<sub>8</sub>), 2,81 (dd, *J* = 9,2, 6,6 Hz, 4H, H<sub>10</sub>), 1,75 (m, 4H, H<sub>11</sub>), 1,58 - 1,17 (m, 28H, H<sub>12</sub>), 1,00 - 0,81 (t, 8H, H<sub>13</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 148,4; 146,1; 145,3; 131,4; 129,6; 129,4; 127,8; 123,1; 120,4; 117,3; 114,1; 36,2; 32,1; 31,8; 29,8; 29,7; 29,5; 22,8; 14,2.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = -78,64; -115,22.

**MS** (FD): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 938,52272 (calc.: *m/z* = 938,52859).

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 430, 580, 631, 680.

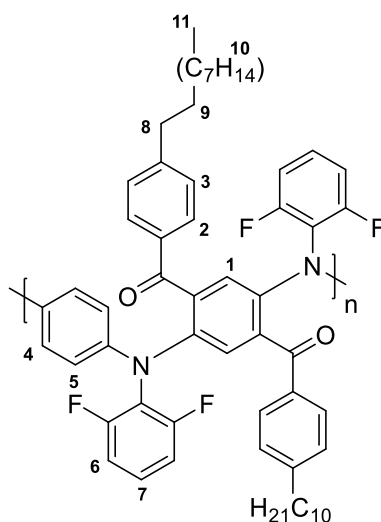
**PL** λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 420 nm) = 708.

### 3.5 Synthese der *N*-Heteroacen-Polymere

#### 3.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese der Precursor-Polymere<sup>[109]</sup>

In einem ausgeheizten Mikrowellengefäß wird eine Mischung des jeweiligen dibromierten Diketon-Monomers (1,0 Äq.), des Diamin-Monomers (1,0 Äq.), Natrium-*tert*-butanolat (3,0 Äq) und Palladium(II)acetat (0,15 Äq.) unter Schutzgas vorgelegt. Anschließend werden trockenes Toluol (0,1 M) und Tri-*tert*-butylphosphin (0,45 Äq.) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 3 Tage bei 115 °C unter Lichtausschluss gerührt. Für die Aufarbeitung wird der Ansatz bei Raumtemperatur mit Chloroform verdünnt, sowie zweimal mit Wasser bzw. einmal mit wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das Polymer wird in wenig Chloroform aufgenommen, in kaltes Methanol gefällt und durch Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Als Lösungsmittel werden nacheinander Methanol, Aceton, Ethylacetat sowie Chloroform verwendet. Die Aceton-, Ethylacetat- und die Chloroform-Fraktion werden erneut in kaltes Methanol gefällt.

##### 3.5.1.1 Precursorpolymer PC1F



**PC1F** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.5.1 aus 2,5-Dibrom-1,4-di(4-dodecylbenzoyl)benzol (0,55 g, 0,75 mmol) und *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>-Bis(2,6-difluorphenyl)-1,4-phenyldiamin (0,25 g, 0,75 mmol) hergestellt. Das Polymer wird als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 30 % (Chloroform-Fraktion: 0,22 g, 0,23 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>PC1F</b>	Aceton	3900	4900	1,26	4	28 %
	Ethylacetat	6300	7900	1,25	7	2 %
	Chloroform	12400	16300	1,33	13	30 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,34 (d,  $J = 7,7$  Hz, 4H,  $\text{H}_2$ ), 6,95 (d,  $J = 8,1$  Hz, 4H,  $\text{H}_3$ ), 6,91 (d,  $J = 2,1$  Hz, 2H,  $\text{H}_1$ ), 6,80 - 6,76 (m, 2H,  $\text{H}_7$ ), 6,55 (m, 4H,  $\text{H}_6$ ), 6,49 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{4,5}$ ), 2,50 (t,  $J = 8,0$  Hz, 4H,  $\text{H}_8$ ), 1,53 - 1,50 (m, 4H,  $\text{H}_9$ ), 1,26 - 1,20 (m, 28H,  $\text{H}_{10}$ ), 0,84 (t,  $J = 6,7$  Hz, 6H,  $\text{H}_{11}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 194,3; 160,9; 158,4; 158,38; 149,0; 142,3; 140,1; 135,8; 134,4; 129,9; 128,3; 126,2; 125,6; 123,4; 123,3; 123,1; 122,3; 112,7; 112,5; 36,2; 32,2; 31,1; 29,9; 29,9; 29,7; 29,5; 29,5; 22,9; 14,3.

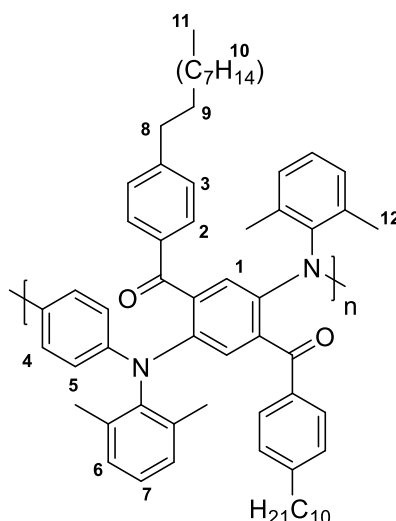
**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = -115,03.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3032; 2921; 2850; 1658.

**UV/Vis** (THF)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 266, 324, (415).

**PL** (THF)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}} = 300$  nm) = 360.

### 3.5.1.2 Precursorpolymer PC1Me



**PC1Me** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.5.1 aus 2,5-Dibrom-1,4-di(4-dodecylbenzoyl)benzol (0,57 g, 0,79 mmol) und  $N^1,N^4$ -Bis(2,6-dimethylphenyl)phenyl-1,4-diamin (0,25 g, 0,79 mmol) hergestellt. Das Polymer wird als roter Feststoff in einer Ausbeute von 42 % (Aceton-Fraktion: 0,31 g, 0,332 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$P_n$	Ausbeute
<b>PC1Me</b>	Aceton	2290	3220	1,41	2	42 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,61 (m, 2H,  $\text{H}_7$ ), 7,39 - 7,24 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ), 7,09 - 6,86 (m, 8H,  $\text{H}_{2,6}$ ), 6,73 - 6,70 (m, 4H,  $\text{H}_{4,5}$ ), 2,69 - 2,43 (m, 12H,  $\text{H}_{12}$ ), 1,93 - 1,72 (m, 4H,  $\text{H}_8$ ), 1,63 - 1,45 (m, 4H,  $\text{H}_9$ ), 1,30 - 1,26 (m, 28H,  $\text{H}_{10}$ ), 0,86 (t,  $J = 7,5$  Hz, 6H,  $\text{H}_{11}$ ).



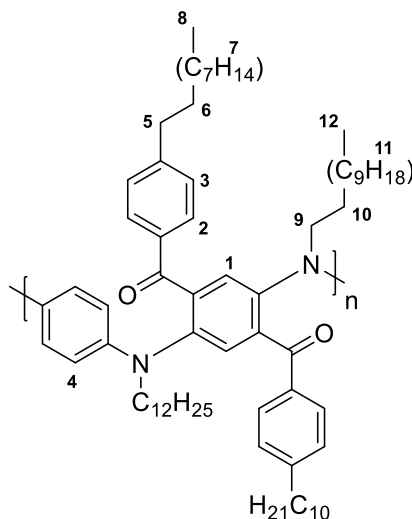
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 148,6; 137,9; 130,5; 130,2; 129,9; 129,5; 128,9; 128,8; 128,0; 120,7; 32,2; 29,9; 29,7; 29,5; 22,9; 14,3.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2917; 2846; 1661; 1223.

UV/Vis (THF)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 262, 337, (420).

PL (THF)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 330 nm) = 412.

### 3.5.1.3 Precursorpolymer PC1Aik



**PC1Aik** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.5.1 aus 2,5-Dibrom-1,4-di(4-dodecylbenzoyl)benzol (0,37 g, 0,51 mmol) und  $N^1,N^4$ -Didodecyl-1,4-phenylendiamin (0,23 g, 0,51 mmol) hergestellt. Das Polymer wird als dunkelbraunes Öl in einer Ausbeute von 5 % (Chloroform-Fraktion: 0,50 g, 0,025 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$P_n$	Ausbeute
<b>PC1Aik</b>	Chloroform	9800	120000	12,3	9	5 %

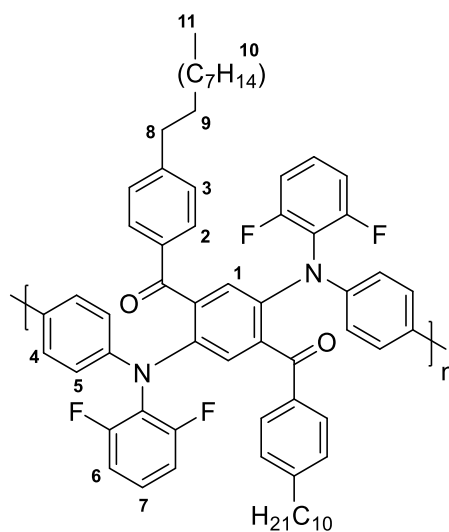
$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 353 K):  $\delta$  [ppm] = 7,56 - 7,38 (m, 4H,  $\text{H}_2$ ), 7,34 - 7,18 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ), 7,18 - 6,99 (m, 4H,  $\text{H}_4$ ), 6,66 - 6,43 (m, 4H,  $\text{H}_3$ ), 2,71 - 2,61 (m, 4H,  $\text{H}_9$ ), 2,60 - 2,52 (m, 4H,  $\text{H}_5$ ), 1,67 - 1,60 (m, 4H,  $\text{H}_{10}$ ), 1,59 - 1,47 (m, 4H,  $\text{H}_6$ ), 1,34 - 1,13 (m, 64H,  $\text{H}_{7,11}$ ), 0,89 - 0,76 (m, 12H,  $\text{H}_{8,11}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 353 K):  $\delta$  [ppm] = 198,0; 130,4; 129,9; 128,4; 128,3; 124,0; 120,6; 103,1; 36,2; 32,0; 31,1; 29,8; 29,6; 29,4; 27,4; 22,8; 14,2.

UV/Vis (THF)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 266.

PL (THF)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 380 nm) = 525.

### 3.5.1.4 Precursorpolymer PC2F



**PC2F** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.5.1 aus 2,5-Dibrom-1,4-di(4-dodecylbenzoyl)benzol (0,44 g, 0,61 mmol) und  $N^4,N^{4'}$ -Bis(2,6-difluorphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (0,25 g, 0,61 mmol) hergestellt. Das Polymer wird als orangene Flocken in einer Ausbeute von 10 % (Ethylacetat-Fraktion: 0,06 g, 0,06 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$P_n$	Ausbeute
<b>PC2F</b>	Aceton	9700	21700	2,3	10	84 %
	Ethylacetat	31700	50200	1,6	31	10 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 353 K):  $\delta$  [ppm] = 7,50 - 7,36 (m, 4H,  $\text{H}_2$ ), 7,23 - 7,21 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ), 7,15 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ), 7,07 - 7,02 (m, 4H,  $\text{H}_4$ ), 6,95 - 6,71 (m, 6H,  $\text{H}_{3,7}$ ), 6,68 - 6,52 (m, 4H,  $\text{H}_6$ ), 2,52 (t,  $J = 7,5$  Hz, 4H,  $\text{H}_8$ ), 1,50 (t,  $J = 8,1$  Hz, 4H,  $\text{H}_9$ ), 1,24 - 1,21 (m, 28H,  $\text{H}_{10}$ ), 0,81 (t,  $J = 6,9$  Hz, 6H,  $\text{H}_{11}$ ).

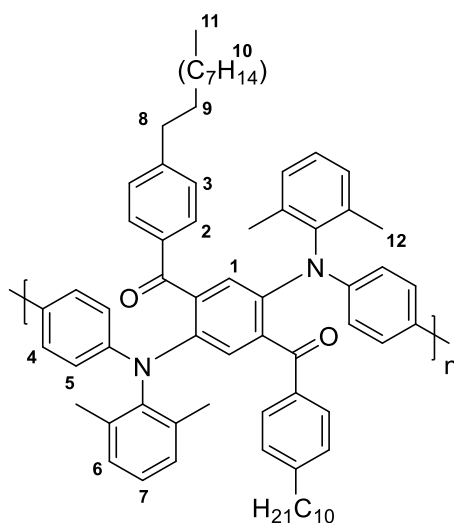
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 353 K):  $\delta$  [ppm] = 194,3; 160,4; 158,7; 158,7; 149,4; 145,7; 140,3; 136,3; 134,8; 133,9; 129,9; 128,4; 128,3; 127,4; 126,6; 126,2; 122,7; 121,2; 112,7; 112,6; 36,2; 32,1; 31,2; 29,8; 29,6; 29,5; 29,4; 22,9; 14,4.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3032; 2921, 2854; 1662.

**UV/Vis** (THF)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 336, (410)

**PL** (THF)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}} = 360$  nm) = 538.

### 3.5.1.5 Precursorpolymer PC2Me



**PC2Me** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.5.1 aus 2,5-Dibrom-1,4-di(4-dodecylbenzoyl)benzol (0,46 g, 0,64 mmol) und  $N^t, N^t$ -Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (0,25 g, 0,64 mmol) hergestellt. Das Polymer wird als roter Feststoff in einer Ausbeute von 43 % (Aceton-Fraktion: 0,28 g, 0,27 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>PC2Me</b>	Aceton	4600	6180	1,4	5	43 %

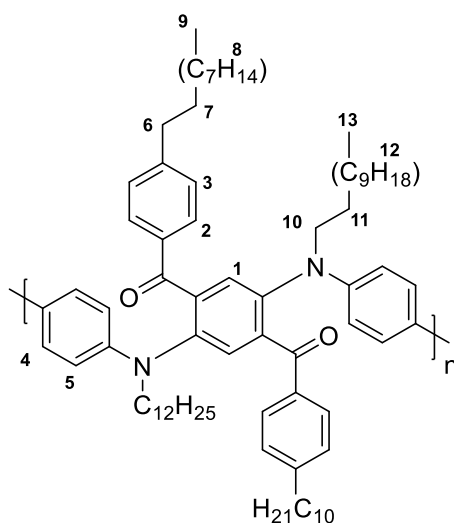
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 7,38 - 7,27 (m, 4H, H<sub>2</sub>), 7,26 - 7,11 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 7,11 - 7,00 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 6,99 - 6,95 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 6,94 - 6,83 (m, 6H, H<sub>3,7</sub>), 6,82 - 6,66 (m, 4H, H<sub>6</sub>), 2,60 - 2,45 (m, 12H, H<sub>12</sub>), 2,06 - 2,02 (m, 4H, H<sub>8</sub>), 1,60 - 1,49 (m, 4H, H<sub>9</sub>), 1,49 - 0,95 (m, 28H, H<sub>10</sub>), 0,92 - 0,72 (m, 6H, H<sub>11</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz; C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 202,4; 165,9; 153,4; 148,4; 146,4; 138,2; 125,2; 123,9; 117,8; 112,5; 105,3; 57,5; 51,8; 47,4; 43,6; 27,2; 24,4; 21,6.

**UV/Vis** (THF) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 325, (405).

**PL** (THF) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 310 nm) = 420.

### 3.5.1.6 Precursorpolymer PC2Alk



**PC2Alk** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.5.1 aus 2,5-Dibrom-1,4-di(4-dodecylbenzoyl)benzol (0,97 g, 1,34 mmol) und  $N^4,N^4'$ -Didodecyl-1,1'-Biphenyl-4,4'-diamin (0,7 g, 1,34 mmol) hergestellt. Das Polymer wird als braunes Öl in einer Ausbeute von 5 % (Chloroform-Fraktion: 77 mg, 0,07 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$P_n$	Ausbeute
<b>PC2Alk</b>	Chloroform	6500	9830	1,5	6	5 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 353 K):  $\delta$  [ppm] = 7,80 - 7,60 (m, 4H,  $\text{H}_4$ ), 7,62 - 7,35 (m, 4H,  $\text{H}_2$ ), 7,28 - 7,25 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ), 7,20 - 6,97 (m, 4H,  $\text{H}_3$ ), 6,59 - 6,57 (m, 4H,  $\text{H}_5$ ), 3,77 - 3,23 (m, 4H,  $\text{H}_{10}$ ), 2,82 - 2,35 (m, 4H,  $\text{H}_6$ ), 1,77 - 1,44 (m, 8H,  $\text{H}_{7,11}$ ), 1,29 - 1,21 (m, 64H,  $\text{H}_{8,12}$ ), 0,96 - 0,71 (m, 12H,  $\text{H}_{9,13}$ ).

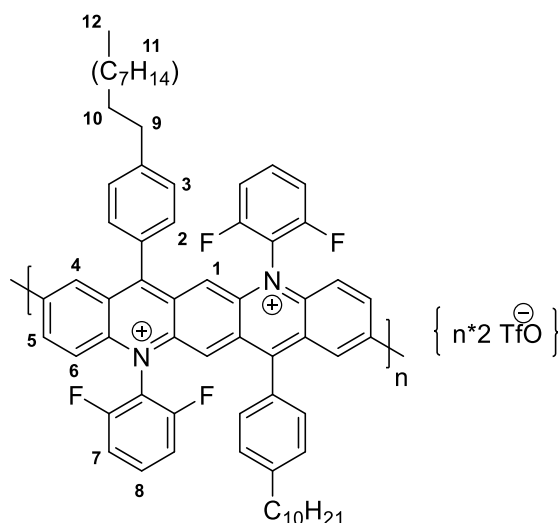
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 353 K):  $\delta$  [ppm] = 149,2; 135,1; 130,6; 130,0; 128,5; 128,4; 128,0; 127,8; 127,6; 127,3; 127,1; 126,8; 113,5; 36,4; 36,3; 32,2; 32,2; 31,2; 29,9; 29,9; 29,7; 29,6; 29,5; 27,5; 22,9; 14,3.

**UV/Vis** (THF)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 330.

**PL** (THF)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 340 nm) = 390.

### 3.5.2 Synthesevorschrift zur Herstellung des Stufenleiterpolymers LP2F <sup>[110]</sup>

#### 3.5.2.1 Stufen-Leiterpolymer LP2F



In einem ausgeheizten Mikrowellengefäß wird der umzusetzende offenkettige Polyketonprecursor **PC2F** (0,2 g, 0,2 mmol 1,0 Äq.) unter Argonatmosphäre vorgelegt und in Chloroform (0,1 M) gelöst. Anschließend wird Trifluormethansulfonsäure (0,11 mL, 2,0 mmol, 10,0 Äq.) langsam in die Reaktionsmischung injiziert. Die Reaktionslösung wird nach kurzer Zeit dunkelviolett. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei 50 °C gerührt, im Anschluss mit Chloroform verdünnt, sowie mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand in kaltes (-20 °C) Hexan gefällt. Das Rohpolymer wird in einer Soxhlet-Apparatur unter Verwendung der Lösungsmittel MeOH und CHCl<sub>3</sub> extrahiert bzw. fraktioniert. Das Leiterpolymer wird als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 73 % (0,16 g, 0,16 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 8,12 - 7,94 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 7,75 - 7,64 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 7,59 - 7,51 (m, 2H, H<sub>8</sub>), 7,43 - 7,41 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 7,39 - 7,29 (m, 4H, H<sub>2</sub>), 7,30 - 7,24 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 7,18 - 7,01 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 6,99 - 6,81 (m, 4H, H<sub>7</sub>), 2,72 - 2,37 (m, 4H, H<sub>9</sub>), 1,64 - 1,41 (m, 4H, H<sub>10</sub>), 1,41 - 1,05 (m, 28H, H<sub>11</sub>), 0,96 - 0,71 (m, 6H, H<sub>12</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz; C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 143,3; 142,1; 138,7; 137,0; 133,4; 130,66; 129,3; 120,7; 100,0; 80,3; 80,1; 36,4; 35,9; 32,1; 31,0; 29,8; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 22,9; 14,3.

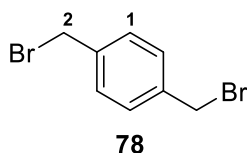
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3032, 2922, 2852.

**UV/Vis** (THF)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 354, 499, 535, 579.

**PL** (THF)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 495 nm) = 587.

### 3.6 Synthese der Pentaphen-Monomere

#### 3.6.1 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)benzol (**78**)<sup>[101]</sup>



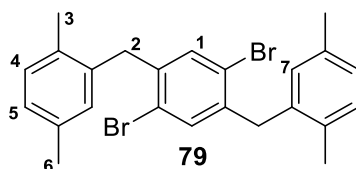
In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden *p*-Xylol (**27**) (15,0 g, 56,83 mmol, 1,0 Äq.), AIBN (0,22 g, 1,36 mmol, 0,03 Äq.) und NBS (21,24 g, 119,3 mmol, 2,1 Äq.) in Benzol (150 mL) unter Schutzgas suspendiert. Die Suspension wird für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur gekühlt und anschließend mit ges., wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Darauffolgend wird die Reaktionsmischung mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Zur Aufreinigung des Rohprodukts wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Das Produkt **78** wird in Form weißer Kristalle (9,01 g, 21,4 mmol) in einer Ausbeute von 38 % erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,66 (s, 4H, H<sub>1</sub>), 4,51 (s, 4H, H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 139,2; 135,5; 31,6.

MS (FD): m/z [M+H]<sup>+</sup> = 290,8644 (calc.: m/z = 290,8651).

#### 3.6.2 1,4-Dibrom-2,5-bis(2,5-dimethylbenzyl)benzol (**79**)<sup>[101]</sup>



In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden 1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethyl)benzol (**78**) (5,0 g, 0,01 mol, 1,0 Äq.) und trockenes *p*-Xylol (**27**) (100 mL, 0,90 mol, 90,0 Äq.) unter Schutzgas vorgelegt. Separat wird eine Lösung aus Aluminiumchlorid (3,00 g, 0,02 mol, 2,4 Äq.) in Nitrobenzol (20 mL) angesetzt und für 30 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Die hergestellte Lösung wird dann tropfenweise bei Raumtemperatur in die Reaktion überführt. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Für die Aufarbeitung wird die Mischung über Aluminiumoxid filtriert und mit Ether gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Um das Produkt zu erhalten, wird der braune Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, erneut filtriert und eingengt. Das

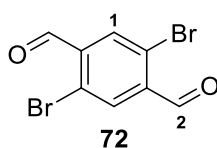
Produkt **79** wird in einer Ausbeute von 27 % (1,2 g, 2,6 mmol) in Form von braunen Kristallen erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,09 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 7,05 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,01 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 6,81 (s, 2H, H<sub>7</sub>), 3,95 (s, 4H, H<sub>2</sub>), 2,30 (s, 6H, H<sub>6</sub>), 2,18 (s, 6H, H<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz; CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 139,8; 137,9; 136,7; 135,8; 133,8; 130,7; 130,5; 127,8; 124,1; 39,1; 21,2; 19,2.

**MS** (FD): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 470,0248 (calc.: *m/z* = 470,0239).

### 3.6.3 2,5-Dibromterephthalaldehyd (**72**)<sup>[139]</sup>



Terephthalaldehyd (**73**) (10,0 g, 75,0 mmol, 1,0 Äq.) wird in konz. Schwefelsäure (120 mL) gelöst und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird NBS (29,19 g, 164,0 mmol, 2,2 Äq.) portionsweise über 15 Minuten hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wird dann für drei Stunden bei 60 °C gerührt. Die Lösung wird zur Aufarbeitung in ein Becherglas mit Eis gegossen und der weiße Feststoff abfiltriert. Der separierte Feststoff wird mit Dichlormethan extrahiert und die org. Phase mit ges., wässriger Natriumhydrogencarbonat- bzw. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt (**72**) wird, nach Umkristallisation aus Chloroform, in Form von hellgelben Kristallen in einer Ausbeute von 74 % (16,13 g, 55,25 mmol) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 10,34 (s, 2H, H<sub>2</sub>), 8,15 (s, 2H, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz; CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 189,9; 137,5; 135,2; 125,6.

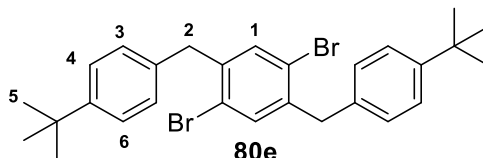
**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 290,8644 (calc.: *m/z* = 290,8651).

### 3.6.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der bisbenzylichen Monomere<sup>[140]</sup>

Es werden die jeweilige Diketonspezies (1,0 Äq.), Natriumborhydrid (20,0 Äq.) und Aluminiumchlorid (11,0 Äq.) in THF (0,22 M) gelöst und für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Ansatz mit einem Eisbad gekühlt und dest. Wasser vorsichtig zugetropft. Die organische Phase wird mit Ethylacetat extrahiert und diese

dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Durch säulenchromatographische Reinigung (Hexan) wird das Produkt isoliert.

### 3.6.4.1 1,4-Dibrom-2,5-bis(4-*tert*-butylbenzyl)benzol (**80e**)



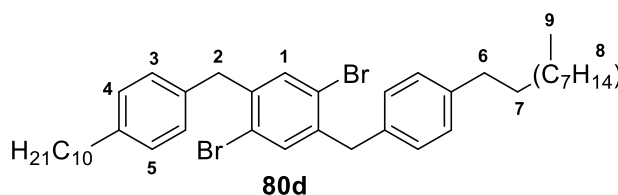
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.6.4 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibrom-1,4-di(4-*tert*-butylbenzoyl)benzol (**33e**) (8,0 g, 14,4 mmol) durchgeführt. Das Produkt **80e** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 28 % (2,13 g, 4,03 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,34 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,32 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 7,12 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 4,01 (s, 4H, H<sub>2</sub>), 1,31 (s, 18H, H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 149,5; 140,6; 135,9; 134,8; 128,7; 125,7; 123,8; 40,7; 34,6; 31,5.

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 526,0924 (calc.: *m/z* = 526,0865).

### 3.6.4.2 1,4-Dibrom-2,5-bis(4-decylbenzyl)benzol (**80d**)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.6.4 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol **33d** (8,0 g, 11,0 mmol) durchgeführt. Das Produkt **80d** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 62 % (4,75 g, 6,82 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,31 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,11 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 7,08 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 4,00 (s, 4H, H<sub>2</sub>), 2,62 - 2,52 (m, 4H, H<sub>6</sub>), 1,66 - 1,55 (m, 4H, H<sub>7</sub>), 1,41 - 1,18 (m, 28H, H<sub>8</sub>), 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H<sub>9</sub>).



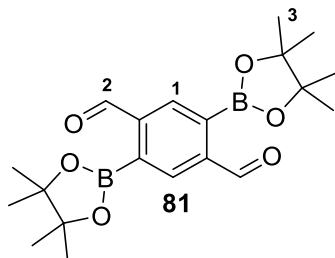
**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 141,3; 140,6; 136,0; 134,8; 129,0; 128,8; 123,8; 40,9; 35,7; 32,1; 31,6; 29,8; 29,7; 29,7; 29,5; 29,5; 22,8; 14,3.

**MS** (APCI): m/z [M+H]<sup>+</sup> = 694,2743 (calc.: m/z = 694,2740).

### 3.6.5 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Miyaura-diborylierten Verbindungen<sup>[142]</sup>

Dibromspezies (1,0 Äq.), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (3,0 Äq.), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichlorpalladium(II) (0,05 Äq.) und Kaliumacetat (4,5 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem 1,4-Dioxan (0,15 M) für 15 h bei 90 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und ges., wässriger Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch säulenchromatographische Reinigung kann das Produkt, noch mit geringen Verunreinigungen, erhalten werden. Nach anschließender Umkristallisation aus Methanol wird das Produkt in Form farbloser Nadeln erhalten.

#### 3.6.5.1 2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthaldialdehyd (**81**)



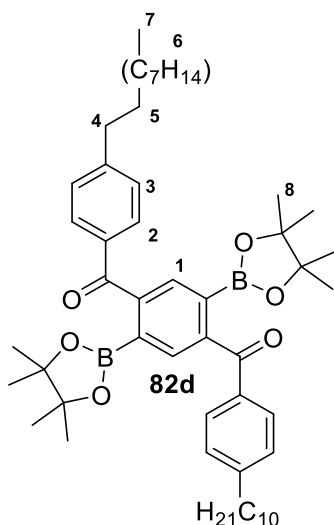
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.6.5 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibromterephthaldialdehyd (5,54 g, 19,0 mmol) durchgeführt. Das Produkt **81** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 42 % (3,1 g, 8,03 mmol) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 10,58 (s, 2H, H<sub>2</sub>), 8,38 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 1,41 (s, 24H, H<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 194,2; 143,4; 135,3; 85,0; 25,0.

**MS** (APCI): m/z [M+H]<sup>+</sup> = 387,2147 (calc.: m/z = 387,2145).

### 3.6.5.2 1,4-Bis(4-decylbenzoyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (82d)



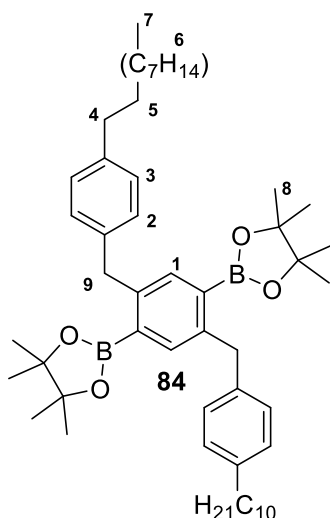
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.6.5 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibrom-1,4-bis(4-decylbenzoyl)benzol (3,00 g, 4,14 mmol) durchgeführt. Das Produkt **82d** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 60 % (2,05 g, 2,5 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,88 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,71 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,24 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 2,66 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 1,62 (q, *J* = 7,3 Hz, 4H, H<sub>5</sub>), 1,38 - 1,21 (m, 28H, H<sub>7</sub>), 1,09 (s, 24H, H<sub>8</sub>), 0,87 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 197,9; 148,7; 145,7; 135,8; 133,4; 130,4; 128,5; 84,3; 36,2; 32,0; 31,4; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 29,4; 24,6; 22,8; 14,2.

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 819,5889 (calc.: *m/z* = 819,5917).

### 3.6.5.3 1,4-Bis(4-decylbenzyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (84)



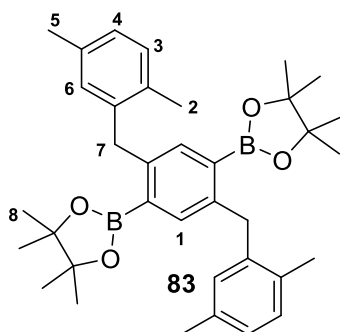
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.6.5 wird die Synthese ausgehend von 1,4-Dibrom-2,5-di(4-decylbenzyl)-benzol **80d** (1,00 g, 1,44 mmol) durchgeführt. Das Produkt **84** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 42 % (0,48 g, 0,61 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,61 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,03 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,00 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 4,24 (s, 4H, H<sub>9</sub>), 2,55 - 2,47 (m, 4H, H<sub>4</sub>), 1,53 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 1,29 – 1,26 (m, 28H, H<sub>6</sub>), 1,20 (s, 24H, H<sub>8</sub>), 0,87 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 145,3; 139,4; 128,8; 128,1; 111,5; 89,3; 83,6; 51,4; 50,4; 43,4; 38,6; 35,7; 32,1; 31,8; 29,8; 29,7; 29,5; 24,9; 22,8.

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 790,6254 (calc.: *m/z* = 790,6237).

### 3.6.5.4 1,4-Bis(2,5-dimethylbenzyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (83)



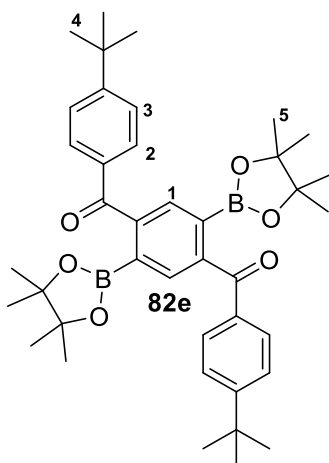
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.6.5 wird die Synthese ausgehend von 1,4-Dibrom-2,5-bis(2,5-dimethylbenzyl)benzol (**79**) (2,00 g, 4,23 mmol) durchgeführt. Das Produkt **83** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 64 % (1,54 g, 2,72 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,57 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,00 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 6,84 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 6,51 (s, 2H, H<sub>6</sub>), 4,20 (s, 4H, H<sub>7</sub>), 2,30 (s, 6H, H<sub>5</sub>), 2,15 (s, 6H, H<sub>2</sub>), 1,10 (s, 24H, H<sub>8</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 140,6; 135,0; 133,9; 131,1; 129,4; 127,6; 125,2; 124,1; 83,5; 31,7; 24,7; 21,2; 19,4.

**MS** (APCI): *m/z* [M]<sup>+</sup> 566,3751 = (calc.: *m/z* = 566,3733).

### 3.6.5.5 1,4-Bis(4-*tert*-butylbenzyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (**82e**)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.6.5 wird die Synthese ausgehend von 2,5-Dibrom-1,4-di(4-dodecylbenzoyl)benzol **33e** (5,00 g, 8,99 mmol) durchgeführt. Das Produkt **82e** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 36 % (2,13 g, 3,27 mmol) erhalten.

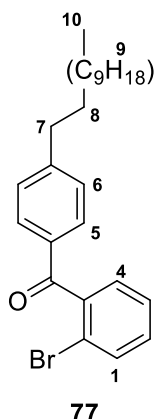
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,90 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,73 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 7,45 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 1,34 (s, 18H, H<sub>4</sub>), 1,07 (s, 24H, H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 196,8; 175,6; 156,7; 135,7; 133,5; 130,3; 125,4; 84,4; 31,3; 24,6.

**MS** (APCI): *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 651,4033 (calc.: *m/z* = 651,4023).

### 3.7 Synthese der Pentaphen-Modellverbindung

#### 3.7.1 2-Brom-4'-dodecylbenzophenon (**77**)<sup>[99]</sup>



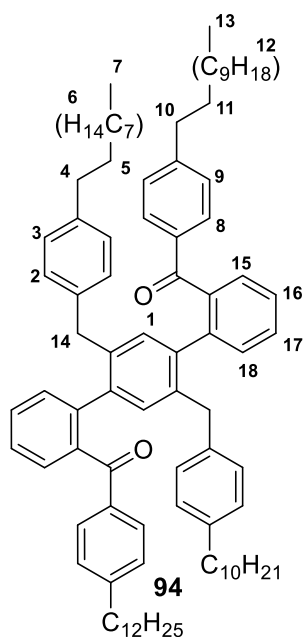
In einem Zweihalskolben werden 2-Brombenzoylchlorid (2,0 g, 9,11 mmol, 1,0 Äq.) und Aluminiumchlorid (2,4 g, 18,23 mmol, 2,0 Äq.) in DCM (40 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wird Dodecylbenzol (2,6 g, 11,85 mmol, 1,3 Äq.) langsam zur Reaktionsmischung injiziert. Anschließend wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung auf ein Eis-Salzsäuregemisch (2,0 M) gegossen. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. **77** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1) als orangenes Öl in einer Ausbeute von 19 % (0,75 g, 1,75 mmol) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,73 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 7,67 - 7,62 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7,43 - 7,38 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 7,37 - 7,31 (m, 2H, H<sub>1,2</sub>), 7,26 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 2,73 - 2,63 (m, 4H, H<sub>7</sub>), 1,70 - 1,56 (m, 4H, H<sub>8</sub>), 1,41 - 1,20 (m, 18H, H<sub>9</sub>), 0,97 - 0,81 (m, 3H, H<sub>10</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 195,6; 149,9; 141,2; 134,0; 133,3; 131,1; 130,6; 129,0; 128,8; 127,3; 119,7; 36,3; 32,1; 31,2; 29,8; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 22,8; 14,2.

**MS** (APCI): *m/z* [M]<sup>+</sup> 429,1787 = (calc.: *m/z* = 429,1788).

### 3.7.2 Precursor-Modellverbindung (94)<sup>[143]</sup>



1,4-Bis(4-decylbenzyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (0,30 g, 0,38 mmol, 1,0 Äq.), 2-Brom-4'-dodecylbenzophenon (0,5 g, 1,0 mmol, 3,0 Äq.), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (7,0 mg, 0,03 mmol) und Kaliumcarbonat (0,40 g, 3,0 mmol, 8,0 Äq.) werden in einem Mikrowellengefäß vorgelegt. Dann werden entgastes Wasser (3,0 mL), Aliquat 336 (0,05 mL) und Toluol (6,0 mL) unter Schutzgas hinzugegeben und der Reaktionsansatz für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Reaktionsgemisch mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird einmal mit wässriger Salzsäure (1 M) und zweimal mit dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1) isoliert und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Das Produkt **75** wird in Form von weißen Kristallen in einer Ausbeute von 38 % (0,17 g, 0,15 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,50 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H, H<sub>8</sub>), 7,42 (d, *J* = 7,0 Hz, 2H, H<sub>15</sub>), 7,35 - 7,31 (m, 4H, H<sub>16,17</sub>), 7,10 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H<sub>9</sub>), 6,92 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H, H<sub>18</sub>), 6,83 (d, *J* = 7,6 Hz, 4H, H<sub>2</sub>), 6,69 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 6,63 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H, H<sub>3</sub>), 3,63 (s, 4H, H<sub>14</sub>), 2,69 - 2,57 (m, 4H, H<sub>10</sub>), 2,49 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H, H<sub>4</sub>), 1,52 (m, 8H, H<sub>5,11</sub>), 1,38 - 1,19 (m, 64H, H<sub>6,12</sub>), 0,93 - 0,80 (m, 12H, H<sub>7,13</sub>).

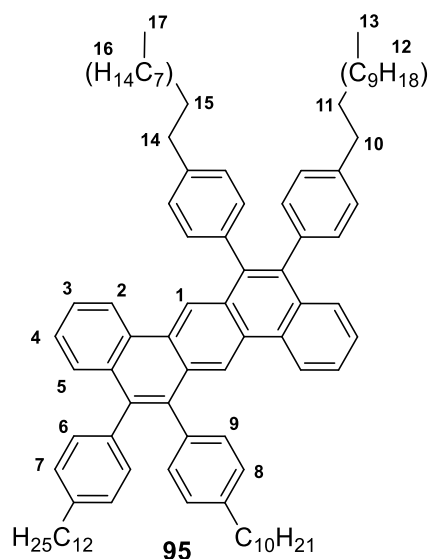
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 197,8; 148,4; 140,3; 140,1; 139,8; 139,0; 139,0; 138,2; 136,1; 135,7; 131,7; 131,2; 130,2; 129,9; 129,3; 128,9; 128,2; 126,7; 38,6; 36,3; 35,7; 32,1; 31,7; 31,3; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 22,8; 14,3.

**MS** (FD):  $m/z$   $[M]^+$  = 1234,93599 (calc.:  $m/z$  = 1234,94448).

**UV/Vis** (DCM)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 280

**PL** (DCM)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 260 nm) = 420.

### 3.7.3 Modellverbindung (**95**)<sup>[138]</sup>



Precursor-Modellverbindung **94** (0,1 g, 0,08 mmol, 1,0 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (95,2 mg, 0,85 mmol, 10,0 Äq.) werden unter Schutzatmosphäre in einem Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (10 mL) gelöst. Der Reaktionsansatz wird bei 90 °C für 16 Stunden gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit dest. Wasser (3 x 20 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt **95** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - Ethylacetat, 19:1) in Form hellgelber Kristalle in einer Ausbeute von 71 % (69 mg, 0,08 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 9,02 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ), 8,40 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 2H,  $\text{H}_5$ ), 7,61 (dd,  $J$  = 8,1; 1,2 Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ), 7,52 (ddd,  $J$  = 8,3; 7,0; 1,4 Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ), 7,44 (td,  $J$  = 8,1; 1,2 Hz, 2H,  $\text{H}_4$ ), 7,18 – 7,15 (m, 8H,  $\text{H}_{6,9}$ ), 7,12 - 7,01 (q,  $J$  = 8,3 Hz, 8H,  $\text{H}_{7,8}$ ), 2,67 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 4H,  $\text{H}_{14}$ ), 2,58 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 4H,  $\text{H}_{10}$ ), 1,69 – 1,67 (m, 4H,  $\text{H}_{15}$ ), 1,61 (m, 4H,  $\text{H}_{11}$ ), 1,40 - 1,19 (m, 64H,  $\text{H}_{12,16}$ ), 0,91 – 0,85 (m, 12H,  $\text{H}_{13,17}$ ).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 141,1; 141,0; 137,6; 137,6; 137,0; 135,3; 132,5; 131,3; 131,1; 130,8; 130,3; 128,8; 128,1; 127,9; 127,7; 126,8; 126,4; 122,8; 121,8; 35,9; 35,8; 32,2; 32,1; 31,5; 30,0; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 22,9; 14,3.

**UV/Vis** (DCM)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 310

PL (DCM)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 275 nm) = 410, 433, 461.

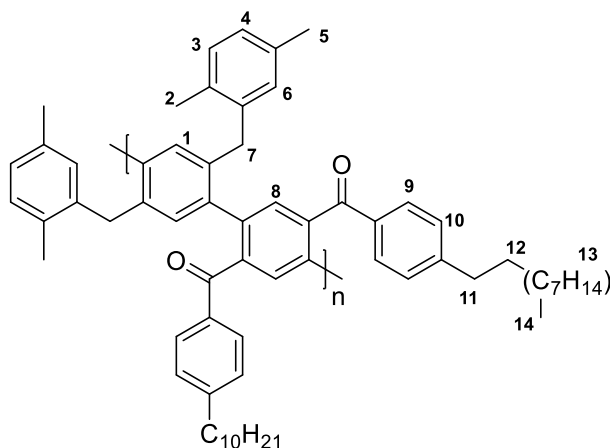
MS (FD):  $m/z$   $[M]^+$  = 1198,93055 (calc.:  $m/z$  = 1198,92335).

### 3.8 Synthese der Pentaphen-Polymere

#### 3.8.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Pentaphen-Precursorpolymere<sup>[99,143]</sup>

In einem Mikrowellengefäß werden die jeweilige dibromierte Monomerspezies (1,0 Äq.), die jeweilige diborylierte Monomerspezies (1,0 Äq.), Kaliumcarbonat (5,0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,05 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden die Feststoffe in einer Mischung aus Toluol (15,0 mL), Aliquat 336 (0,1 mL) und Wasser (5,0 mL) gelöst und die Mischung 72 Stunden bei 80 °C gerührt. Daraufhin wird die Reaktionslösung zur Aufarbeitung mit Chloroform verdünnt und mit wässriger HCl-Lösung (2,0 M), Wasser, gesättigter, wässriger NaCl-Lösung und gesättigter, wässriger EDTA-Lösung gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Dann wird das Rohpolymer in wenig heißem Chloroform aufgenommen, in kaltes Methanol gefällt und über Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, Chloroform) aufgereinigt.

##### 3.8.1.1 Precursorpolymer PCMC10



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.1 wird die Synthese von **PCMC10** ausgehend von 1,4-Dibrom-2,5-bis(2,5-dimethylbenzyl)benzol (**79**) (0,6 g, 1,27 mmol, 1,0 Äq.) und Bisboronsäureester **82d** (1,04 g, 1,27 mmol, 1,0 Äq.) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gräulichen Feststoffs in einer Ausbeute von 80 % (Chloroform-Fraktion: 0,92 g, 1,0 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$P_n$	Ausbeute
<b>PCMC10</b>	Chloroform	11800	34200	2,9	13	80 %



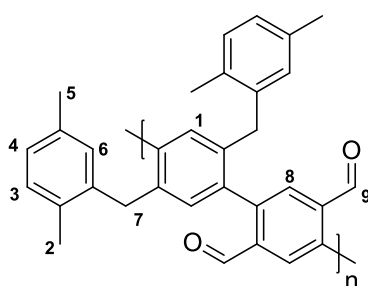
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 7,30 – 7,28 (m, 4H, H<sub>9</sub>), 7,26 (s, 2H, H<sub>8</sub>), 7,15 – 7,11 (m, 4H, H<sub>10</sub>), 6,99 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 6,67 - 6,55 (m, 2H, H<sub>3,4</sub>), 6,48 (s, 2H, H<sub>6</sub>), 3,75 - 3,33 (m, 4H, H<sub>7</sub>), 2,59 - 2,55 (m, 4H, H<sub>11</sub>), 1,99 (s, 6H, H<sub>5</sub>), 1,69 (s, 6H, H<sub>2</sub>), 1,62 - 1,46 (m, 4H, H<sub>12</sub>), 1,38 - 1,12 (m, 28H, H<sub>13</sub>), 1,03 - 0,70 (m, 6H, H<sub>14</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 198,4; 138,4; 135,5; 135,2; 130,9; 130,1; 128,5; 127,1; 120,7; 37,0; 36,3; 32,2; 31,1; 29,9; 29,8; 29,7; 29,5; 22,9; 21,1; 19,0; 14,3.

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 264

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 400 nm) = 519.

### 3.8.1.2 Precursorpolymer PCMH



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.1 wird die Synthese von **PCMH** ausgehend von 1,4-Dibrom-2,5-bis(2,5-dimethylbenzyl)benzol (**79**) (0,5 g, 1,06 mmol) und Bisboronsäureester **81** (0,41 g, 1,06 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 31 % (Chloroform-Fraktion: 0,15 g, 0,3 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>PCMH</b>	Chloroform	6900	57900	8,3	13	31 %

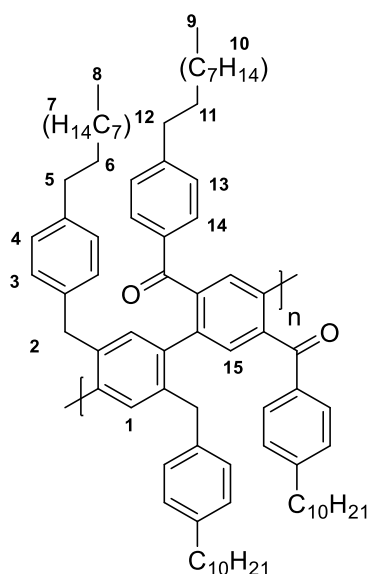
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 9,73 (s, 2H, H<sub>9</sub>), 7,68 (s, 2H, H<sub>8</sub>), 7,23 - 6,29 (m, 8H, H<sub>1,3,4,6</sub>), 3,69 (s, 4H, H<sub>7</sub>), 2,20 (s, 6H, H<sub>5</sub>), 1,42 (s, 6H, H<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 191,1; 140,5; 137,5; 136,0; 133,3; 131,1; 130,9; 130,5; 128,1; 127,9; 127,7; 125,7; 124,5; 120,7; 74,6; 21,1; 19,2.

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 271

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 400 nm) = 504.

### 3.8.1.3 Precursorpolymer PCC10C10



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.1 wird die Synthese von **PCC10C10** ausgehend von 1,4-Dibrom-2,5-bis(4-decylbenzyl)benzol (**80d**) (0,13 g, 0,17 mmol) und Bisboronsäureester **82d** (0,14 g, 0,17 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gräulichen Feststoffs in einer Ausbeute von 75 % (Chloroform-Fraktion: 0,15 g, 0,13 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>PCC10C10</b>	Chloroform	7000	11300	1,6	6	75 %

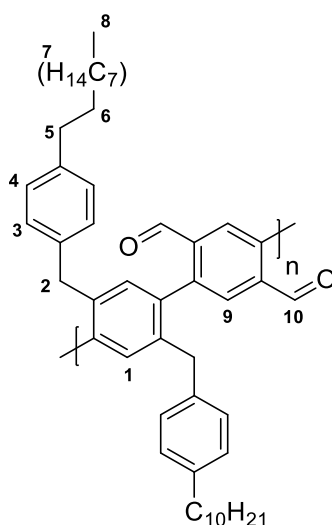
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 7,30 – 7,28 (m, 4H, H<sub>14</sub>), 6,95 – 6,93 (m, 6H, H<sub>3,15</sub>), 6,76 – 6,74 (m, 6H, H<sub>1,13</sub>), 6,66 - 6,50 (m, 4H, H<sub>4</sub>), 3,64 (s, 4H, H<sub>2</sub>), 2,48 - 2,33 (m, 8H, H<sub>5,12</sub>), 1,65 - 1,42 (m, 8H, H<sub>6,11</sub>), 1,37 - 1,09 (m, 56H, H<sub>7,10</sub>), 0,85 (t, *J* = 6,8 Hz, 12H, H<sub>8,9</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 191,4; 148,7; 140,8; 140,4; 138,5; 137,9; 135,5; 130,1; 129,0; 128,4; 120,7; 32,2; 32,2; 31,4; 31,1; 29,9; 29,9; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 29,6; 22,9; 14,3.

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 268

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 400 nm) = 511.

### 3.8.1.4 Precursorpolymer PCC10H



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.1 wird die Synthese von **PCC10H** ausgehend von 1,4-Dibrom-2,5-bis(4-decylbenzyl)benzol (**80d**) (0,5 g, 0,72 mmol) und Bisboronsäureester **81** (0,28 g, 0,72 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 28 % (Chloroform-Fraktion: 0,14 g, 0,20 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>PCC10H</b>	Chloroform	11800	16900	1,4	12	28 %

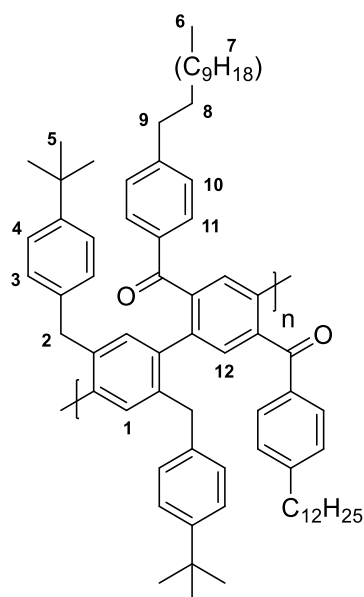
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 9,70 (s, 2H, H<sub>10</sub>), 7,84 - 7,63 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 7,22 – 7,18 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 6,86 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 6,75 - 6,55 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 4,00 - 3,58 (m, 4H, H<sub>2</sub>), 2,59 - 2,29 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 1,63 - 1,37 (m, 4H, H<sub>6</sub>), 1,26 – 1,24 (m, 28H, H<sub>7</sub>), 0,84 (t, J = 6,5 Hz, 6H, H<sub>8</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 190,3; 143,6; 141,6; 136,8; 133,0; 128,9; 128,8; 120,7; 35,8; 32,2; 31,5; 29,9; 29,9; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 22,9; 14,3.

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 280

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 400 nm) = 491.

### 3.8.1.5 Precursorpolymer PCtBUC12



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.1 wird die Synthese von **PCtBUC12** ausgehend von 1,4-Dibrom-2,5-di(4-*tert*-butylbenzyl)benzol (**80e**) (0,15 g, 0,29 mmol) und Bisboronsäureester **82d** (0,25 g, 0,29 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 82 % (Chloroform-Fraktion: 0,24 g, 0,23 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>PCtBUC12</b>	Chloroform	9800	11800	1,2	10	82 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 7,32 (m, 4H, H<sub>11</sub>), 6,99 – 6,92 (m, 10H, H<sub>3,10,12</sub>), 6,75 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 6,61 (s, 4H, H<sub>4</sub>), 3,60 (s, 4H, H<sub>2</sub>), 2,62 - 2,39 (m, 4H, H<sub>9</sub>), 1,53 (s, 4H, H<sub>8</sub>), 1,27 – 1,21 (m, 36H, H<sub>7</sub>), 1,15 (s, 18H, H<sub>5</sub>), 0,85 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H<sub>6</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 194,8; 148,8; 138,6; 137,6; 135,5; 130,1; 128,8; 128,4; 125,3; 120,7; 36,3; 34,4; 32,2; 31,7; 31,1; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 22,9; 14,3.

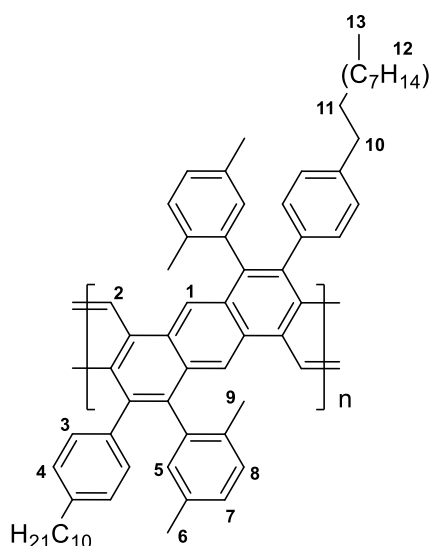
**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 264

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 390 nm) = 492.

### 3.8.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Pentaphen- Leiterpolymere<sup>[138]</sup>

In ein Mikrowellengefäß werden Precursorpolymer (1,0 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (10,0 Äq) unter Schutzgasatmosphäre in DMF (5,0 mM) gelöst und bei 80 °C für 16 Stunden gerührt. Der Ansatz wird mit DCM extrahiert (30 mL x 3), mit dest. Wasser gewaschen (20 mL x 3) und die organische Phase am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wird das Rohpolymer in wenig heißem Chloroform aufgenommen und in kaltes Methanol gefällt.

#### 3.8.2.1 Leiterpolymer LPMC10



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.2 wird die Synthese von **LPMC10** ausgehend von **PCMC10** (0,10 g, 0,11 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 61 % (62 mg, 0,067 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>LPMC10</b>	Chloroform	14600	82600	5,7	13	61 %

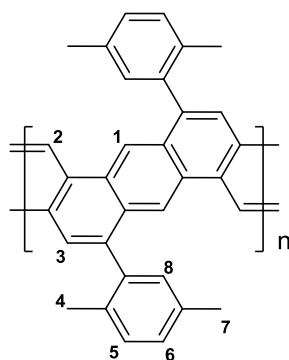
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 8,72 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 8,42 (s, 2H, H<sub>2</sub>), 7,09 - 6,57 (m, 14H, H<sub>3,4,5,7,8</sub>), 2,79 - 2,44 (m, 4H, H<sub>10</sub>), 2,24 - 1,67 (m, 12H, H<sub>6,9</sub>), 1,57 (m, 4H, H<sub>11</sub>), 1,48 - 1,01 (m, 28H, H<sub>13</sub>), 1,02 - 0,74 (m, 6H, H<sub>14</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 164,5; 164,2; 129,4; 120,7; 32,2; 32,1; 30,9; 30,0; 29,7; 23,0; 22,9; 14,3.

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = (390), 416, 434

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm) = 476.

### 3.8.2.2 Leiterpolymer LPMH



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.2 wird die Synthese von **LPMH** ausgehend von **PCMh** (0,10 g, 0,21 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 31 % (32 mg, 0,07 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$P_n$	Ausbeute
<b>LPMH</b>	Chloroform	4800	72900	15,2	13	31 %

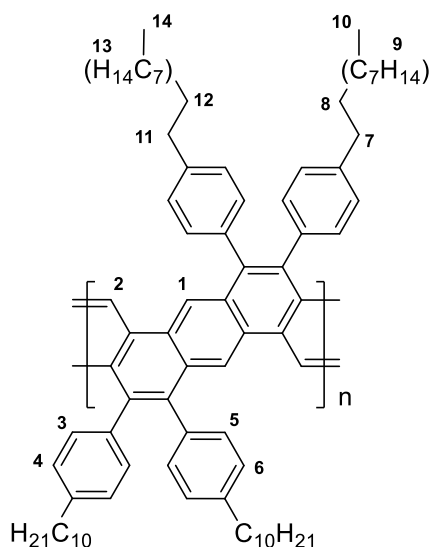
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 353 K):  $\delta$  [ppm] = 8,82 -8,79 (m, 6H,  $\text{H}_{1,2,3}$ ), 7,73 - 6,46 (m, 6H,  $\text{H}_{5,6,8}$ ), 2,63 - 1,84 (m, 12H,  $\text{H}_{4,7}$ ).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ; 353 K):  $\delta$  [ppm] = 174,5; 171,7; 149,8; 137,3; 120,7; 100,0; 32,2; 30,0; 29,8; 29,6; 26,4; 26,2; 22,9.

**UV/Vis** (DCM)  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = (373), 390, (482)

**PL** (DCM)  $\lambda_{\text{max.Em.}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 375 nm) = 495.

### 3.8.2.3 Leiterpolymer LPC10C10



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.2 wird die Synthese von **LPC10C10** ausgehend von **PCMC10** (0,10 g, 0,88 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 78 % (79 mg, 0,069 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>LPC10C10</b>	Chloroform	9100	67000	7,4	6	78 %

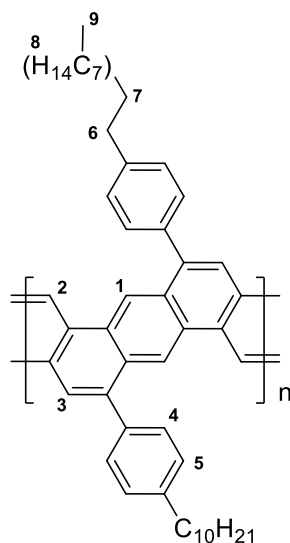
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 8,76 – 8,74 (m, 4H, H<sub>1,2</sub>), 7,31 – 6,55 (m, 8H, H<sub>3-6</sub>), 2,55 – 2,53 (m, 4H, H<sub>7,11</sub>), 1,55 – 1,52 (m, 4H, H<sub>8,12</sub>), 1,48 – 1,07 (m, 56, H<sub>9,13</sub>), 0,94 – 0,74 (m, 12H, H<sub>10,14</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz; C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>; 353 K): δ [ppm] = 176,0; 160,9; 131,3; 128,0; 124,1; 120,7; 100,0; 36,2; 36,0; 32,2; 32,1; 30,0; 29,8; 29,6; 29,6; 22,9; 14,3.

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 420

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 400 nm) = 478.

### 3.8.2.4 Leiterpolymer LPC10H



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.2 wird die Synthese von **LPMC10H** ausgehend von **PCMC10H** (0,10 g, 0,14 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 98 % (98 mg, 0,14 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>LPMC10H</b>	Chloroform	16200	61900	3,8	12	98 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 7,62 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,46 (s, 2H H<sub>2</sub>), 6,87 – 6,85 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 6,72 – 6,70 (m, 4H, H<sub>4,5</sub>), 2,44 - 2,42 (m, 4H, H<sub>6</sub>), 1,82 - 1,81 (m, 4H, H<sub>7</sub>), 1,67 - 1,02 (m, 28H, H<sub>8</sub>), 0,98 - 0,71 (m, 6H, H<sub>9</sub>).

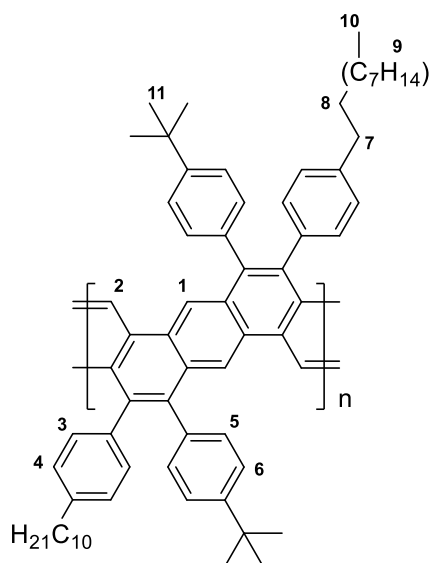
**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz; C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>; 353 K): δ [ppm] = 196,2; 162,4; 129,0; 120,7; 106,9; 101,6; 100,0; 50,9; 50,9; 32,2; 30,0; 29,9; 29,5; 22,9; 14,3.

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 386

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 400 nm) = 470, (495).



### 3.8.2.5 Leiterpolymer LPtBUC12



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.8.2 wird die Synthese von **LPtBUC12** ausgehend von **PCtBUC12** (50 mg, 0,05 mmol) durchgeführt. Das Polymer wird in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 20 % (10 mg, 0,01 mmol) erhalten.

Polymer	Fraktion	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	Ausbeute
<b>LPtBUC12</b>	Chloroform	7300	29300	15,7	10	20 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 353 K): δ [ppm] = 8,64 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 7,07 (s, 2H, H<sub>2</sub>), 6,92 (s, 1H), 6,88 (s, 8H, H<sub>3,4</sub>), 2,61 (s, 2H, H<sub>7</sub>), 1,57 (s, 2H, H<sub>8</sub>), 1,40 (s, 18H, H<sub>11</sub>), 1,36 - 1,14 (m, 28H, H<sub>9</sub>), 0,94 - 0,75 (m, 6H, H<sub>10</sub>).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz; C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>; 353 K): δ [ppm] = 157,0; 151,7; 148,4; 145,6; 142,6; 138,9; 133,0; 132,3; 131,7; 131,4; 131,2; 130,8; 124,0; 120,6; 103,1; 99,9; 40,0; 33,0; 31,7; 31,5; 30,7; 29,8; 29,7; 29,5; 29,4; 25,4; 14,6.

**UV/Vis** (DCM) λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = (385), 415, (443)

**PL** (DCM) λ<sub>max.Em.</sub> [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 390 nm) = 478.

## 4 Anhang

### 4.1 Abkürzungsverzeichnis

#### 4.1.1 Allgemein

Abb.	Abbildung
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
Äq.	Äquivalent/e
b	breit
bzw.	beziehungsweise
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett vom Dublett
FD	Felddesorption
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	high performance liquid chromatographie
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
m	Multiplett
<i>m</i>	<i>meta</i>
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
max.	Maximal / Maximum
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
norm.	normiert

<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	<i>para</i>
PL	Photolumineszenz
RT	Raumtemperatur
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
u. a.	unter anderem
UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich
z. B.	zum Beispiel

#### **4.1.2 Einheiten**

%	Prozent
°C	Grad Celsius
a. u.	beliebige Einheiten
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin
L	Liter
M	molar
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol

mol	Mol
mol%	Molprozent
nm	Nanometer
s	Sekunden
ppm	Anteile pro Million

#### 4.1.3 Formelzeichen

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
I	Intensität
$M_n$	zahlenmittleres Molekulargewicht
$M_w$	gewichtsmittleres Molekulargewicht
PDI	Polydispersitätsindex
T	Temperatur
t	Zeit
$\Delta\lambda_{\text{Stokes}}$	Stokes-Verschiebung in nm
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\text{exc.}}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{\text{max.}}$	Absorption-/Emissionsmaximum

#### 4.1.4 Verbindungen und Verbindungsklassen

Ac	Acetyl
AcOH	Essigsäure
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Alk	Alkyl
Ar	Aryl
Bu	n-Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
DCM	Dichlormethan

DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
NBS	N-Bromsuccinimid
Ni(COD) <sub>2</sub>	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
Pd(dba) <sub>2</sub>	Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0)
PdCl <sub>2</sub> (dppf)	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II)
Ph	Phenyl
Pin	Pinakol
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TFA	trifluoroacetic acid
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran

#### 4.2 Literaturverzeichnis

- [1] K. Hübner, *ChiuZ.* **2006**, *40*, 274.
- [2] P. Heermann in *Technologie der Textilveredelung* (Hrsg.: P. Heermann), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1921**, S. 155–211.
- [3] J. Drews in *Die verspielte Zukunft* (Hrsg.: J. Drews), Birkhäuser Basel, Basel, **1998**, S. 37–142.
- [4] R. H. Leach, R. J. Pierce, E. P. Hickman, M. J. Mackenzie, H. G. Smith, *The printing ink manual*, 5. Aufl., Kluwer, Dordrecht, **1999**.
- [5] H. Schmidt, *ChiuZ.* **1997**, *31*, 121.
- [6] J. Griffiths, *ChiuZ.* **1993**, *27*, 21.

- [7] M. Reimann, *Technologie des Anilins. Handbuch der Fabrication des Anilins und der von ihm derivirten Farben*, 1. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1866**.
- [8] E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson, *Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257.
- [9] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.
- [10] F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *113*, 1069.
- [11] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
- [12] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689.
- [13] W. Mammo, S. Admassie, A. Gadisa, F. Zhang, O. Inganäs, M. Andersson, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1010.
- [14] O. Inganäs, F. Zhang, M. R. Andersson, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1731.
- [15] Y. Zou, G. Sang, W. Wu, Y. Liu, Y. Li, *Syn. Met.* **2009**, *159*, 182.
- [16] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- [17] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [18] M. Debeaux, M. W. Thesen, D. Schneidenbach, H. Hopf, S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 399.
- [19] *Polycyclic Hydrocarbons*, Acad. Press, London, New York, (**1964**).
- [20] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876.
- [21] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
- [22] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.
- [23] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891.
- [24] M. L. Tang, A. D. Reichardt, P. Wei, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5264.
- [25] D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380.
- [26] M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574.
- [27] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028.
- [28] I. Kaur, N. N. Stein, R. P. Kopreski, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3424.
- [29] B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013.
- [30] H. Qu, C. Chi, *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 2070.

- [31] Q. Ye, C. Chi, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046.
- [32] W. H. Mills, M. Mills, *J. Chem. Soc., Trans.* **1912**, *101*, 2194.
- [33] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 460.
- [34] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, *45*, 11.
- [35] L. B. Roberson, J. Kowalik, L. M. Tolbert, C. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming, C. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3069.
- [36] C. Reese, Z. Bao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 329.
- [37] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482.
- [38] J. Cornil, J. P. Calbert, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1250.
- [39] Y.-Y. Lin, D. I. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325.
- [40] T. W. Kelley, D. V. Muryres, P. F. Baude, T. P. Smith, T. D. Jones, *MRS Proceed.* **2003**, *771*.
- [41] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427.
- [42] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 664.
- [43] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179.
- [44] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2451.
- [45] M. O. Reese, S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S. R. Kurtz, D. S. Ginley, D. C. Olson, M. T. Lloyd, P. Morvillo, E. A. Katz et al., *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1253.
- [46] T. Okamoto, Y. Jiang, H. A. Becerril, S. Hong, M. L. Senatore, M. L. Tang, M. F. Toney, T. Siegrist, Z. Bao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7078.
- [47] D. Lehnerr, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4583.
- [48] K. Tanaka, N. Aratani, D. Kuzuhara, S. Sakamoto, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, H. Yamada, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15310.
- [49] G. J. Richards, J. P. Hill, T. Mori, K. Ariga, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5005.
- [50] X. Shi, W. Kueh, B. Zheng, K.-W. Huang, C. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14412.
- [51] W. Jiang, Y. Li, Z. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6113.
- [52] M. Stolar, T. Baumgartner, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1212.
- [53] X.-Y. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3528.
- [54] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614.

- [55] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940.
- [56] A. J. V. Marwitz, A. N. Lamm, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 825.
- [57] O. Fischer, E. Hepp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2789.
- [58] Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541.
- [59] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810.
- [60] Uwe H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780.
- [61] Q. Miao, *Synlett* **2012**, *23*, 326.
- [62] J. Li, Q. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 28049.
- [63] F. A. Cotton, Z. Li, C. Y. Liu, C. A. Murillo, D. Villagrán, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 767.
- [64] B. D. Lindner, Y. Zhang, S. Höfle, N. Berger, C. Teusch, M. Jesper, K. I. Hardcastle, X. Qian, U. Lemmer, A. Colsmann et al., *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5718.
- [65] J. Zhao, G. Li, C. Wang, W. Chen, S. C. J. Loo, Q. Zhang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9653.
- [66] J. J. Bryant, Y. Zhang, B. D. Lindner, E. A. Davey, A. L. Appleton, X. Qian, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7479.
- [67] M. Chu, J.-X. Fan, S. Yang, D. Liu, C. F. Ng, H. Dong, A.-M. Ren, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803467.
- [68] O. Hinsberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *319*, 257.
- [69] S. Miao, S. M. Brombosz, P. V. R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339.
- [70] J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, M. Schaffroth, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1249.
- [71] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676.
- [72] X. Shi, C. Chi, *Curr. Org. Chem.* **2017**, *375*, 68.
- [73] Y. Chen, H. Kueh, T. Y. Gopalakrishna, S. Dong, Y. Han, C. Chi, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3127.
- [74] S. Dong, T. Y. Gopalakrishna, Y. Han, H. Phan, T. Tao, Y. Ni, G. Liu, C. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 62.
- [75] G. Xie, V. Brosius, J. Han, F. Rominger, A. Dreuw, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 160.
- [76] K. Kurihara, K. Yazaki, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11518.



- [77] L. Kürti, B. Czako, E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis. Background and detailed mechanisms : 250 named reactions*, 1. Aufl., Elsevier Academic Press, Amsterdam, Boston, Heidelberg, **2005**.
- [78] H. Gröger, *J. prakt. Chem.* **2000**, 342, 334.
- [79] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437.
- [80] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [81] A. Suzuki, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2004**, 80, 359.
- [82] A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759.
- [83] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636.
- [84] M. Kosugi, K. Fugami, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 50.
- [85] A. F. Littke, L. Schwarz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6343.
- [86] M. Vinicius Nora De Souza, *Curr. Org. Synth.* **2006**, 3, 313.
- [87] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.
- [88] J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9889.
- [89] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821.
- [90] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
- [91] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46.
- [92] B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15914.
- [93] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7901.
- [94] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5969.
- [95] B. Schlummer, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1599.
- [96] A. R. Muci, S. L. Buchwald in *Top. Curr. Chem.* (Hrsg.: A. de Meijere, H. Kessler, S. V. Ley, J. Thiem, F. Vögtle, K. N. Houk, J.-M. Lehn, S. L. Schreiber, B. M. Trost, H. Yamamoto et al.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2002**, S. 131–209.
- [97] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348.
- [98] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609.
- [99] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, 12, 489.
- [100] N. Cocherel, C. Poriel, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Audebrand, A. M. Z. Slawin, L. Vignau, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11328.
- [101] C. J. Evoniuk, G. D. P. Gomes, S. P. Hill, S. Fujita, K. Hanson, I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16210.
- [102] N. Cocherel, C. Poriel, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Audebrand, A. M. Slawin, *Chem. Eur. J.* **2008**, 11328.

- [103] S. V. Vinogradova, V. A. Pankratov, V. V. Korshak, L. I. Komarova, *Russ Chem Bull* **1971**, 20, 450.
- [104] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1927**, 60, 119.
- [105] L. Wang, B. Lu, A. Zhu, H. Sun, Q. Shen, *Chin. Sci. Bull.* **2013**, 58, 3624.
- [106] Y. He, C. Guo, B. Sun, J. Quinn, Y. Li, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8093.
- [107] J. M. John, R. Loorthuraja, E. Antoniuk, S. H. Bergens, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 1181.
- [108] Y.-S. Ge, S.-X. Tai, Z.-Q. Xu, L. Lai, F.-F. Tian, D.-W. Li, F.-L. Jiang, Y. Liu, Z.-N. Gao, *Langmuir* **2012**, 28, 5913.
- [109] F. E. Goodson, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7527.
- [110] E. Preis, C. Widling, G. Brunklaus, J. Schmidt, A. Thomas, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2013**, 2, 380.
- [111] A. White, L. Wang, D. Nicewicz, *Synlett* **2019**, 30, 827.
- [112] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1853.
- [113] F. A. Bovey, *Polym. Eng. Sci.* **1967**, 7, 128.
- [114] M. Hoyos, R. S. Sprick, C. Wang, M. L. Turner, O. Navarro, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, 50, 4155.
- [115] G.-D. Roiban, G. Mehler, M. T. Reetz, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 2070.
- [116] K. Kurihara, K. Yazaki, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11360.
- [117] W. V. Metanomski, R. E. Bareiss, J. Kahovec, K. L. Loening, L. Shi, V. P. Shibaev, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 1561.
- [118] Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 14101.
- [119] J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2503.
- [120] R. L. van Deusen, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1966**, 4, 211.
- [121] F. E. Arnold, R. L. van Deusen, *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, 15, 2035.
- [122] S. A. Patil, U. Scherf, A. Kadashchuk, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 609.
- [123] U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 1992, 23.
- [124] U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1127.
- [125] A. C. Grimsdale, K. Müllen in *Advances in Polymer Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, S. 1–82.
- [126] R. D. Champion, K.-F. Cheng, C.-L. Pai, W.-C. Chen, S. A. Jenekhe, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1835.
- [127] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96.

- [128] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, T. J. Savenije, S. Patil, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. B* **2006**, 73.
- [129] J. Stampfl, W. Graupner, G. Leising, U. Scherf, *J. Lumin.* **1995**, 63, 117.
- [130] S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 1090.
- [131] C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert et al., *Adv. Mater.* **1998**, 10, 920.
- [132] J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, 45, 244.
- [133] C. Zenz, W. Graupner, S. Tasch, G. Leising, K. Müllen, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2566.
- [134] K. Chmil, U. Scherf, *Acta Polym.* **1997**, 48, 208.
- [135] M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7895.
- [136] J. M. Toussaint, J. L. Brédas, *Synth. Met.* **1992**, 46, 325.
- [137] J. Lee, H. Li, A. J. Kalin, T. Yuan, C. Wang, T. Olson, H. Li, L. Fang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13727.
- [138] Y. Chen, N. Zhang, L. Ye, J. Chen, X. Sun, X. J. Zhang, M. Yan, *RSC Adv.* **2015**, 5, 48046.
- [139] N. Prusinowska, M. Bardziński, A. Janiak, P. Skowronek, M. Kwit, *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 2691.
- [140] A. Ono, N. Suzuki, J. Kamimura, *Synthesis* **1987**, 1987, 736.
- [141] C. Steeneck, O. Kinzel, C. Gege, G. Kleymann, T. Hoffmann, EP 2 511 263 A1, **2012**.
- [142] X. Yin, X. Liu, Y. Peng, W. Zeng, C. Zhong, G. Xie, L. Wang, J. Fang, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1806125.
- [143] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [144] D. C. Blakemore, P. M. Doyle, Y. M. Fobian, *Synthetic methods in drug discovery. Volume 1*, RSC Adv., Cambridge, **2016**.
- [145] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 315.
- [146] F. B. Mallory, K. E. Butler, A. C. Evans, E. J. Brondyke, C. W. Mallory, C. Yang, A. Ellenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2119.
- [147] K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas et al., *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 6206.
- [148] J. Lee, B. B. Rajeeva, T. Yuan, Z.-H. Guo, Y.-H. Lin, M. Al-Hashimi, Y. Zheng, L. Fang, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 881.

- [149] S. Baderschneider, U. Scherf, J. Köhler, R. Hildner, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 233.
- [150] B. Wang, J. Shao, T. Xu, L. Chen, J. Zhao, Y. Shao, H.-L. Zhang, X. Shao, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3307.
- [151] M.C. Bonifacio, C. R. Robertson, J. Jung, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2005**, 8522.

### 4.3 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die permanente Unterstützung, die fachlichen Anregungen und den Freiraum bei komplexen Fragestellungen.

Des Weiteren danke ich *Prof. Dr. Michael W. Tausch* für die freundliche Übernahme des Koreferats.

*Dr. Sybille Allard* und *Dr. Michael Forster* danke ich für die fachliche und administrative Unterstützung.

*Dr. Markus Mühlinghaus, Dr. Michael Forster, Dr. Suresh Mothika* sowie *Mara Bender* danke ich vielmals für das Korrekturlesen dieser Arbeit und fachliche Unterstützung.

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

Bei *Kerstin Müller* bedanke ich mich herzlich für die Klärung aller organisatorischen und persönlichen Fragestellungen im Projektrahmen.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Bachelor-Studenten Herrn *Tim Berking*, sowie den zahlreichen Praktikanten bedanken, die mich durch Ihre geleisteten Synthesearbeiten unterstützt haben.

Ein weiterer großer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Scherfs, im Besonderen *Patrick Klein, Marvin Unruh, Suresh Mothika, Yazhou Xu, Florian Trilling, Florian Körber, Jannis Tent, Christin Barron* und *Markus Mühlinghaus* für die schöne gemeinsame Zeit und die vielen tollen Momente der vergangenen drei Jahre.

Meinen abschließenden großen Dank gelten meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin *Mara Bender*, die mich während der gesamten Zeit unterstützt haben. Ich widme diese Arbeit meinem Vater, *Detlev Wetterling*.