

# **Synthese von neuartigen, Siloxan-substituierten, konjugierten Polymeren**



## **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**

**Matthias Kosse (geb. Zink)**

**geb. in Bietigheim-Bissingen**

**Wuppertal 2021**

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20210824-113404-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20210824-113404-2>]

DOI: 10.25926/rjw7-ec80

[<https://doi.org/10.25926/rjw7-ec80>]



*Meiner Familie  
und meiner Ehefrau Nadja*



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2014 bis September 2017 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: 02.12.2019

Mündliche Prüfung am: 27.09.2020



## Abstract

Aim of this thesis is the synthesis of polymers through combination of conjugated polymers and siloxane side- or main chain segments, which combine the characteristics of both material classes.

In the first part of this work, different fluorene-siloxane-blockcopolymers as well as fluorene-homopolymers with siloxane-side chains were synthesized. For the copolymer synthesis five siloxane segments with different lengths were used to study the influence of the chain length on the properties of the copolymers. For the homopolymers a tri- and pentasiloxane were used as side chains in order to investigate the influence of the chain length on the properties of the homopolymers. Here it was found that the incorporation of the siloxane groups has an influence both on the thermal properties and on the solubility of the homo- and copolymers.

In the second part of the thesis, a siloxane-containing ladder polymer was synthesized according to the multistep process developed for the synthesis of LPPs by Scherf and Müllen, including the formation of an open-chain polyketone precursor as well as the polymer-analogous reduction and a Friedel-Crafts-type cyclization reaction. The desired siloxane functionality was integrated via diketone building block. The synthesized siloxane containing ladder polymer also shows an improved solubility.

In the third part of the thesis, siloxane-containing polythiophenes were synthesized via GRIM method, which structurally correspond to the polythiophene by Mori *et. al.* By extending the siloxane side chain to a tri- or pentasiloxane, it was investigated whether the solubility of the polythiophenes described in literature could be further improved.

In the last chapter of the thesis, different siloxane containing donor-acceptor copolymers were synthesized. For this CPDT-containing polymers were produced in which the siloxane group was incorporated into the polymer via the CPDT unit. The synthesis was carried out both via direct-arylation polycondensation (DAP) and via conventional Suzuki cross-coupling. In addition DPP-containing copolymers were synthesized in which the siloxane building block was incorporated into the polymer via the DPP unit. In the case of all donor-acceptor copolymers produced in this part, an improved solubility was found, while no noticeable influence on the optical properties was observed.



## Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurden durch Kombination von konjugierten Polymeren und Siloxan-Seiten- bzw. Hauptkettensegmenten Polymere synthetisiert, welche die Eigenschaften beider Materialklassen miteinander vereinen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden unterschiedliche siloxanhaltige Polyfluorene hergestellt. Hierbei wurden sowohl Fluoren-Siloxan-Blockcopolymere als auch Fluoren-Homopolymere mit Siloxan-Seitengruppen synthetisiert. Für die Synthese der Copolymere wurden fünf unterschiedlich lange Siloxan-Blöcke verwendet, um einen Einfluss der Kettenlänge auf die Eigenschaften der Copolymere zu untersuchen. Für die Homopolymere wurden als Seitenkette ein Tri- und ein Pentasiloxan verwendet, um auch hier den Einfluss der Länge der Siloxankette auf die Eigenschaften der Homopolymere zu untersuchen. Hierbei wurde festgestellt, dass der Einbau der Siloxan-Gruppen sowohl einen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften als auch auf die Löslichkeit der Homo- bzw. Copolymere hat.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein siloxanhaltiges Leiterpolymer mittels des literaturbekannten Mehrstufenprozesses hergestellt, welches strukturell an das Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymer **Me-LPPP** von Scherf *et al.* angelehnt ist. Die gewünschte Siloxan-Funktionalität wurde hierbei über einen Diketonbaustein in das Leiterpolymer integriert. Auch hier konnte ein positiver Einfluss auf die Löslichkeit festgestellt werden.

Im dritten Teil der Arbeit wurden mit Hilfe der GRIM-Methode siloxanhaltige Polythiophene hergestellt, welche strukturell den literaturbekannten Polythiophenen von Mori *et al.* ähneln. Hierbei sollte durch Verlängerung der Siloxan-Seitenkette auf ein lineares Tri- bzw. Pentasiloxan untersucht werden, ob sich die in der Literatur beschriebene Löslichkeit der Polythiophene weiter verbessern lässt.

Im vierten Kapitel der Arbeit wurden unterschiedliche Donor-Akzeptor-Copolymere synthetisiert, welche alle über Siloxan-Seitenketten verfügen. Hierfür wurden zum einen CPDT-haltige Polymere hergestellt, bei denen die Siloxan-Gruppe über die CPDT-Einheit in das Polymer eingebaut wurde. Die Synthese wurde sowohl über die Direkt-Arylierung-Polykondensation (DAP) als auch über eine konventionelle Suzuki-Kreuzkupplung durchgeführt. Neben den CPDT-haltigen Polymeren wurden auch DPP-haltige Copolymere hergestellt, bei denen der Siloxan-Baustein über die DPP-Einheit in das Polymer eingebaut wurde. Bei allen hergestellten Donor-Akzeptor-Copolymeren wurde eine verbesserte Löslichkeit festgestellt, während bei den optischen Eigenschaften kein nennenswerter Einfluss festzustellen war.

---

**Inhaltsverzeichnis**

1.	Allgemeine Einleitung .....	1
1.1.	Silikone .....	1
1.2.	Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) .....	2
1.3.	Hydrosilylierung .....	4
2.	Motivation .....	9
3.	Allgemeiner Teil.....	11
3.1.	Polyfluorene .....	11
3.1.1.	Einleitung.....	11
3.1.2.	Motivation und Strategie .....	17
3.1.3.	Synthese der Monomere .....	18
3.1.4.	Synthese und Eigenschaften der siloxanhaltigen Polyfluorene .....	23
3.1.5.	Löslichkeitstests der Polymere P7 und P8 im Vergleich zu PF12 .....	34
3.1.6.	Thermische Eigenschaften der siloxanhaltigen Polyfluorene.....	35
3.1.7.	Zusammenfassung und Ausblick .....	40
3.2.	Leiterpolymere .....	43
3.2.1.	Einleitung.....	43
3.2.2.	Motivation und Strategie .....	45
3.2.3.	Synthese der Monomere .....	46
3.2.4.	Synthese des Diboronsäureesterbausteins 14 .....	49
3.2.5.	Synthese und Eigenschaften des Leiterpolymers P11 .....	50
3.2.6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	54
3.3.	Polythiophene.....	56
3.3.1.	Einleitung.....	56
3.3.2.	Motivation und Strategie .....	61
3.3.3.	Synthese der Monomere .....	63
3.3.4.	Synthese und Eigenschaften der siloxanhaltigen Polythiophene P12 und P13 ..	66
3.3.5.	Löslichkeitstest der siloxanhaltigen Polythiophene .....	70
3.3.6.	Thermische Eigenschaften der siloxanhaltigen Polythiophene .....	71
3.3.7.	Zusammenfassung und Ausblick .....	72
3.4.	Donor-Akzeptor-Polymere mit Siloxan-Seitenketten .....	75

---

3.4.1.	Einleitung.....	75
3.4.2.	Motivation und Strategie .....	84
3.4.3.	Synthese der Monomere .....	85
3.4.4.	Synthese und Eigenschaften der Polymere.....	95
3.4.4.1.	Löslichkeitstests der Polymere P14b und P15b im Vergleich zu PCPDTBT .....	98
3.4.5.	Synthese der DPP-haltigen Polymere P17, P18 und P19 und des Referenzpolymers PDPP .....	100
3.4.5.1.	Löslichkeitstests der von P17, P18 und P19 im Vergleich zu PF8DPP .....	104
3.4.6.	Thermische Eigenschaften.....	105
3.4.7.	Zusammenfassung und Ausblick .....	107
3.5.	Einbau von Polymeren in PDMS-Filme.....	110
3.5.1.	Einleitung.....	110
3.5.2.	Motivation und Strategie .....	111
3.5.3.	Synthese der Monomere .....	112
3.5.4.	Synthese und Eigenschaften der Polymere.....	113
3.5.5.	Synthese und Eigenschaften der PDMS-Netzwerke mit konjugierten Polymerblöcken.....	117
3.5.6.	Zusammenfassung.....	122
4.	Experimenteller Teil .....	124
4.1.	Materialien .....	124
4.2.	Geräte.....	124
4.3.	Synthese der Monomere .....	126
	<i>9,9'-Diallyl-2,7-dibromfluoren (1)</i> .....	126
	<i>5,5'-((2,7-Dibromfluoren-9,9-diyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan) (2)</i> .....	127
	<i>2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9H-fluoren (3)</i> .....	127
	<i>2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluoren (4)</i> .....	128
	<i>5,5'-((2,7-Dibromfluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan)</i> .....	129
	<i>2,5-Dibromterephthalsäure (8)</i> .....	130
	<i>2,5-Dibrom-1,4-benzoldicarbonylsäurechlorid (9)</i> .....	131
	<i>2,5-Dibrom-N,N-dimethoxy-N,N-dimethyl-1,4-benzoldicarboxamid (10)</i> .....	131
	<i>1-Brom-4-(3-buten-1-yl)benzol (11)</i> .....	132

<i>(2,5-Dibrom-1,4-phenylen)bis((4-(but-3-en-1-yl)phenyl)methanon (12)</i> .....	133
<i>(2,5-Dibrom-1,4-phenylen)bis((4-(4-(9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentsiloxan)butyl)phenyl)methanon (13)</i> .....	134
<i>2,2'-(9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (14)</i> .....	135
<i>2,5-Dibrom-3-methyl-thiophen (15)</i> .....	135
<i>2,5-Dibrom-3-(brommethyl)-thiophen (16)</i> .....	136
<i>2,5-Dibrom-3-(3-buten-1-yl)-thiophen (17)</i> .....	137
<i>1-[4-(2,5-Dibrom-3-thienyl)butyl]-1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan (18)</i> .....	138
<i>1-Butyl-9-[4-(2,5-dibrom-3-thienyl)butyl]-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan (19)</i> .....	138
<i>3-Hexadecylthiophen (20)</i> .....	139
<i>2,5-Dibrom-3-hexadecylthiophen (21)</i> .....	140
<i>2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon (22)</i> .....	141
<i>1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (23)</i> .....	141
<i>2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure (24)</i> .....	142
<i>4H-Cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4-carbonsäure (25)</i> .....	143
<i>4H-Cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen (CPDT) (26)</i> .....	143
<i>4,4-Diallyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen (27)</i> .....	144
<i>5,5'-((4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4,4-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan) (28)</i> .....	145
<i>5,5'-((4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4,4-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (29)</i> .....	146
<i>9,9'-((2,6-Dibrom-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-4,4-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (30)</i> .....	147
<i>4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (31)</i> .....	147
<i>4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (32)</i> ...	148
<i>4,4-Didodecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen (33)</i> .....	149
<i>(4,4-Didodecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) (34)</i> .....	149
<i>Thiophen-2-carbonitril (35)</i> .....	150
<i>3,6-Dithien-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (36)</i> .....	151
<i>3,6-Dithien-2-yl-2,5-di(but-3-en-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (37)</i> .....	151

<i>3,6-Dithien-2-yl-2,5-bis[4-(9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxanyl)butyl]pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (38)</i> .....	152
<i>3,6-Di(2-bromothien-5-yl)-2,5-bis[4-(9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxanyl)butyl]pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (39)</i> .....	153
<i>5,5'-((2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan) (40)</i> .....	154
<i>2,5-Dihydro-2,5-dioctyl-3,6-di-2-thienyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (41)</i> .....	154
<i>3,6-Bis(5-brom-2-thienyl)-2,5-dihydro-2,5-dioctyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (42)</i>	155
<i>4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]selenadiazol (44)</i> .....	156
<i>5,5'-((2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (45)</i> .....	157
4.4. Synthese der Polymere .....	158
4.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	158
<i>Synthese der Präpolymere P1, P2 und P3</i> .....	162
<i>Synthese der Copolymere P4a – P4e</i> .....	164
<i>Synthese der Copolymere P5a – P5e</i> .....	166
<i>Synthese der Copolymere P6a – P6e</i> .....	168
<i>Synthese der Homopolymere P7, P8 und PF12</i> .....	170
<i>Synthese des Polyketons P9</i> .....	172
<i>Synthese des Polyalkohols P10</i> .....	173
<i>Synthese des Leiterpolymers P11</i> .....	173
<i>Synthese der Polymere P12, P13 und P3HDT</i> .....	175
<i>Synthese von P14, P15 und PCPDTBT</i> .....	177
<i>Synthese der Polymere P17, P18, P19 und PF8DPP</i> .....	179
<i>Synthese der Polymere für den Einbau in die PDMS-Film</i> .....	182
5. Anhang .....	185
5.1. Danksagung .....	185
5.2. Literaturverzeichnis .....	186
5.3. Abkürzungsverzeichnis .....	193

---



# 1. Allgemeine Einleitung

## 1.1. Silikone

Silikone sind eine im Alltag häufig anzutreffende Stoffklasse und können z.B. in der chemischen Industrie, in Haar- und Hautpflegeprodukten aber auch im Bau als Fugendichtstoff verwendet werden. <sup>(1)</sup> Damit von einem Silikon gesprochen werden kann, müssen drei Kriterien erfüllt sein: <sup>(2)</sup>

- Silikone sind Polymere
- Silikone enthalten Silizium-Sauerstoff-Bindungen
- Silikone enthalten Kohlenwasserstoffreste in direkter Bindung an die Siliziumatome

Für Silikone ergibt sich somit folgender allgemeiner Aufbau:

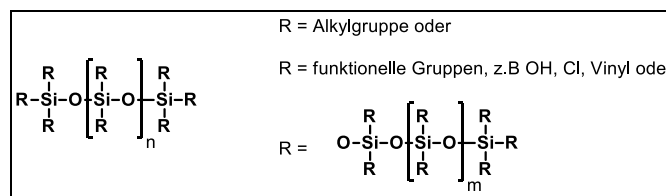


Abbildung 1: Allgemeiner Aufbau von Silikonen. <sup>(1)</sup>

Wissenschaftlich werden Silikone als Polysiloxane bezeichnet. Der bekannteste Vertreter der Polysiloxane ist das Polydimethylsiloxan (PDMS). Dieses besitzt die in Abbildung 1 dargestellte Grundstruktur, wobei es als Reste nur Methyleinheiten besitzt. Zur einfacheren Benennung von niedrigmolekularen Siloxanen wurde eine spezielle Nomenklatur eingeführt. Die Symbole und die entsprechenden unterschiedlichen Strukturen sind in Tabelle 1 abgebildet. <sup>(3)</sup>

Tabelle 1: Baueinheiten der Polysiloxane.

Symbol	M	D	T	Q
Struktur	$\begin{array}{c}   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{O} \end{array}$

Hierbei entspricht die Abkürzung M einer monofunktionellen Einheit, die z.B. einen Kettenabschluss ermöglicht. Mit D wird eine difunktionelle Einheit abgekürzt, mit deren Hilfe höhermolekulare Ketten und ringförmige Verbindungen aufgebaut werden können. Mit Hilfe der tri- (T) bzw. tetrafunktionellen (Q) Einheiten können verzweigte Silikone konstruiert werden und bilden damit die Basis für Harze und silikatähnliche Strukturen. <sup>(1)</sup>

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2 das  $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_5\text{M}^{\text{H}}$  abgebildet. Hierbei handelt es sich um ein Heptasiloxan, welches beidseitig über Si-H-Endgruppen verfügt.

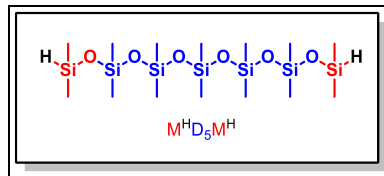


Abbildung 2: Struktur von  $M^H D_5 M^H$ .<sup>(3)</sup>

## 1.2. Poly(dimethylsiloxan) (PDMS)

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) um das einfachste bekannte Polysiloxan, welches aus alternierenden Si-O-Einheiten in der Hauptkette besteht. An jedem Siliziumatom sind in diesem Fall zwei Methylgruppen zu finden (siehe Abbildung 3).

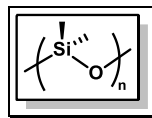


Abbildung 3: PDMS-Grundeinheit.

PDMS kann hierbei in unterschiedlicher Form, z.B. als viskose Flüssigkeit, Harz oder modifiziert als vernetztes Elastomer, hergestellt werden.<sup>(3)</sup> Da PDMS sowohl anorganische als auch organische Strukturmerkmale miteinander vereint, besitzt es besondere Eigenschaften, welche es von reinen organischen Polymeren unterscheidet. Aufgrund der starken Si-O-Bindung im PDMS besitzt es hohe Temperatur- (bis 250 °C) und UV-Beständigkeit, eine gute Chemikalienresistenz und eine schwere Entflammbarkeit. Allerdings kann durch Verwendung von sauren- bzw. basischen Reagenzien die Si-O-Bindung hydrolysiert werden.<sup>(4)</sup> Eine weitere Eigenschaft von PDMS ist die hohe Elastizität, die auch bei niedrigen Temperaturen von bis zu -100 °C erhalten bleibt. Grund hierfür ist, dass PDMS, aufgrund der sehr niedrigen Rotationsbarriere der Si-O-Bindung und den nur schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten, eine hohe Kettenbeweglichkeit besitzt.<sup>(5)</sup>

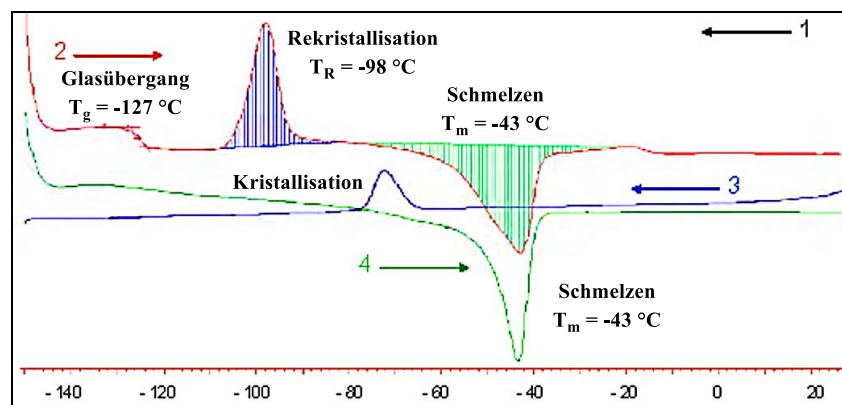


Abbildung 4: Typisches Spektrum einer Tief-Temperatur-DSC Messung von PDMS.<sup>(6)</sup>

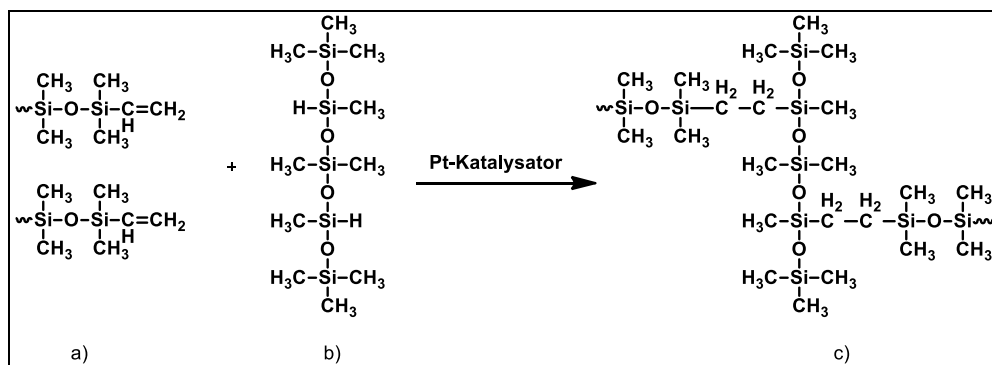


In Abbildung 4 ist eine typische Tieftemperatur-DSC von PDMS dargestellt. Hierbei wird das PDMS zuerst auf  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt (1) und anschließend von  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt (2). Während des Hochheizens werden verschiedene Übergänge beobachtet. Es ist zu erkennen, dass PDMS einen Glasübergang ( $T_g$ ) unterhalb der Raumtemperatur bei  $-127\text{ }^{\circ}\text{C}$  besitzt, weshalb PDMS bei Raumtemperatur in einem erweichten Zustand vorliegt. Nach dem Glasübergang bei  $-127\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfolgt eine Rekristallisation ( $T_r$ ) des PDMS bei  $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Der darauffolgende Übergang bei  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$  entspricht dem Schmelzen ( $T_m$ ) des PDMS. Nach dem Erwärmen auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird das PDMS erneut auf  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt (3). Hierbei wird ein exothermer Kristallisationspeak beobachtet. Beim erneuten Erwärmen auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird nur noch ein endothermer Schmelzpeak ( $T_m$ ) bei  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet (4).<sup>(6)</sup>

Wie bereits erwähnt, kann PDMS auch als vernetztes Elastomer vorliegen. Die Synthese beruht auf einer Vernetzung von zusätzlich funktionalisierten, linearen PDMS-Polymeren zu dreidimensionalen Netzwerken. Hierbei wird zwischen drei Vernetzungsprozessen unterschieden:<sup>(7)</sup>

- a. Kondensationsvernetzung
- b. Peroxidvernetzung
- c. Additionsvernetzung

Im Rahmen der Arbeit ist allerdings nur die Additionsvernetzung von Bedeutung. Hierbei wird mit Hilfe eines Platinkatalysators eine Additionsreaktion zwischen einer Silangruppe ( $\text{Si-H}$ ) des Vernetzers und einer Vinylgruppe einer PDMS-Kette katalysiert.<sup>(8)</sup>



**Abbildung 5:** Reaktionsschema einer Additionsvernetzung eines vinyl-terminierten linearen PDMS-Kautschuks (a) mit einem Silanvernetzer (b) in Gegenwart eines Platinkatalysators zu einem PDMS-Elastomer (c).

### 1.3. Hydrosilylierung

Hydrosilane besitzen im Vergleich zu ihren Kohlenstoffanaloga einige Vorteile. Zum einen sind Hydrosilane aufgrund ihrer, im Vergleich zu den Kohlenstoffanaloga (C-H-Bindungsenergie 416 kJ/mol), schwachen Si-H-Bindung (Bindungsenergie 323 kJ/mol) in der Lage, viele Reaktionen, wie z.B. die im Rahmen der Arbeit verwendete Hydrosilylierung, einzugehen. Zum anderen spricht die leichte Verfügbarkeit von Hydrosilanen bzw. von Silizium für eine Verwendung. Die Kohlenstoffchemie ist auf immer knapper werdende Ressourcen wie Erdöl und Kohle angewiesen, während Silizium nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erde ist. Die wohl wichtigste Reaktion der Hydrosilane ist die Hydrosilylierung, bei der organische oder anorganische Siliziumhydride an Mehrfachbindungen addiert werden (siehe Abbildung 6).<sup>(9)</sup>

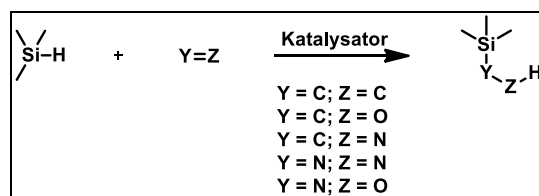


Abbildung 6: Allgemeines Schema der Hydrosilylierung von Doppelbindungen.

Als Ausgangsstoffe können Verbindungen verwendet werden, die über Zweifach- oder Dreifachbindungen verfügen. Hierbei kann es sich um Kohlenstoff-Kohlenstoff, Kohlenstoff-Sauerstoff, Kohlenstoff-Stickstoff, Stickstoff-Stickstoff oder Stickstoff-Sauerstoff Zweifach- oder Dreifachbindungen handeln.

Die erste Hydrosilylierung wurde im Jahre 1947 von Sommer *et al.* beschrieben, bei der 1-Octen mit Trichlorsilan umgesetzt wurde.<sup>(10)</sup> Seit dieser Zeit hat die Hydrosilylierung einen hohen Stellenwert, auch in der Industrie, erlangt und kann hierbei in verschiedenen Gebieten angewendet werden, um z.B. Alkylsilane herzustellen, Vernetzungsreaktionen durchzuführen oder Siloxane an organische Polymere anzubinden.

Die ersten Hydrosilylierungen wurden radikalisch mit Hilfe freier Silyl-Radikale gestartet, wobei die dafür notwendigen Silyl-Radikale durch UV-Licht, organische Peroxide oder thermisch erzeugt werden können.<sup>(11)</sup> Auch hier ist die Bildung von *n*-Octyltrichlorsilan von Sommer *et al.* das erste beschriebene Beispiel (siehe Abbildung 7).

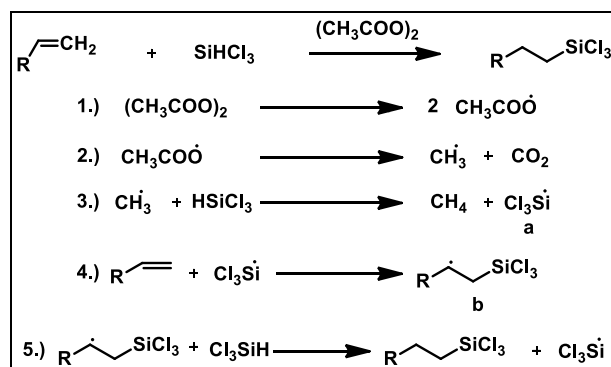


Abbildung 7: Radikalische Hydrosilylierung am Beispiel von *n*-Octyltrichlorsilan.<sup>(10)</sup>

Die Reaktion läuft über den in Abbildung 7 dargestellten radikalischen Mechanismus ab. Im ersten Schritt zerfällt das Diacetylperoxid zu zwei Acyloxyradikalen, welche anschließend jeweils zu einem Methylradikal und CO<sub>2</sub> zerfallen. Dieses Methylradikal greift anschließend am Trichlorsilan an, was zur Bildung von Methan und einem Silyl-Radikal **a** führt. Dieses Radikal reagiert anschließend mit dem entsprechenden Alken und es bildet sich das Radikal **b**, welches im letzten Schritt erneut mit einem Trichlorsilanmolekül reagiert und das gewünschte Alkylsilan bildet. Als Silankomponenten konnten allerdings nur Chlorsilane verwendet werden und die C-C-Mehrfachbindungen mussten Alkylsubstituenten besitzen. Ein weiterer Nachteil der radikalischen Hydrosilylierung ist die Oligomerbildung (Telomerisation), die besonders dann auftritt, wenn polymerisierbare Alkene verwendet werden. Dies konnte allerdings durch Verwendung von AIBN als Radikalstarter und Tris(trimethylsilyl)silan teilweise unterdrückt werden.<sup>(12)</sup>

Erst 1957 konnte durch die Einführung des Speier-Katalysators die Hydrosilylierung für die großtechnische Synthese erschlossen werden. Beim Speier-Katalysator handelt es sich um eine Lösung von Hexachloroplatinsäure(IV) in Propan-2-ol ([H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>] · 6H<sub>2</sub>O/*i*PrOH), der allerdings später durch den Karstedt-Katalysator verdrängt wurde, welcher sowohl aktiver als auch selektiver ist. Erst im Jahre 1991 wurde von Lappert *et al.* die Struktur des Karstedt-Katalysators aufgeklärt (siehe Abbildung 8).<sup>(13) (14)</sup>

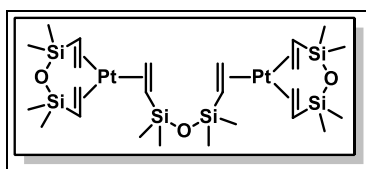


Abbildung 8: Struktur des Karstedt-Katalysators.

Für die Platin-katalysierte Hydrosilylierung wurde im Jahre 1965 von Chalk und Harrod folgender Mechanismus postuliert (siehe Abbildung 9).<sup>(15)</sup>

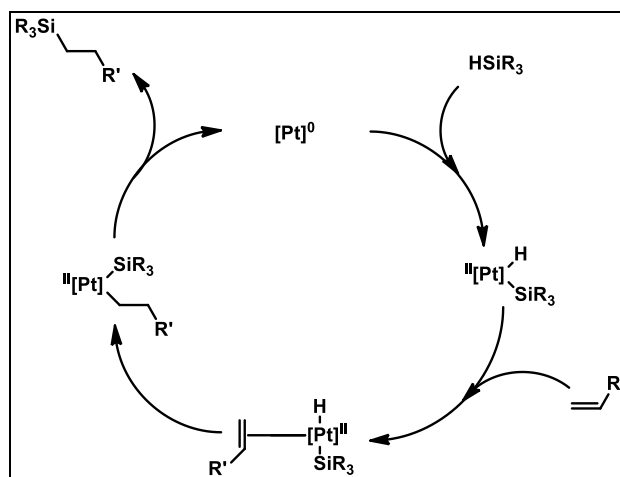


Abbildung 9: Hydrosilylierungsmechanismus nach Chalk und Harrod. <sup>(15)</sup>

Im ersten Schritt findet eine oxidative Addition des Silans an den Übergangsmetallkomplex statt. Als nächstes erfolgt eine  $\eta^2$ -Koordination des Alkens mit anschließender Alkeninsertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung und im letzten Schritt wird mit Hilfe einer reduktiven Eliminierung sowohl das Produkt abgespalten als auch der Katalysator regeneriert.

Allerdings können sich während der Katalyse mit Pt auch  $Pt^0$ -Partikel bilden, welche dann zu Nebenreaktionen bzw. Katalysatorverlust führen. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren verstärkt Katalysatoren auf Lanthanoidbasis (Ln) erforscht. <sup>(16)</sup>

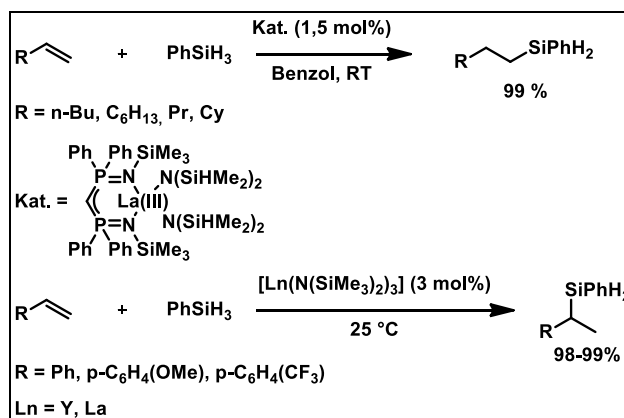


Abbildung 10: Literaturbekannte  $Ln^{3+}$ -Komplexe für die Hydrosilylierung von Olefinen. <sup>(17)(18)</sup>

Im Vergleich zu den Platin-Katalysatoren besitzen Lanthanoid-Katalysatoren einige Vorteile. Zum einen sind Lanthanoide kostengünstiger als Platin, zum anderen ist es mit ihnen möglich, eine enantioselektive Katalyse durchzuführen. Der von Marks *et al.* postulierte Katalysezyklus für die Lanthanoid-Katalyse wird im Folgenden dargestellt (siehe Abbildung 11). <sup>(16)</sup>

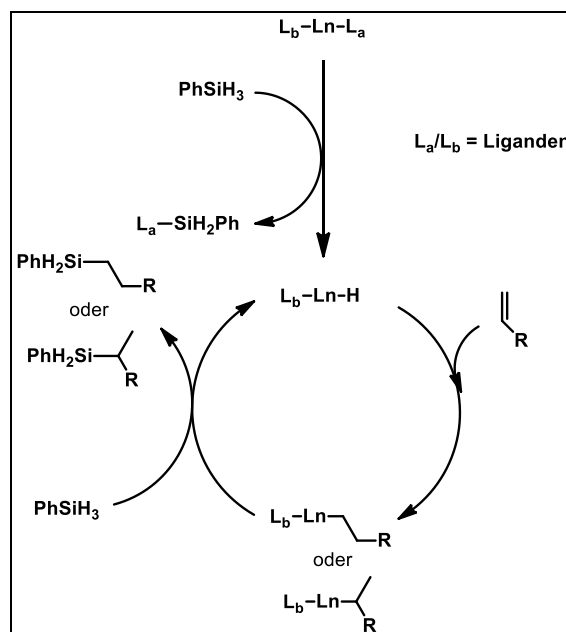
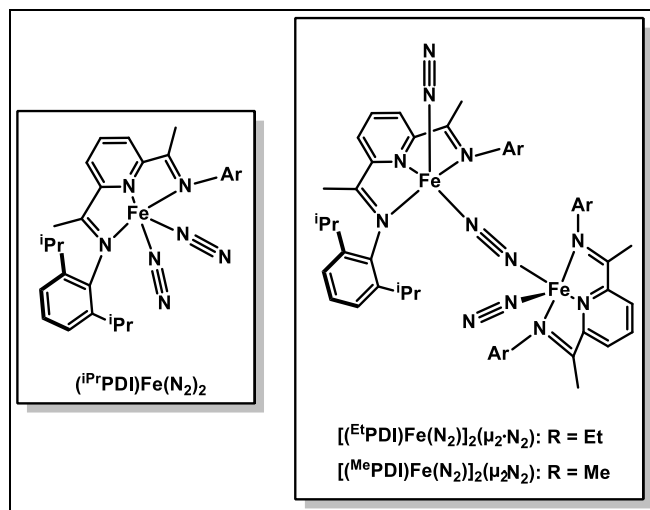


Abbildung 11: Katalysezyklus für die Lanthanoid-katalysierte Hydrosilylierung. <sup>(16)</sup>

Im ersten Schritt des Zyklus, der auch als Initiierungsschritt bezeichnet wird, reagiert der aktive Ligand mit dem Silan. Hierbei werden als Produkte  $L_a-SiH_2Ph$  und das Metallhydrid  $L_b-Ln-H$  erhalten. Das *in situ* generierte Metallhydrid stellt die katalytisch aktive Spezies dar und reagiert anschließend mit dem Alken, wobei das Alken in die Lanthanoid-Hydrid-Bindung insertiert und sowohl lineare als auch verzweigte Produkte entstehen können. Im letzten Schritt reagiert dieses Intermediat mit einem weiteren Äquivalent des Silans und es wird sowohl das gewünschte Produkt erhalten, als auch die katalytisch aktive Spezies zurückgebildet.

Neben Platin und Lanthanoiden können auch Katalysatoren auf Eisenbasis für die Hydrosilylierung eingesetzt werden. Im Jahre 1960 wurde in der Literatur zum ersten Mal von einer eisenkatalysierten Hydrosilylierung von Alkenen und Olefinen berichtet. <sup>(19)</sup> Als Katalysator dienen hier Eisen-carbonyl-Verbindungen, weshalb für die Reaktion hohe Temperaturen nötig sind. Wrighton und Schroeder beschrieben im Jahre 1977 eine photokatalytische Hydrosilylierung, bei der Eisenpentacarbonyl ( $Fe(CO)_5$ ) als Präkatalysator eingesetzt wurde. <sup>(20)</sup> Um die katalytisch aktive Spezies zu generieren, sind allerdings hohe Temperaturen oder ultraviolettes Licht vonnöten. Ein weiterer Nachteil ist, dass bei der Verwendung viele Nebenreaktionen stattfinden können. Bei der Hydrosilylierung von Wrighton und Schroeder wurde z.B. ein Gemisch aus Alkan-, Alkylsilyl- und Alkensäure-Produkten erhalten.



**Abbildung 12:** Einkerniger- bzw. zweikerniger Eisen-Stickstoffkomplex als Präkatalysator für die Hydrosilylierung;  
*(Ar = Arylgruppe).<sup>(21) (22)</sup>*

2004 wurde der Bis(imino)pyridin-Eisen-Stickstoff-Komplex  $((iPrPDI)Fe(N_2)_2)$  (siehe Abbildung 12 links) als geeigneter Präkatalysator für Hydrosilylierungen von Alkenen und Alkinen entdeckt. Durch Modifizierung dieses Katalysators wurde der in Abbildung 12 rechts abgebildete Katalysator erhalten, welcher deutlich besser für die Hydrosilylierung von Alkenen geeignet ist.<sup>(22)</sup>

## 2. Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit sollten durch Kombination von konjugierten Polymeren und Siloxan-Seiten- bzw. Hauptkettensegmenten neuartige Polymere synthetisiert werden, die die Eigenschaften beider Materialklassen vereinen. Hierfür sollten unter anderem neuartige Polyfluorene, Leiterpolymere, Polythiophene und Donor-Akzeptor-Copolymere mit Siloxan-Seitenketten synthetisiert werden (siehe Abbildung 13).

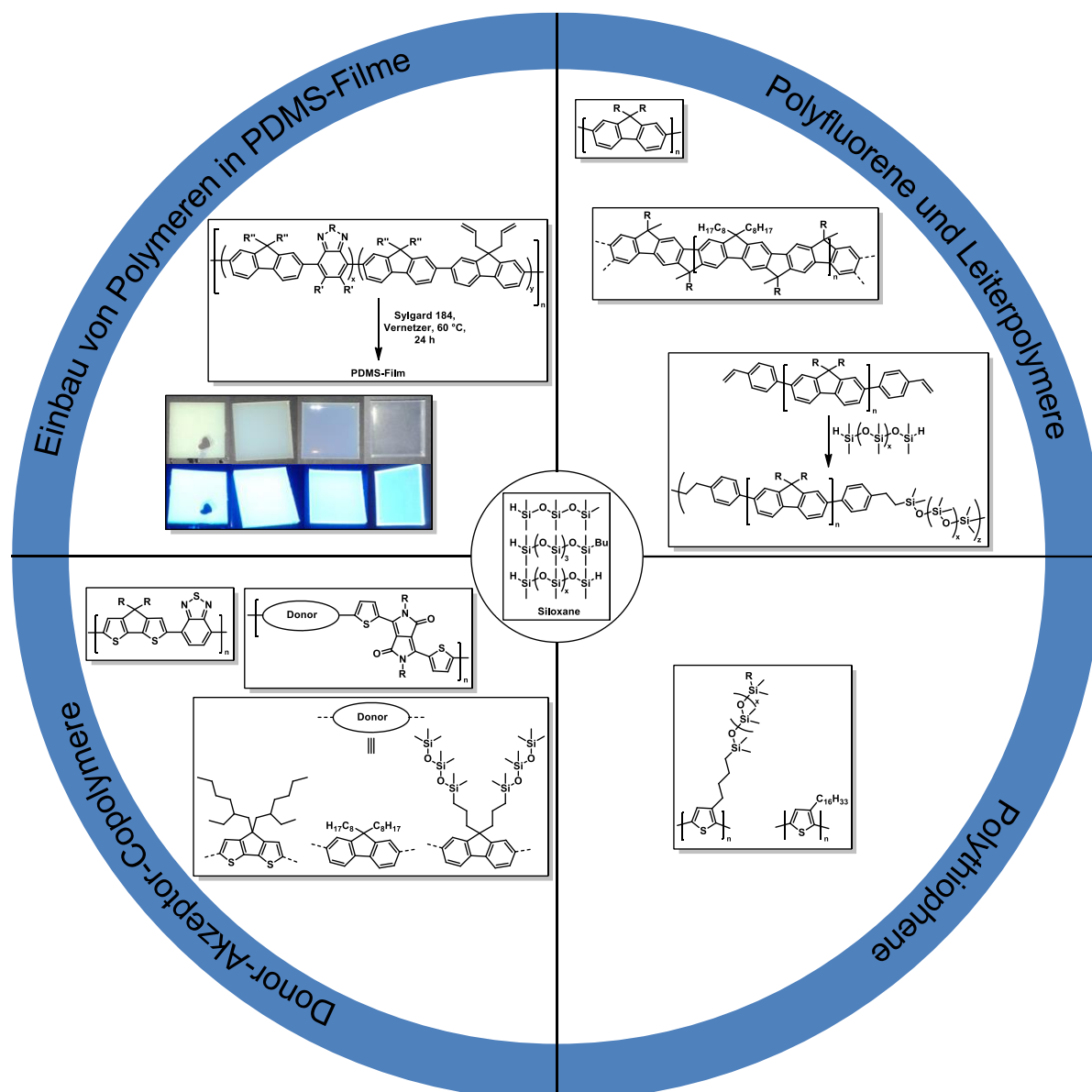


Abbildung 13: Zielverbindungen dieser Doktorarbeit.

Durch Veränderung der Kettenlänge der eingesetzten Siloxane sollten mögliche Einflüsse auf die optischen und thermischen Eigenschaften der Polymere untersucht werden. Hierfür sollten die Polymere mittels UV/Vis-, PL-, TGA- und DSC-Messungen untersucht werden. Des

Weiteren sollte untersucht werden, ob die eingesetzten Siloxane einen Einfluss auf die Löslichkeit der entsprechenden Polymere besitzen. In der Literatur zeigten Mori *et al.*, dass bereits der Einbau von Disiloxanen in die Seitenkette von Polythiophenen einen bemerkenswerten Einfluss auf die Löslichkeit dieser Polymere hat. So konnten Mori *et al.* siloxanhaltige Polythiophene mit einem Molekulargewicht von bis zu 280.000 g/mol herstellen, die bereits in Lösungsmitteln wie Hexan löslich sind.<sup>(23)</sup>

Zusätzlich sollten PDMS-Filme hergestellt werden, in welche konjugierte Polymere mit Hilfe einer Additionsvernetzung eingebaut werden sollten (siehe Abbildung 5). Die hergestellten Filme sollten anschließend in Zug-Dehnungs-Messungen auf eine mögliche Änderung der optischen Eigenschaften der PDMS-Filme unter mechanischer Beanspruchung untersucht werden. Da aus einer Veröffentlichung von Kubo *et al.* bereits Beispiele bekannt sind, in denen konjugierte Polymere in PDMS-Filme eingebaut wurden, sollten die hier hergestellten Polymere mit den strukturell ähnlichen Polymeren von Kubo *et al.* verglichen werden.<sup>(24)</sup>



### 3. Allgemeiner Teil

#### 3.1. Polyfluorene

##### 3.1.1. Einleitung

Polyfluorene und deren Derivate zählen zu den Stufenleiter-Poly(*para*-phenylen)en und zählen seit Jahrzehnten zu den Zugpferden im Bereich der optoelektronischen Bauelemente.

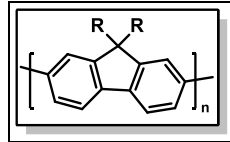


Abbildung 14: Allgemeine Struktur eines dialkylierten Polyfluorens.

In Abbildung 14 ist die Struktur eines dialkylierten Polyfluorens dargestellt. Hierbei wird das Grundgerüst aus *para*-verknüpften Phyleneinheiten aufgebaut, die über Methylenbrücken miteinander verbunden sind. Zur besseren Löslichkeit des Polymers ist dieses am Brückenkohlenstoffatom zweifach alkyliert.<sup>(25)</sup>

Dialkylierte Polyfluorene besitzen interessante Eigenschaften, weshalb sie in den Mittelpunkt der Forschung gerückt sind. Sie sind zum einen thermisch und chemisch stabil und zum anderen verfügen sie über interessante optische Eigenschaften. So besitzen sie in Lösung bzw. im Film eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute von 80 % bzw. 50 % und werden aufgrund ihres Emissionsmaximums zwischen 415 und 420 nm auch als Blauemitter bezeichnet.<sup>(26)</sup>

Das erste Polydialkylfluoren wurde von Yoshino *et al.* im Jahre 1989 synthetisiert (siehe Abbildung 15).<sup>(27) (28)</sup>

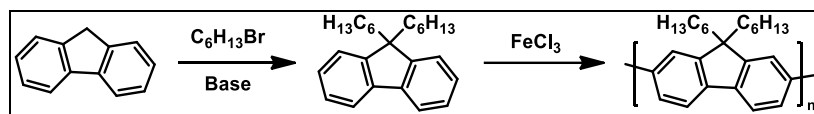


Abbildung 15: Erstes synthetisiertes Poly(dihexylfluoren) nach Yoshino *et al.*

Hierbei wird die Synthese ausgehend vom nichtalkylierten Fluoren durchgeführt, welches im ersten Schritt zweifach am Brückenkohlenstoffatom alkyliert wird. Das hierbei erhaltene Dialkylfluoren wird anschließend mittels Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) in einer oxidativen Kupplung zum Polymer umgesetzt. Das hier hergestellte Polymer besitzt ein Molekulargewicht von etwa 5.000 g/mol und ein Emissionsmaximum bei 470 nm und stellt somit einen der ersten polymeren Blauemitter dar. Allerdings wurden über die oxidative Kupplung zum einen nur geringe Molmassen erhalten und zum anderen besitzt das Polymer viele Fehlverknüpfungen, welche Strukturdefekte darstellen.

Aufgrund dessen werden heutzutage Übergangsmetall-katalysierte Aryl-Aryl-Polykondensationen nach Suzuki oder Yamamoto angewendet. <sup>(26)</sup> Bei der Suzuki-Kreuzkupplung werden bromfunktionalisierte Monomere und Monomere mit Boronsäurefunktionalitäten unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) als Katalysator und einer Base miteinander umgesetzt (siehe Abbildung 16). <sup>(29)</sup>

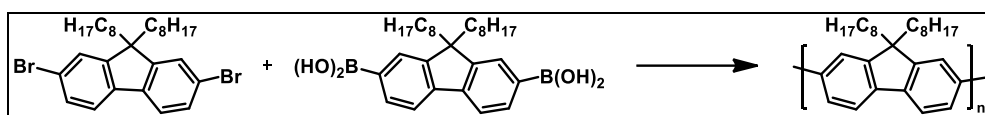


Abbildung 16: Suzuki-Kreuzkupplung zur Synthese von Poly(9,9-dioctyl-fluoren-2,7-diyl).

Hierbei konnte innerhalb von 24 h Poly(9,9-dioctyl-fluoren-2,7-diyl) mit einem Molekulargewicht von über  $M_n = 100.000$  g/mol erhalten werden. Bei der Synthese muss allerdings darauf geachtet werden, dass die eingesetzten Monomere in einer 1:1-Stöchiometrie eingesetzt werden. Da Boronsäuren allerdings oftmals schwer zu reinigen sind, stellt diese Voraussetzung ein Problem dar. <sup>(30)</sup>

Um diese Problematik zu umgehen, werden die im Rahmen dieses Kapitels synthetisierten Polyfluorene mittels Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto hergestellt, bei der dihalogenierte Monomere miteinander verknüpft werden. <sup>(31)</sup> Im Jahre 1971 wurde von Semmelhack *et al.* die erste Synthesevariante veröffentlicht, welche dann von Yamamoto *et al.* modifiziert wurde. Dadurch wurde die Synthese von  $\pi$ -konjugierten Polymeren, wie z.B. Poly(dialkylfluoren)en, ermöglicht. <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup> Bei der Polykondensation nach Yamamoto wird Bis(cyclooctadien)nickel(0) ( $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ) equimolar zugesetzt und als Hilfsligand 2,2'-Bipyridin verwendet. Da das verwendete Ni(0)-Reagenz allerdings sehr teuer ist und mindestens in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muss, stellt dies einen großen Nachteil dieser Synthese dar. Der Mechanismus der Yamamoto-Kupplung ist literaturbekannt und wird im Folgenden nicht genauer erläutert. <sup>(31)</sup> <sup>(34)</sup>

### Polyfluorene mit Siloxan-Gruppen

Organische und polymere Systeme, in die Siloxane eingebaut sind, zeigen eine deutliche Veränderung in ihren thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften, aber auch in ihrer Mischbarkeit bzw. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. <sup>(35)</sup> <sup>(36)</sup> Diese Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften führen zu einer verbesserten Prozessierbarkeit der Materialien. <sup>(37)</sup> <sup>(38)</sup>

In der Literatur sind nur wenige Beispiele zu finden, in denen Polyfluorene mit Siloxanen kombiniert wurden (siehe Abbildung 17 und Abbildung 18). Ein Beispiel für die Verwendung

von siloxanhaltigen Polyfluorenen ist der Einbau in Polymer-Leuchtdioden (PLEDs) zur Unterdrückung der Aggregation, da der Einsatz von Polyfluorenen in PLEDs dadurch begrenzt ist, dass diese im Feststoff zu Aggregation neigen, wenn sie längere Zeit über der Glasübergangstemperatur gehalten werden. Diese Aggregation hat einige ungewollte Effekte zur Folge, wie z.B. eine Excimer-Bildung begleitet von einer verbreiterten Emissionsbande bei höheren Wellenlängen (>500 nm).<sup>(39)</sup> Diese verbreiterte Emissionsbande hat zur Folge, dass keine reine blaue Fluoreszenz vorliegt und die Polymere deshalb nicht mehr als Blauemitter in z.B. OLEDs eingebaut werden können. Neben der Verwendung von siloxanhaltigen Polyfluorenen gibt es zahlreiche Ansätze, um diesen ungewollten Effekt zu unterbinden, wobei die meisten auf einer Unterdrückung der Aggregation der Polymerstränge und der einhergehenden Excimer-Bildung beruhen. Mögliche Lösungen sind hierbei der Einbau von sperrigen Gruppen wie Anthracen als Endcapper<sup>(40)</sup><sup>(41)</sup> oder der Einbau von Spirobifluoren-Einheiten in die Polymere, was eine Hinderung der molekularen Aggregation zur Folge hat.<sup>(42)</sup><sup>(43)</sup> Ein Beispiel für ein siloxanhaltiges Polyfluoren zum Einbau in PLEDs ist in Abbildung 17 dargestellt.

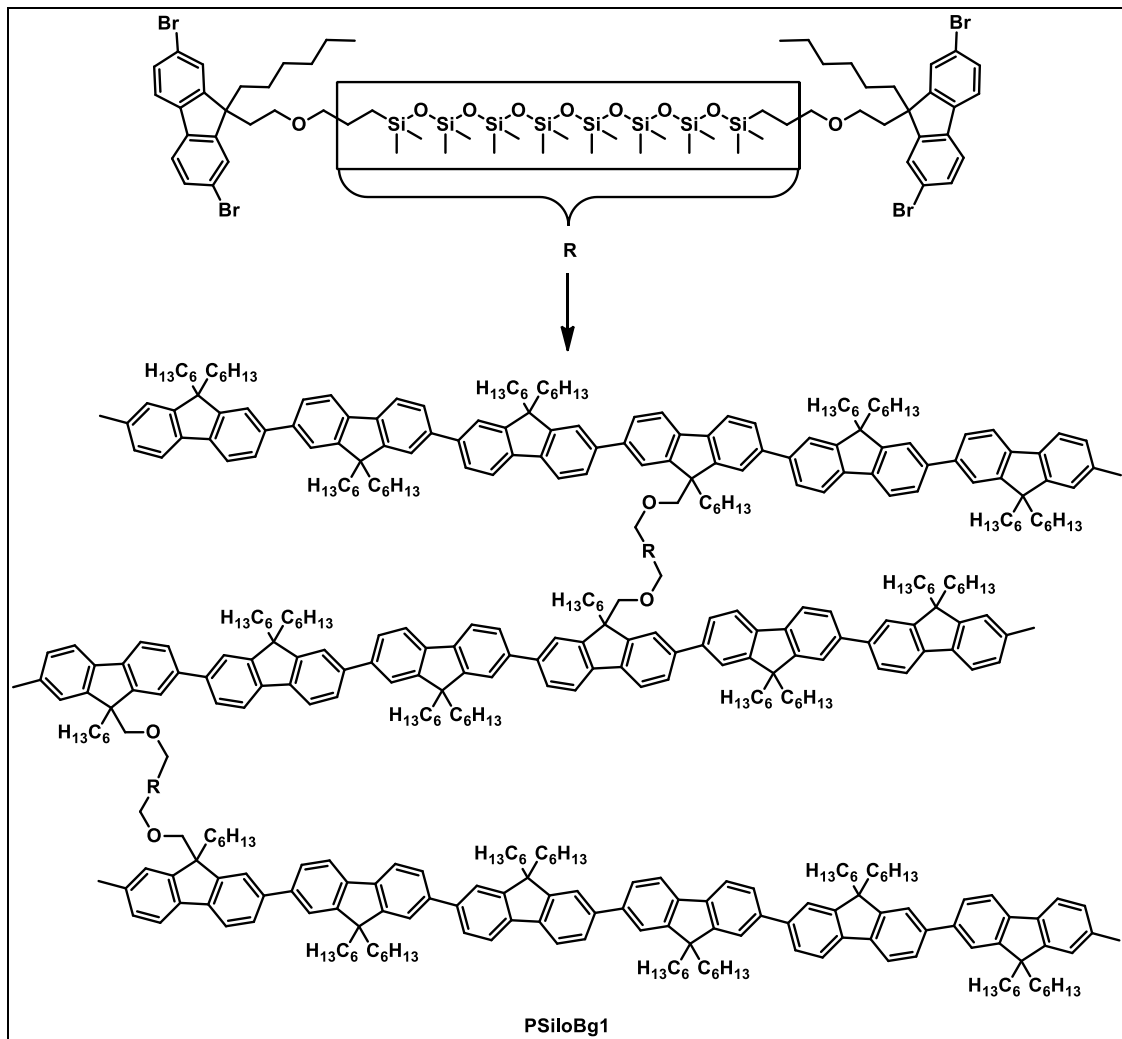


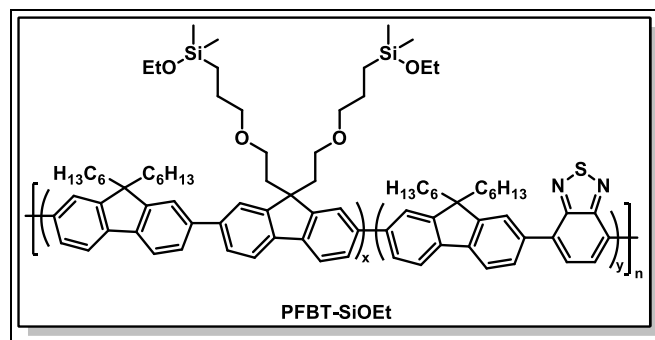
Abbildung 17: Schematische Darstellung von **PSiloBg1**.<sup>(39)</sup>

Beim hier gezeigten **PSiloBg1** handelt es sich um ein lösliches, verbrücktes Polyfluoren, in dem Poly(dihexylfluoren)-Ketten über Siloxan-Linker miteinander verbunden sind. Ein Vorteil dieser Siloxan-Linker ist, dass die Dimethylsiloxan-Einheit des Poly(dimethylsiloxan)-Linkers sterisch anspruchsvoller ist als die Methylengruppen eines Alkylen-Linkers. Des Weiteren halten ausreichend lange Siloxan-Linker die einzelnen Ketten des Polymers auseinander. Dies führt zu einer effektiveren Hinderung der Aggregation und der Excimer-Bildung von Polyfluoren-Ketten. Dies lässt sich anhand der Fluoreszenzspektren beweisen, da hier keine Hinweise auf eine Excimer-Bildung zu erkennen sind. Zusätzlich ist auch nach einer thermischen Behandlung oberhalb der Glasübergangstemperatur im Festkörperfluoreszenzspektrum keine signifikante Zunahme der Excimer-Bildung bei Wellenlängen größer als 500 nm zu erkennen.<sup>(39)</sup>

Zusätzlich hat der Siloxan-Linker einen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften des Polymers. Das von Cho *et al.* hergestellte **PSiloBg1** wurde mittels Kreuzkupplung nach

Yamamoto aus 2,7-Dibrom-9,9'-dihexylfluoren und dem in Abbildung 17 dargestellten verbrückten Monomer 1,15-Bis[3-[2-(2,7dibrom-9-hexyl-9H-fluoren-9-yl)ethoxy]propyl]-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-octasiloxan synthetisiert. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Mengen des verbrückten Monomers eingesetzt (1 mol% und 3 mol%). Es konnte gezeigt werden, dass sich die thermischen Eigenschaften der verbrückten Polymere von denen des reinen Poly(di-hexylfluoren)s (**PDHF**) unterscheiden. <sup>(39)</sup> Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen der Polymere zeigt, dass mit steigendem Siloxangehalt auch die Glasübergangstemperatur der Polymere steigt. Für das reine **PDHF** wird eine Glasübergangstemperatur von 75 °C erhalten, während für die verbrückten Polymere Werte von 106 °C (1 mol%) bzw. 110 °C (3 mol%) erhalten werden. Dieser Unterschied beruht darauf, dass mit steigendem Siloxangehalt auch der Netzwerkcharakter der Polymere zunimmt und sich deshalb die Glasübergangstemperatur erhöht. <sup>(39)</sup>

Eine weitere Kombinationsmöglichkeit von Polymeren und Siloxanen ist der Einbau von Polymeren in PDMS-Filme. Ein Beispiel hierfür lieferten Kubo *et al.* im Jahr 2014 durch die Synthese des siloxanhaltigen Polyfluorens **PFBT-SiOEt** (siehe Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Für den Einbau in PDMS-Filme verwendetes **PFBT-SiOEt**.

Dieses Polymer verfügt über eine reaktive Ethoxysilyl-Einheit in der Seitenkette, welche über eine polymeranaloge Hydrosilylierung in das Polymer eingebaut wird (siehe Abbildung 19). Hierfür wird zunächst das **PFBT-Allyl** über eine Suzuki-Kreuzkupplung hergestellt und dieses anschließend in einer Hydrosilylierung unter Verwendung eines Platin-Katalysators zu **PFBT-SiOEt** umgesetzt. <sup>(24)</sup>

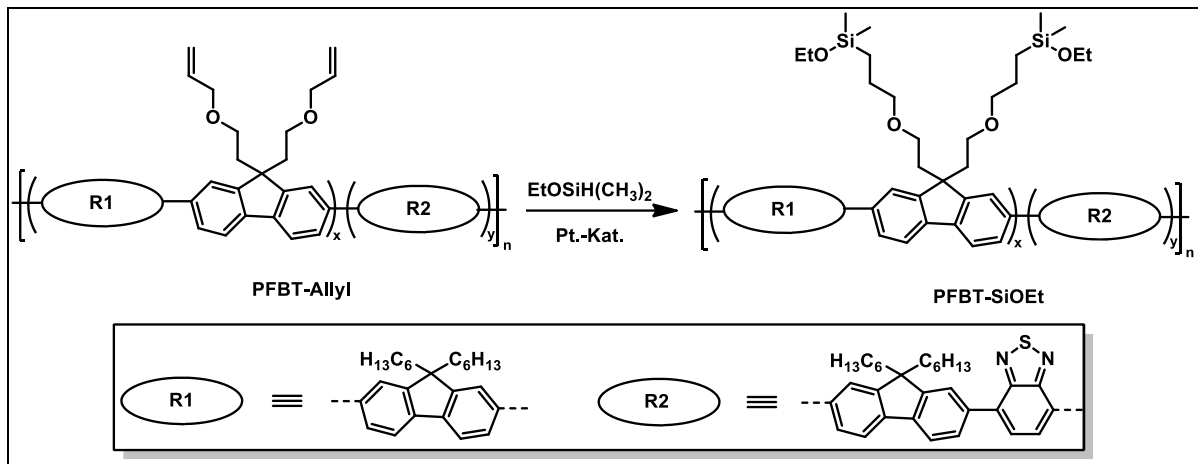


Abbildung 19: Synthese von PFBT-SiOEt.

Aufgrund der endständigen Ethoxysilyl-Gruppe kann dieses Polymer in einer Sol-Gel-Reaktion eingesetzt und dadurch in eine Silikon-Matrix eingebaut werden, da sich zwischen Polymer und PDMS kovalente Bindungen ausbilden. Bei der Sol-Gel-Reaktion wird das Ethoxysilyl-terminierte Polymer mit einem Silanol-terminierten PDMS und Tetraethoxysilan umgesetzt und dadurch ein vernetzter PDMS-Film erhalten (siehe Abbildung 20).

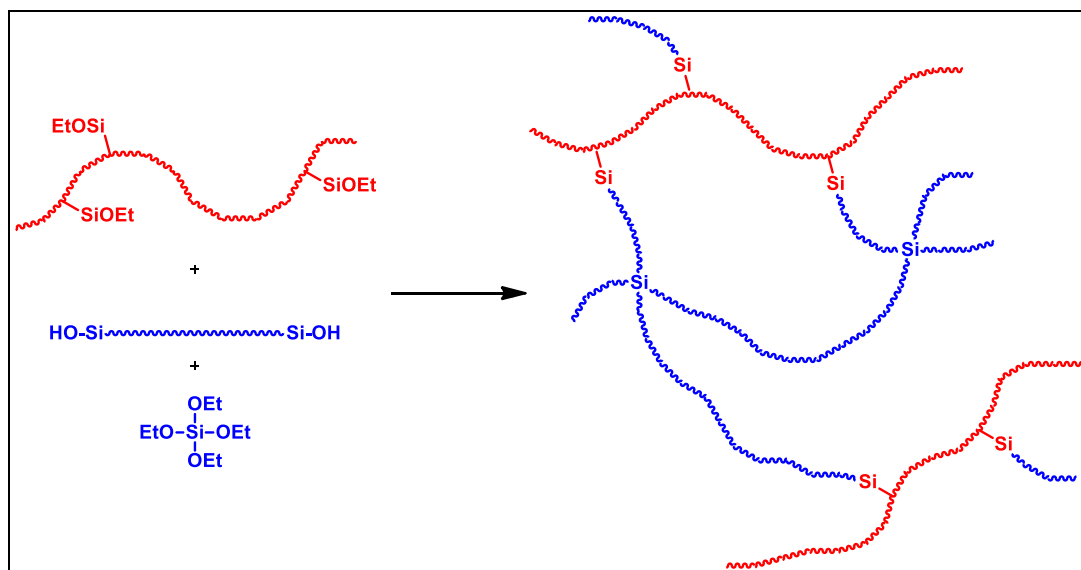


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Reaktion. <sup>(24)</sup>

Bei der Umsetzung von PFBT-SiOEt in der Sol-Gel-Reaktionen erhielten Kubo *et al.* einen transparenten und fluoreszenten Silikon-Film, während bei der Umsetzung von PFBT-Allyl ein heterogener bzw. heterophasiger Film erhalten wurde. Dies zeigt, dass in diesem Fall für einen erfolgreichen Einbau in den PDMS-Film endständige Ethoxysilyl-Gruppen vorhanden sein müssen. Die optischen Eigenschaften des Polymers und des Silikon-Films unterscheiden

sich nur gering, was darauf schließen lässt, dass der Einbau in die Silikon-Matrix erfolgreich ist und der **PFBT**-Block auch nach dem Einbau seine  $\pi$ -konjugierte Struktur beibehält. <sup>(24)</sup>

### 3.1.2. Motivation und Strategie

In diesem Teil der Arbeit sollten unterschiedliche siloxanhaltige Polyfluorene hergestellt werden. Hierbei sollten sowohl Fluoren-Siloxan-Blockcopolymerer als auch Fluoren-Homopolymere mit Siloxan-Seitengruppen synthetisiert werden (siehe Abbildung 21).

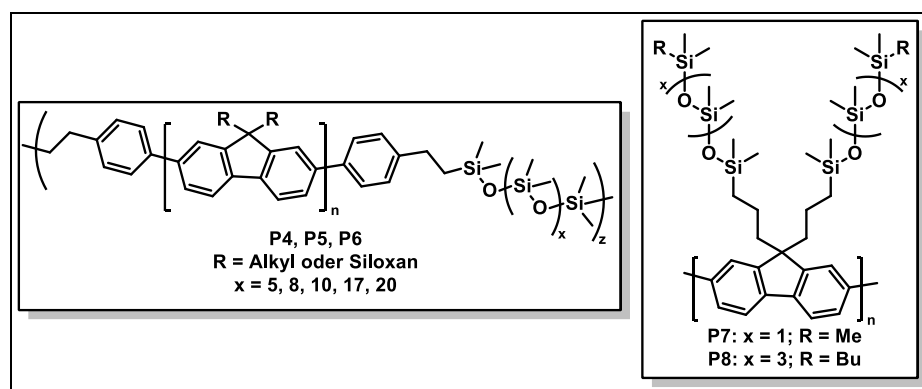


Abbildung 21: Zielpolymere dieses Kapitels.

Für die Synthese der Copolymerer sollten insgesamt fünf unterschiedlich lange Siloxan-Blöcke ( $x = 5, 8, 10, 17, 20$ ) verwendet werden, um einen Einfluss der Kettenlänge des Siloxans auf die Eigenschaften der Copolymerer zu untersuchen. Für die Homopolymere sollten als Seitenketten ein Tri- und ein Pentasiloxan verwendet werden, um auch hier den Einfluss der Länge der Siloxankette auf die Eigenschaften des Homopolymers zu untersuchen. In Abbildung 22 ist die Retrosynthese der siloxanhaltigen (Co-)Polymere dargestellt. Für die Synthese der Copolymerer sollten die Monomere **2**, **3** und **4** in einer Kreuzkupplung nach Yamamoto unter Verwendung von 4-Bromstyrol als Endcapper zu den Präpolymeren **P1**, **P2** und **P3** umgesetzt werden (Abbildung 22 links). Diese Präpolymere sollten anschließend in einer polymeranalogen Hydrosilylierung mit den fünf dargestellten beidseitig Si-H-terminierten Siloxanen zu den Copolymeren **P4**, **P5** und **P6** umgesetzt werden. Für die Synthese der Homopolymere (Abbildung 22 rechts) sollten die Monomere **2** und **5** ebenfalls mit Hilfe einer Kreuzkupplung nach Yamamoto zu den Homopolymeren **P7** und **P8** umgesetzt werden. Alle erhaltenen Polymere sollten anschließend mittels GPC-, UV/Vis-, PL-, NMR-, TGA- und DSC-Messungen charakterisiert werden. Zusätzlich sollten die Homopolymere auf ihre Löslichkeit hin untersucht werden, da aus der Literatur bekannt ist, dass der Einbau von Siloxan-Segmenten in die Polymere eine Verbesserung der Löslichkeit in Lösemitteln wie Propanol oder Butanol zur Folge hat.

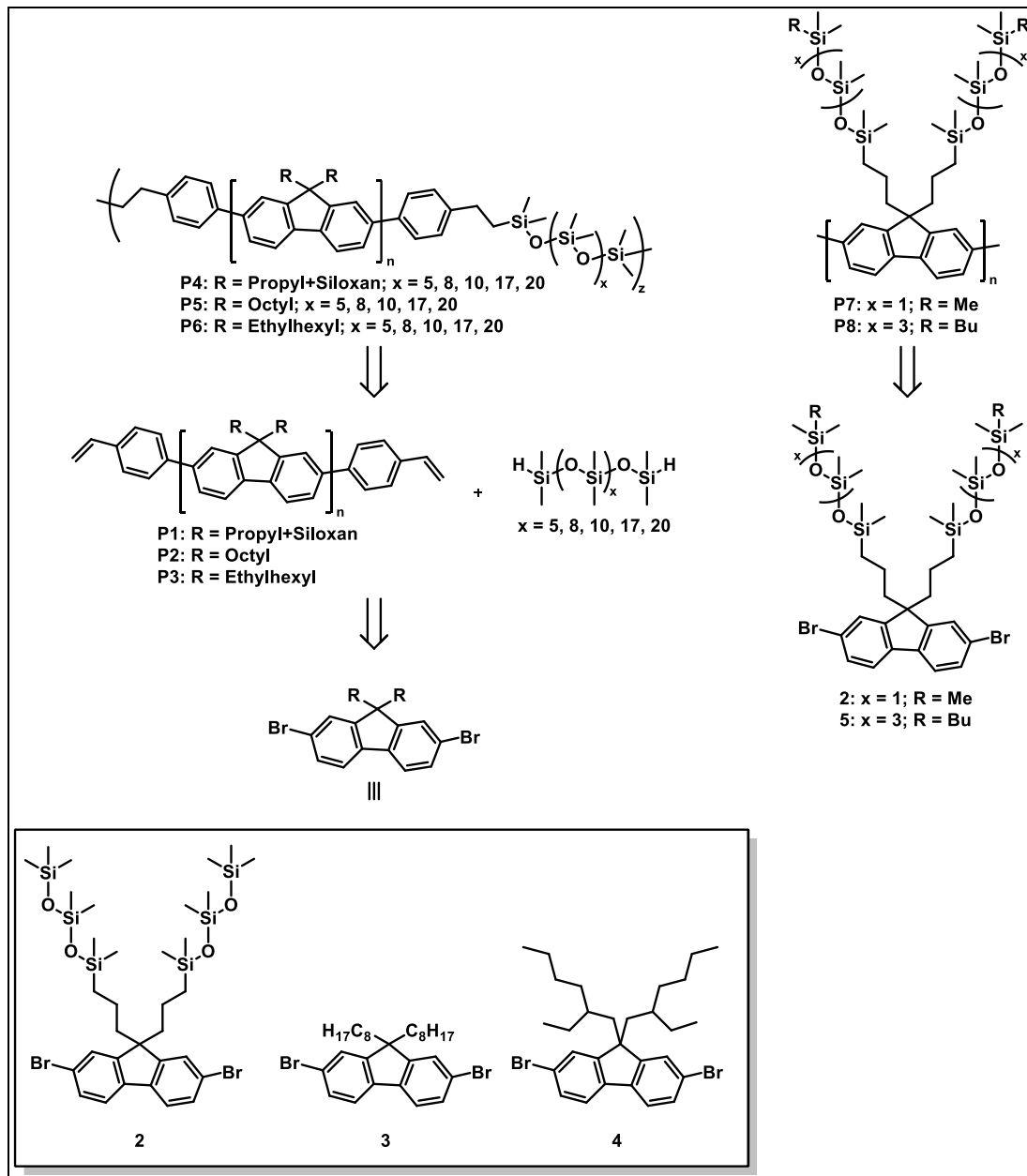


Abbildung 22: Retrosynthetische Überlegungen zu den siloxanhaltigen (Co-)Polymeren.

### 3.1.3. Synthese der Monomere

#### Synthese der Fluoren-Bausteine

In Abbildung 23 ist das Reaktionsschema der Synthese der Monomere **2**, **3**, **4** und **5** ausgehend von 2,7-Dibromfluoren dargestellt. Im ersten Schritt der Synthese wird 2,7-Dibromfluoren unter Verwendung verschiedener Alkylierungsmittel unter basischen Bedingungen zweifach alkyliert. Als Alkylierungsmittel werden Allyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylbromid verwendet um die alkylierten Fluorene **1**, **3** und **4** zu erhalten.



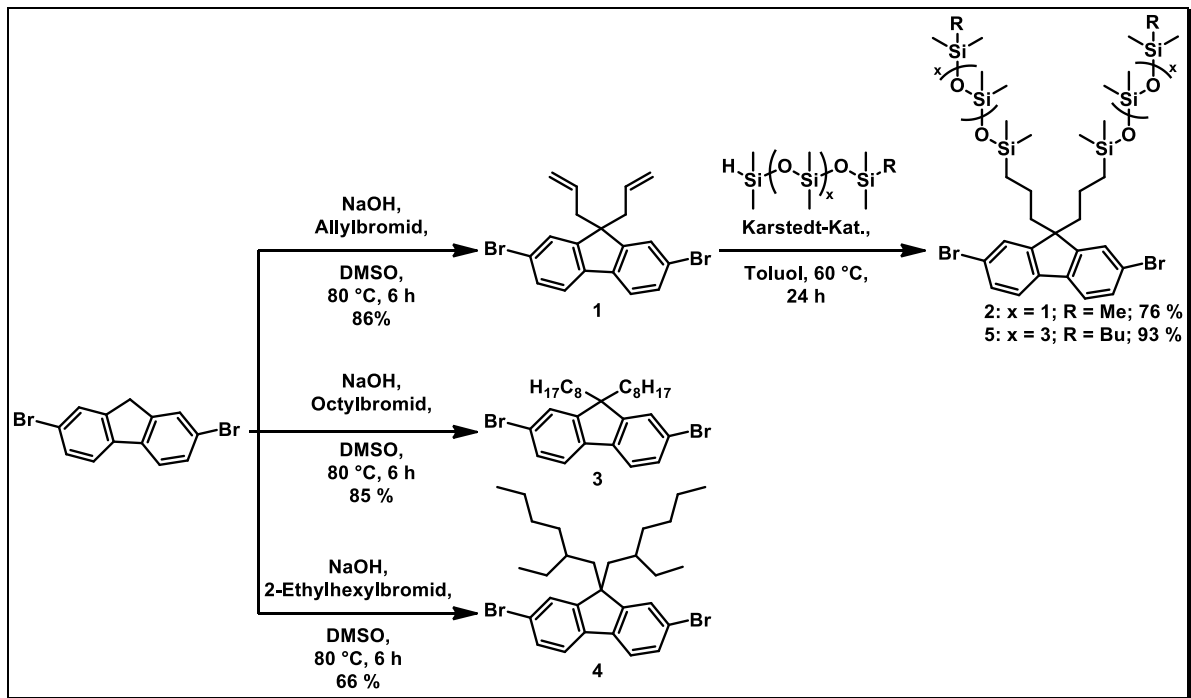


Abbildung 23: Synthese der Fluoren-Monomere 2, 3, 4 und 5.

Die erfolgreiche Umsetzung des unalkylierten Fluorens kann anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bewiesen werden und wird beispielhaft an Allylfluoren **1** gezeigt (siehe Abbildung 24).

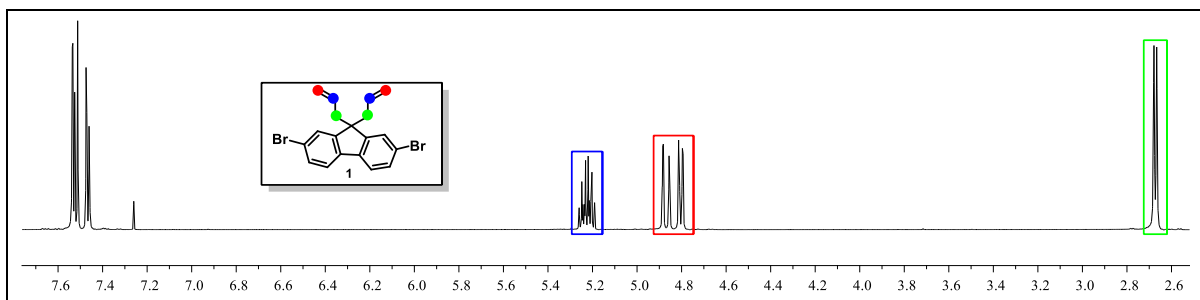


Abbildung 24: Protonenspektrum von Allylfluoren **1** in deuteriertem Chloroform.

Hier sind mit den beiden Multipletts bei 5,30 und 4,91 ppm die charakteristischen Signale der Doppelbindungen der Allylseitenkette gut zu erkennen, während für Protonen von unalkylierten Brückenkohlenstoffatomen kein Signal mehr zu erkennen ist. Zusätzlich ist bei 2,67 ppm das Signal für die beiden zum Brückenkohlenstoffatom *alpha*-ständigen Methylengruppen in Form eines Dubletts zu erkennen.

Für die Synthese der Monomere **2** und **5** wird Allylfluoren **1** unter Verwendung von 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan bzw. 1-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan und dem Karstedt-Katalysator hydrosilyliert. Auch hier wird der erfolgreiche Umsatz des Allylfluorens **1** mit Hilfe des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nachgewiesen. In Abbildung 25 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der siloxanhaltigen Fluorene **2** (oben) und **5** (unten) dargestellt.

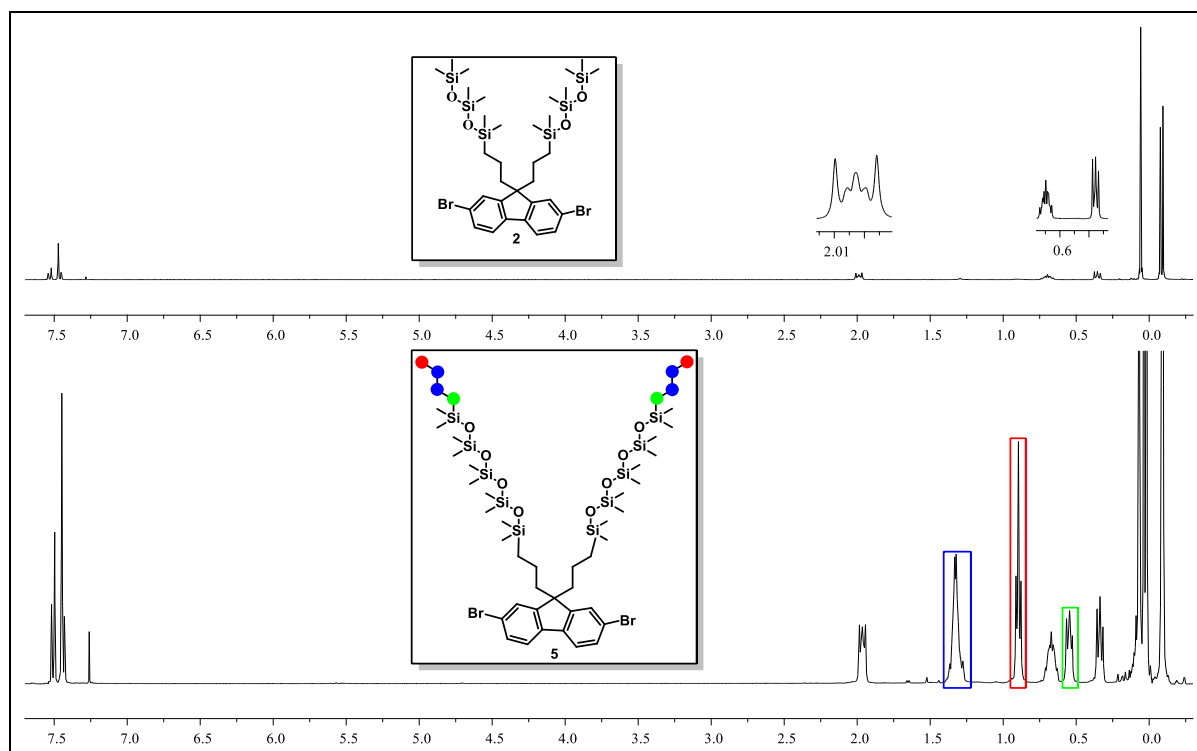


Abbildung 25: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Monomere **2** (oben) und Monomer **5** (unten).

Bei beiden ist zu erkennen, dass die charakteristischen Signale der Doppelbindungen nicht mehr zu erkennen sind. Stattdessen sind im Bereich um 0 ppm die Signale der Siloxanketten zu erkennen. Im Fall von Fluoren **2** sind dies drei Singulets bei 0,03, -0,10 und -0,12 ppm. Das Signal bei 0,03 ppm entspricht hierbei dem Signal der sechs endständigen Methylgruppen, während die beiden anderen Signale von den acht restlichen Methylgruppen der Siloxankette stammen. Des Weiteren sind für die Monomere **2** und **5** im aliphatischen Bereich noch drei Signale für die sechs CH<sub>2</sub>-Gruppen des Propyl-Spacers zu erkennen. Hierbei wird das Multipllett bei 2,03 ppm den beiden zum Brückenkohlenstoffatom *alpha*-ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen zugeordnet. Die übrigen Methyleneinheiten des Propyl-Spacers werden dem Multipllett bei 0,71 ppm und dem Tripllett bei 0,37 ppm zugeordnet, wobei das Tripllett dem Signal der zum Siliziumatom *alpha*-ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen entspricht. Für Monomer **5** sind zusätzlich zu diesen Signalen noch drei weitere Signale im aliphatischen Bereich zu erkennen, die den Signalen der Butyl-Reste der Siloxanketten entsprechen. Das Multipllett bei 1,35 ppm (blau markiert) wird den vier internen CH<sub>2</sub>-Gruppen zugeordnet. Das Signal für die beiden Methylgruppen ist bei 0,92 ppm in Form eines Triplletts (rot markiert) zu erkennen, während das Multipllett bei 0,57 ppm (grün markiert) das Signal der zum Siliziumatom *alpha*-ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen darstellt. Die massenspektrometrische Analyse mittels APCI-Messung liefert ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z = 848,14$  (berechnet:

848,15  $C_{33}H_{60}Br_2O_4Si_6$ ) für Fluoren **2** bzw. von  $m/z = 1230,31$  (berechnet 1230,33  $C_{48}H_{98}Br_2O_7Si_{10}$ ) für Fluoren **5**, was in beiden Fällen mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmt.

### Synthese der beidseitig Si-H-terminierten Siloxane

Zusätzlich zu den Monomeren **2**, **3** und **5** werden auch die für die Synthese der Copolymere benötigten beidseitig Si-H-terminierten Siloxane synthetisiert. In Abbildung 26 ist die allgemeine Synthese dargestellt.

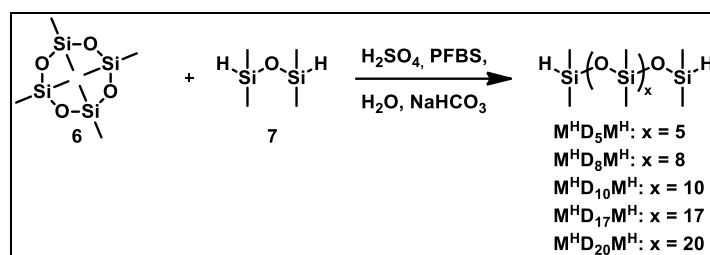


Abbildung 26: Synthese der Siloxan-Monomere zur Herstellung der Fluoren-Siloxan-Copolymere.

Bei der Synthese handelt es sich um eine ringöffnende Oligomerisierung der beiden Ausgangsverbindungen 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyltetrasiloxan (**6**) und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (**7**) unter Verwendung von  $H_2SO_4$  und Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) als Katalysatoren. Bei der Synthese wird ein Produktgemisch in Form einer klaren Flüssigkeit erhalten, wobei das in Abbildung 26 mit  $x$  dargestellte Siloxan dem Hauptprodukt der stöchiometrischen Zusammensetzung der Monomere entspricht, da neben dem Hauptprodukt auch Siloxane mit kürzerer aber auch längerer Kettenlänge erhalten werden. Die Auswertung der  $^1H$ -NMR-Spektren der einzelnen Siloxane zeigt ebenfalls, dass es sich um Produktgemische unterschiedlich langer Siloxane handelt. In Abbildung 27 ist beispielhaft das  $^1H$ -NMR-Spektrum von Siloxan  $M^H D_5 M^H$  dargestellt.

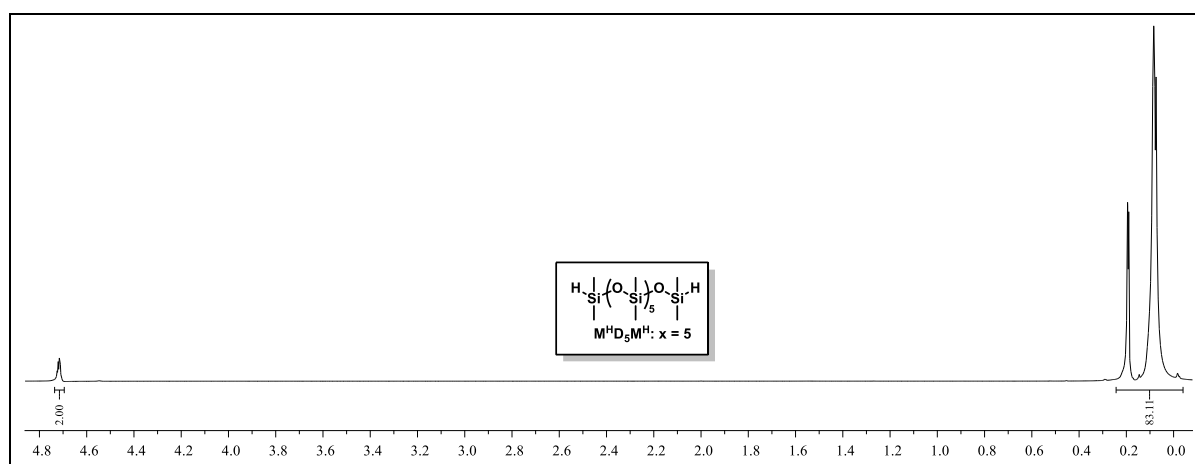


Abbildung 27:  $^1H$ -NMR-Spektrum von Siloxan  $M^H D_5 M^H$ .

Das Signal bei 4,71 ppm wird hierbei den beiden Wasserstoffatomen an den Silizium-Atomen (Si-H) zugeordnet. Für die Methylgruppen werden zwei Signale im Bereich von 0,26 - 0,09 ppm erhalten. Eine Normierung des Signals bei 4,71 ppm auf zwei zeigt, dass für die Signale der Methyleinheiten insgesamt etwa 84 Wasserstoffatome enthalten, anstelle der zu erwartenden 42H. Dies lässt darauf schließen, dass im erhaltenen Produktgemisch überwiegend langkettige Siloxane enthalten sind.

Für die polymeranaloge Hydrosilylierung ist es notwendig, den Si-H-Gehalt der einzelnen Siloxane mittels Titration zu bestimmen. Hierfür wird das entsprechende Siloxan in Butanol gelöst und anschließend mit Kaliumhydroxid (KOH) titriert. Über den freiwerdenden Wasserstoff wird anschließend unter Verwendung der idealen Gasgleichung der Si-H-Gehalt pro Gramm Siloxan berechnet. Dabei ist zu erwarten, dass mit steigender Kettenlänge des Siloxans der Gehalt an Si-H pro g Siloxan abnimmt, da sich die Gesamtmasse des Siloxans immer weiter erhöht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

*Tabelle 2: Si-H-Gehalt der einzelnen Siloxane.*

Siloxan	Einwaage [g]	Gasvolumen [ml]	mmol SiH/g
$M^H D_5 M^H$	0,3869	25,0	2,39
$M^H D_8 M^H$	0,3428	24,4	2,62
$M^H D_{10} M^H$	0,3559	12,5	1,18
$M^H D_{17} M^H$	0,3246	12,2	1,26
$M^H D_{20} M^H$	0,3301	8,5	0,79

Es ist zu erkennen, dass die erhaltenen Ergebnisse keinem ganz einheitlichen Trend folgen. Eigentlich sollte  $M^H D_5 M^H$  den größten Si-H-Gehalt pro Gramm Siloxan besitzen, da hier die Kette am kürzesten und damit das Molekulargewicht am geringsten ist. Allerdings wird anhand der Messungen für  $M^H D_8 M^H$  der größte Wert erhalten, was darauf schließen lässt, dass hier vermutlich mehr kurz-kettige Siloxane vorhanden sind. Der geringste Si-H-Gehalt wird für  $M^H D_{20} M^H$  erhalten, was mit den Erwartungen übereinstimmt, da hier die längste Kette und damit das größte Molekulargewicht vorhanden ist. Mit Hilfe dieser Untersuchung können die Siloxane in der polymeranalogen Hydrosilylierung zur Synthese der Fluoren-Siloxan-Copolymere eingesetzt werden.

### 3.1.4. Synthese und Eigenschaften der siloxanhaltigen Polyfluorene

In Abbildung 28 ist die Synthese der Copolymere **P4**, **P5** und **P6** dargestellt.

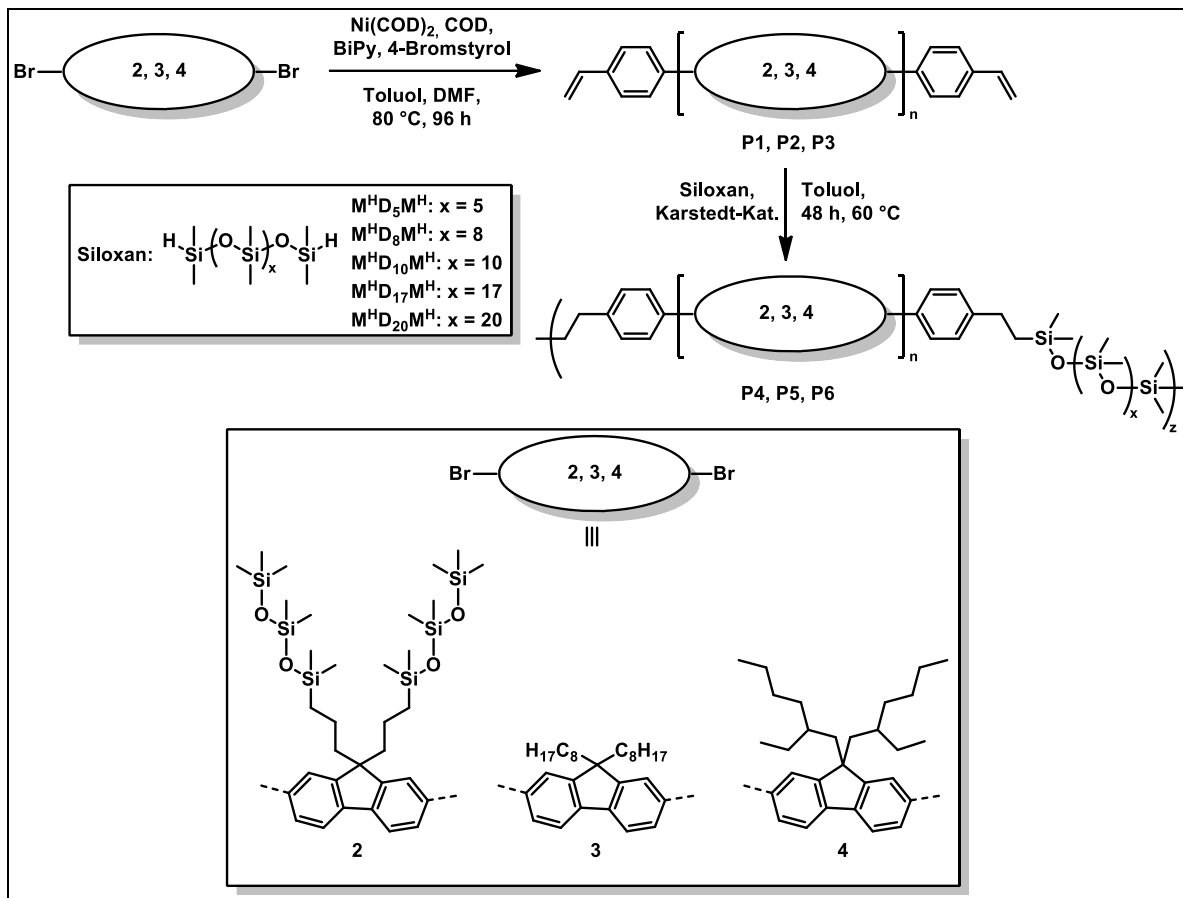


Abbildung 28: Synthese der Copolymere **P4**, **P5** und **P6**.

Für die Synthese der Präpolymere **P1**, **P2** und **P3** werden die Monomere **2**, **3** und **4** nach Yamamoto in Anwesenheit von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ( $\text{Ni(COD)}_2$ ), (1Z,5Z)-1,5-Cyclooctadien (COD), 2,2'-Bipyridin (BiPy) als Ligand und 4-Bromstyrol als Endcapper umgesetzt. Die erhaltenen Präpolymere werden anschließend in einer polymeranalogen Hydrosilylierung unter Verwendung der oben dargestellten Siloxane und des Karstedt-Katalysators zu den Zielpolymeren **P4**, **P5** und **P6** umgesetzt. Alle Polymere werden anschließend mittels Soxhlett-Extraktion aufgereinigt, fraktioniert und aus kaltem Methanol gefällt. Die Präpolymere **P1**, **P2** und **P3** werden, wie für Polyfluorene typisch, in Form eines blassgelben Feststoffs in Ausbeuten zwischen 27 % und 52 % erhalten. In Lösung wird für alle Polymere die für Polyfluorene typische blaue Fluoreszenz beobachtet.

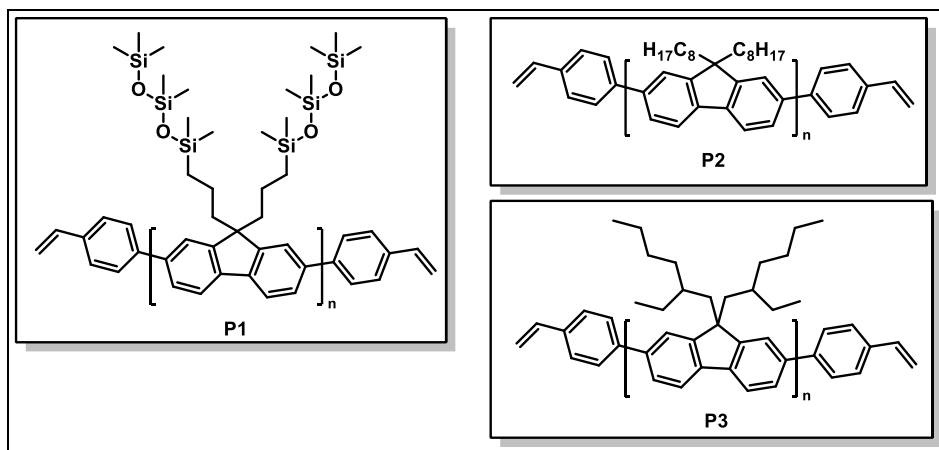


Abbildung 29: Strukturen der Präpolymere **P1**, **P2** und **P3**.

Tabelle 3 fasst die Ergebnisse der GPC-Messungen der Präpolymere **P1**, **P2** und **P3** zusammen. **P1** besitzt im Vergleich zu den beiden anderen Polymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von  $M_n = 15.800$  g/mol ein deutlich höheres Molekulargewicht als **P2** und **P3**. Für die Polymere **P2** und **P3** werden zahlenmittlere Molekulargewichte von 6.900 g/mol (**P2**) bzw. 5.300 g/mol (**P3**) erhalten.

Tabelle 3:  $M_n$ ,  $M_w$  und Polydispersitätsindex (PDI) der Präpolymere **P1**, **P2** und **P3**.

Polymer	Fraktion (Ausbeute [%])	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
<b>P1</b>	<i>n</i> -Butanol (27)	15.800	24.300	1,54
<b>P2</b>	Ethylacetat (52)	6.900	34.000	4,94
<b>P3</b>	Ethylacetat (30)	5.300	10.200	1,94

Zur weiteren Charakterisierung und zur Kontrolle des Endcappings der Polymere **P1**, **P2** und **P3** werden Protonenspektren in deuteriertem Chloroform aufgenommen, da bei einem erfolgreichem Einbau des Endcappers die Signale der Doppelbindungen im Bereich von 6,7 ppm und 5,3 ppm zu erkennen sein sollten (siehe Abbildung 30).

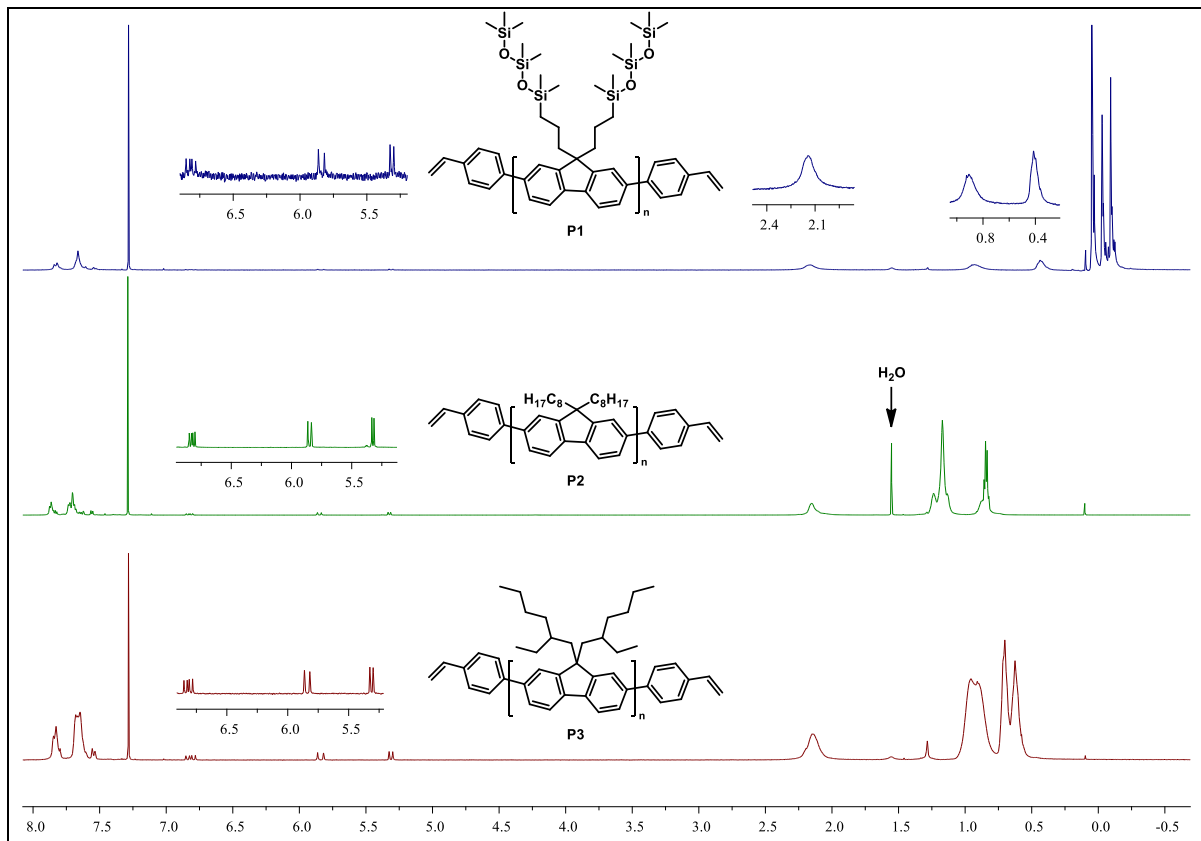


Abbildung 30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymere **P1** (blau), **P2** (grün) und **P3** (rot).

Aufgrund der Signale im Bereich zwischen 6,7 ppm und 5,3 ppm, die in einem Verhältnis von 1:1:1 auftreten, kann darauf geschlossen werden, dass bei allen Polymeren der Endcapper erfolgreich eingebaut ist. Hierbei wird für **P1** ein Gehalt an Styryl zu aromatischen Protonen von etwa 4 %, für **P2** von etwa 5 % und für **P3** von etwa 6 % erhalten. Zusätzlich zu diesen Signalen ist im aromatischen Bereich ein Multiplett zu erkennen, welches den aromatischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann. Im aliphatischen Bereich unterscheiden sich die einzelnen Polymere nur gering voneinander. Bei etwa 2,1 ppm ist bei allen Polymeren das Signal der zum Brückenkohlenstoffatom *alpha*-ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu erkennen. Die übrigen Signale im aliphatischen Bereich können den restlichen Methylen- und Methylgruppen der Alkylketten zugeordnet werden. Zusätzlich ist bei **P1**, wie auch schon beim Monomer, das Signal für die Methylgruppen der Siloxankette in Form eines Multipletts bei etwa 0 ppm zu erkennen.

**Tabelle 4:** Absorptions- und Emissionsmaxima (absolute Maxima sind kursiv geschrieben, Schultern sind in Klammern gesetzt) der Präpolymere **P1**, **P2** und **P3**.

Polymer	UV/Vis [nm]		PL [nm]	
	CHCl <sub>3</sub>	Film	CHCl <sub>3</sub>	Film
<b>P1</b>	380	382	415; 436; (470)	425; 445; (479)
<b>P2</b>	384	379	417; 438; (470)	437; 461; (494)
<b>P3</b>	377	381	415; 434; (466)	441; (470)

Tabelle 4 zeigt zusammengefasst die Absorption- und Emissionsmaxima der Präpolymere **P1**, **P2** und **P3** in Lösung (CHCl<sub>3</sub>) und im Film. Zwischen den einzelnen Polymeren ist nur ein geringer Unterschied der optischen Eigenschaften zu erkennen. Bei allen liegt das Absorptionsmaximum im Bereich zwischen 377 nm und 384 nm in Lösung und im Film zwischen 379 nm und 382 nm. Im Fluoreszenzspektrum in Lösung ist ebenfalls nur ein geringer Unterschied zu erkennen. Hier liegt das Emissionsmaximum im Bereich um 415 nm mit einer weiteren Bande bei etwa 435 nm. Im Film hingegen ist zwischen den Polymeren ein deutlicherer Unterschied zu erkennen. Für **P1** liegt das Fluoreszenzmaximum bei 425 nm mit einer weiteren Bande bei 445 nm und einer Schulter bei 479 nm, während bei **P2** das Maximum bei etwa 437 nm zu finden ist. Auch die weitere Bande und die Schulter sind hier bathochrom auf 461 nm bzw. 494 nm verschoben. Bei **P3** liegt das Emissionsmaximum bei 441 nm und ist damit von allen drei Polymeren am weitesten bathochrom verschoben. Zusätzlich ist hier keine weitere Bande zu erkennen, sondern nur eine Schulter bei etwa 470 nm. Ursache hierfür sind die  $\lambda$ - und  $\beta$ -Phasen der verschiedenen Polyfluorene.

Die hier vorgestellten Präpolymere werden im nächsten Schritt mittels polymeranaloger Hydrosilylierung zu den Fluoren-Siloxan-Copolymeren umgesetzt. Hierbei werden die eingangs vorgestellten, beidseitig Si-H-terminierten, Siloxane ( $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_5\text{M}^{\text{H}} - \text{M}^{\text{H}}\text{D}_{20}\text{M}^{\text{H}}$ ) verwendet (siehe Abbildung 28). Nach der polymeranalogen Hydrosilylierung werden die Polymere **P4**, **P5** und **P6** nicht mehr in Form eines blassgelben sondern eines grülichen Feststoffs erhalten. Allerdings bleibt in Lösung für alle Polymere die typisch blaue Fluoreszenz erhalten.

Tabelle 5 fasst die Ergebnisse der GPC-Messungen der Copolymere im Vergleich zu den Präpolymeren zusammen. Es ist zu erwarten, dass das Molekulargewicht der Copolymere im Vergleich zu den Präpolymeren zunimmt, da durch die Hydrosilylierung das Polymerrückgrat erweitert wird und somit das Molekulargewicht ansteigen sollte. Bei nahezu allen



Copolymeren ist eine Verdopplung oder Verdreifachung des Molekulargewichts zu erkennen. Lediglich bei **P6e** ist nur ein geringer Anstieg des mittleren Molekulargewichts zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass hier die polymeranaloge Hydrosilylierung nicht wie gewünscht stattgefunden hat.

*Tabelle 5:  $M_n$ ,  $M_w$  und Polydispersitätsindex (PDI) der Präpolymere sowie der Copolymere.*

<b>Polymer</b>	<b>Fraktion</b>	<b><math>M_n</math> [g/mol]</b>	<b><math>M_w</math> [g/mol]</b>	<b>PDI</b>
<b>P1</b>	Butanol	15.800	30.600	1,94
<b>P4a (x = 5)</b>	Propanol	26.500	77.100	2,91
<b>P4b (x = 8)</b>	Propanol	41.200	153.600	3,73
<b>P4c (x = 10)</b>	Propanol	26.400	89.700	3,40
<b>P4d (x = 17)</b>	Propanol	21.200	56.000	2,67
<b>P4e (x = 20)</b>	Propanol	18.700	44.100	2,36
<b>P2</b>	Ethylacetat	6.900	34.100	4,94
<b>P5a (x = 5)</b>	Ethylacetat	20.900	80.600	3,86
<b>P5b (x = 8)</b>	Ethylacetat	20.300	76.300	3,76
<b>P5c (x = 10)</b>	Ethylacetat	21.200	72.700	3,43
<b>P5d (x = 17)</b>	Ethylacetat	22.500	126.700	5,63
<b>P5e (x = 20)</b>	Ethylacetat	18.700	97.200	5,20
<b>P3</b>	Ethylacetat	5.300	10.300	1,94
<b>P6a (x = 5)</b>	Ethylacetat	12.100	34.400	2,84
<b>P6b (x = 8)</b>	Ethylacetat	21.000	98.700	4,70
<b>P6c (x = 10)</b>	Ethylacetat	14.000	26.400	1,89
<b>P6d (x = 17)</b>	Ethylacetat	14.200	84.100	5,92
<b>P6e (x = 20)</b>	Ethylacetat	5.700	26.400	4,64

Zur weiteren Charakterisierung werden NMR-Untersuchungen durchgeführt, da bei einer erfolgreichen Umsetzung die charakteristischen Signale der Doppelbindungen verschwunden sein sollten. Abbildung 31 zeigt beispielhaft die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Präpolymer **P3** (oben) und Copolymer **P6a** (unten), welches aus **P3** hergestellt wird. Es ist zu erkennen, dass die Signale der endständigen Doppelbindungen von **P3** im Bereich zwischen 6,7 ppm und 5,3 ppm nach der Hydrosilylierung nicht mehr vorhanden sind. Zusätzlich ist nun bei etwa 0 ppm das erwartete Signal der Methylgruppen der Siloxankette zu erkennen. Dieses Verhalten ist bei allen synthetisierten Copolymeren zu erkennen, weshalb diese nicht separat

diskutiert werden. Aufgrund der Ergebnisse der GPC-Messungen und der NMR-Untersuchungen kann auf eine erfolgreich durchgeführte polymeranaloge Hydrosilylierung geschlossen werden.

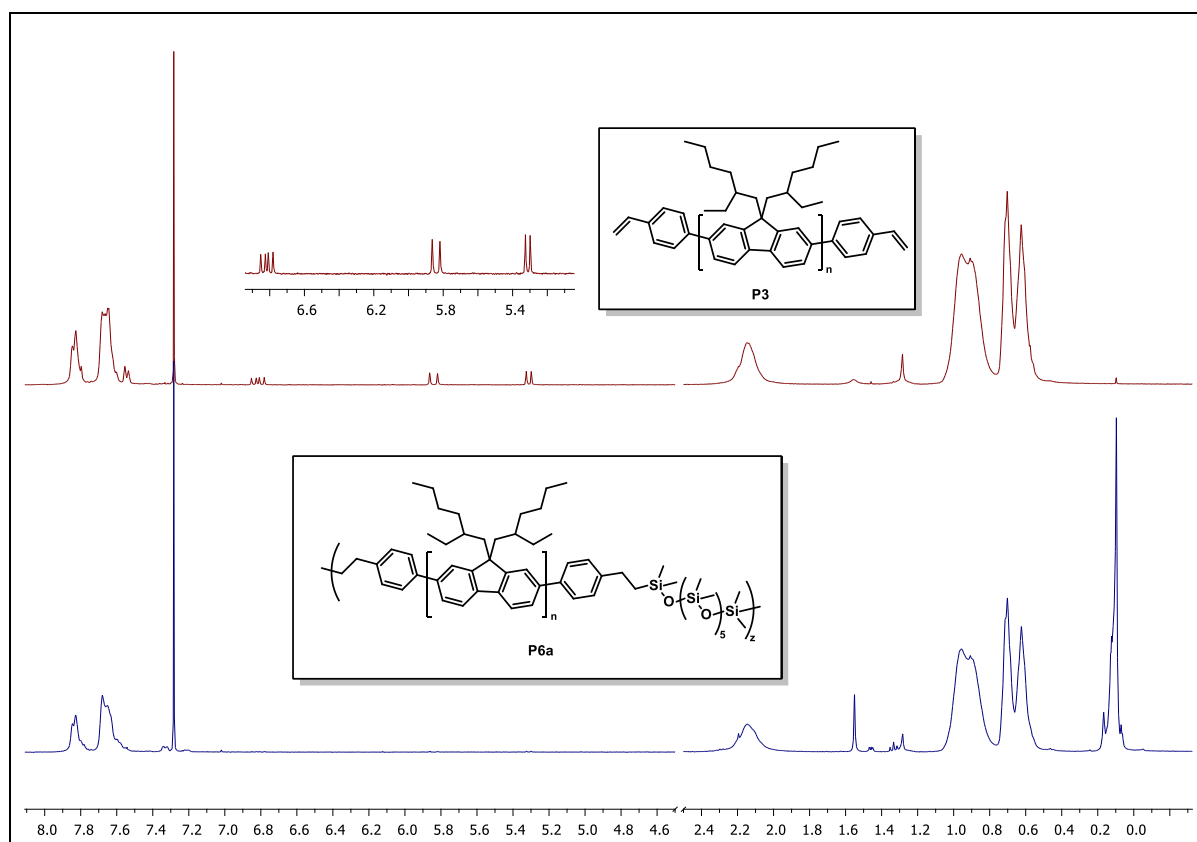


Abbildung 31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Präpolymers **P3** und des Copolymers **P6a** in deuteriertem Chloroform.

Um die optischen Eigenschaften der Copolymere zu bestimmen, werden UV/Vis- und PL-Messungen durchgeführt. Hierbei werden nur marginale Unterschiede zwischen den Präpolymeren und den entsprechenden Copolymeren festgestellt. Abbildung 32 zeigt beispielhaft die normierten UV/Vis- und PL-Spektren des Präpolymers **P2** (blau) und der daraus hergestellten Copolymere **P5a-e** in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) und im Film. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die einzelnen Absorptionsspektren nur sehr gering vom Spektrum des Präpolymers. Das Absorptionsmaximum des Präpolymers liegt in Lösung bei 384 nm und im Film bei 382 nm. Die Absorptionsmaxima der Copolymere **P5a-e** sind in Lösung in einem Bereich von 382 nm bis 383 nm zu finden und sind damit nahezu identisch zum Präpolymer. Im Film liegen die Absorptionsmaxima der Copolymere in einem Bereich zwischen 379 nm und 382 nm. Allerdings ist zu erkennen, dass mit steigender Kettenlänge der Siloxan-Einheit ein zusätzlicher Absorptionspeak bei etwa 432 nm zu erkennen ist, welcher bei **P5e** die höchste Intensität besitzt.

In Abbildung 32 rechts sind die Emissionsspektren der Polymere in Lösung und im Film dargestellt. **P2** besitzt in Lösung ein Emissionsmaximum bei 417 nm (0-0) mit einer vibronischen Progression bei 438 nm (0-1) und 467 nm (0-2). Im Film ist zu erkennen, dass das Emissionsmaximum (0'-0') mit dem in Lösung erhaltenen vibronischen Übergang bei 438 nm zusammenfällt und der 0-2-Übergang in Lösung mit dem 0'-1'-Übergang im Film. Zusätzlich tritt bei etwa 490 nm eine weitere vibronische Progression auf. Nach dem Einbau der Siloxanketten ist in den Emissionsspektren der Copolymere sowohl in Lösung als auch im Film eine Abnahme des 0-1-, 0'-1'- und des 0'-2'-Übergangs zu erkennen. Zusätzlich zeigt ein Vergleich zwischen den Absorptions- und Emissionsspektren der Copolymere, dass der zusätzliche Absorptionspeak bei etwa 432 nm mit dem Emissionsmaximum im Film korreliert, was darauf schließen lässt, dass eine Mischung zweier emissiver Spezies vorliegt. Die kleine Stokes-Verschiebung, die z.B. für **P5e** nur 4 nm für die langwelligen Absorptions- und Emissionsbanden (431/435 nm) beträgt, lässt darauf schließen, dass diese Spezies eine planarisierte Phase von Dioctyl-substituierten Polyfluoren (PF8) ist, die sogenannte  $\beta$ -Phase. Die Planarisierung der Polymerkette im Festkörper führt zu einer Absenkung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, und führt zur Absorptionsbande bei 437 nm. Dies lässt den Schluss zu, dass eine Aggregation von Polyfluoren-Blöcken eine Konformationsänderung in Form einer Planarisierung des konjugierten Polyfluoren-Rückgrats induziert. Es handelt sich hierbei also um ein intermolekulares Phänomen.<sup>(25)</sup>

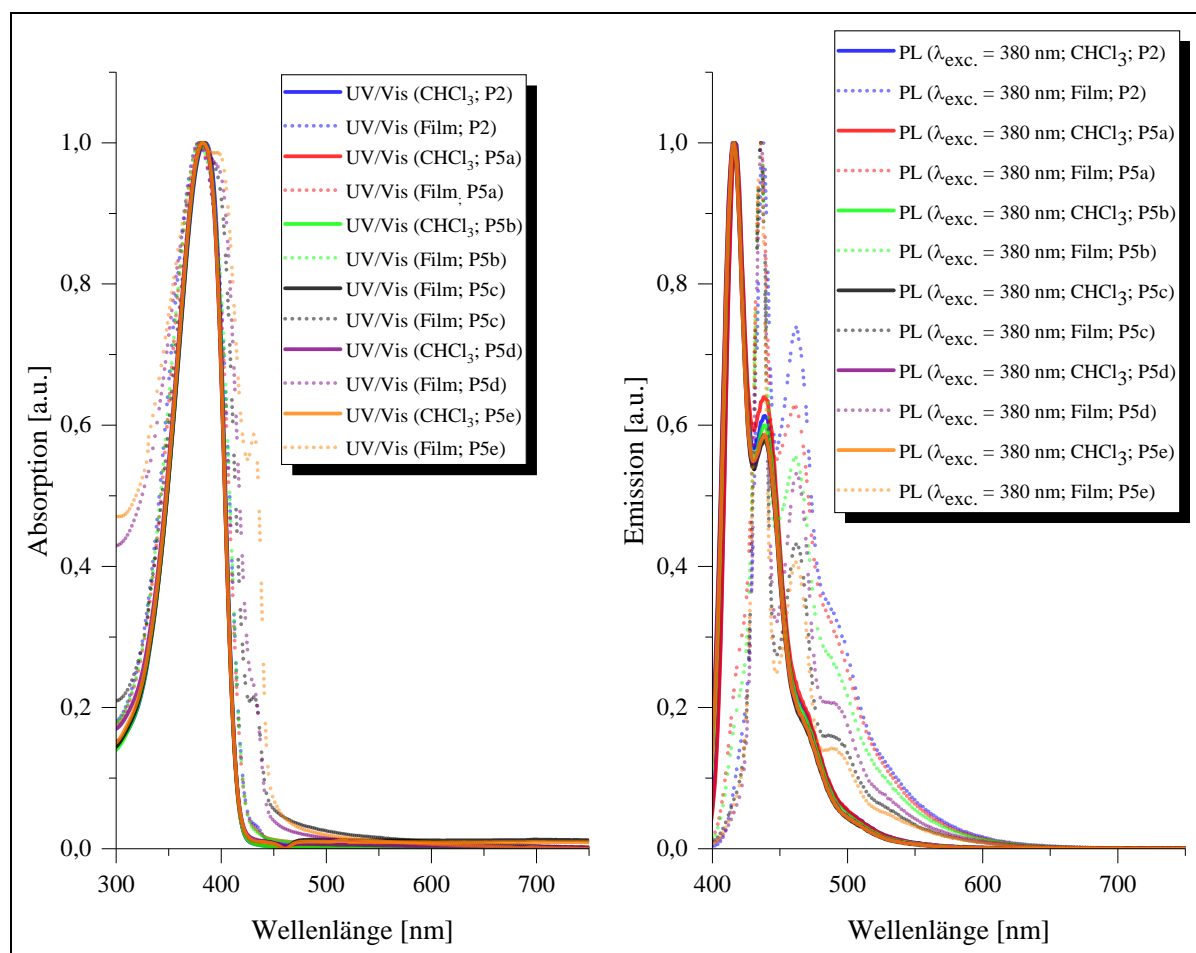


Abbildung 32: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere **P2** und **P5a-e** in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) und im Film.

Auf die optischen Eigenschaften der anderen Copolymer wird an dieser Stelle nicht genauer eingegangen. Anhand dieser Untersuchungen kann darauf geschlossen werden, dass der Einbau der Siloxane in die Hauptkette des Polymers nur einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Polymers hat. Um einen Einfluss der Siloxane auf die thermischen Eigenschaften der Polymere zu untersuchen, werden TGA- und DSC-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden zusammen mit den Ergebnissen der Homopolymere im Kapitel 3.1.6 diskutiert. Abbildung 33 zeigt die Synthese der Homopolymere **P7**, **P8** und **PF12**. Die Synthese erfolgt unter Verwendung der hergestellten Monomere **2** und **5** sowie des bereits in der Arbeitsgruppe vorhandenen 2,7-Dibrom-9,9-didodecyl-9H-fluorens in einer Kreuzkupplung nach Yamamoto.

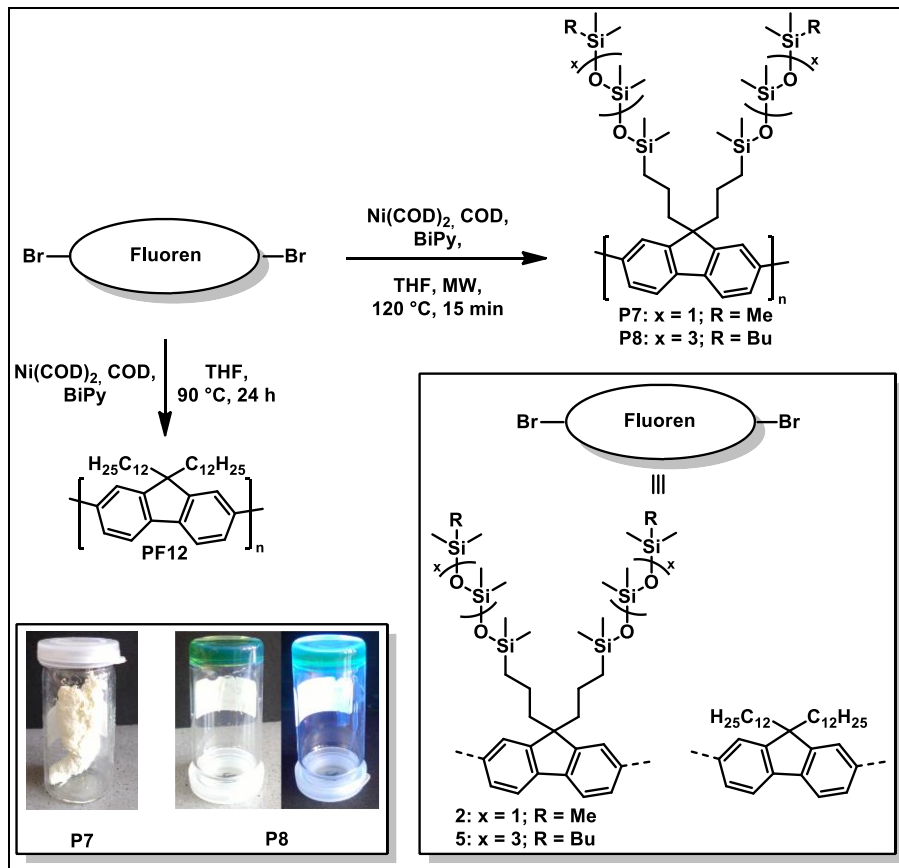


Abbildung 33: Synthese der Homopolymere **P7**, **P8** und **PF12**.

Für die Synthese von **P7** und **P8** werden die Monomere **2** und **5** in einem Mikrowellenreaktor bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  für 15 min zur Reaktion gebracht, während die Synthese von **PF12** konventionell bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h erfolgt. **PF12** wird hierbei als Referenzpolymer für die späteren Untersuchungen der siloxanhaltigen Homopolymere verwendet. Die Ausbeuten der hochmolekularen Fraktion der einzelnen Polymere liegen im Bereich zwischen 60 % und 77 %. Die Polymere **P7** und **PF12** werden, für Polyfluorene typisch, in Form eines gelben Feststoffes erhalten. Im Gegensatz dazu wird **P8** in Form einer fluoreszierenden, hochviskosen Flüssigkeit erhalten (siehe Abbildung 33 links).

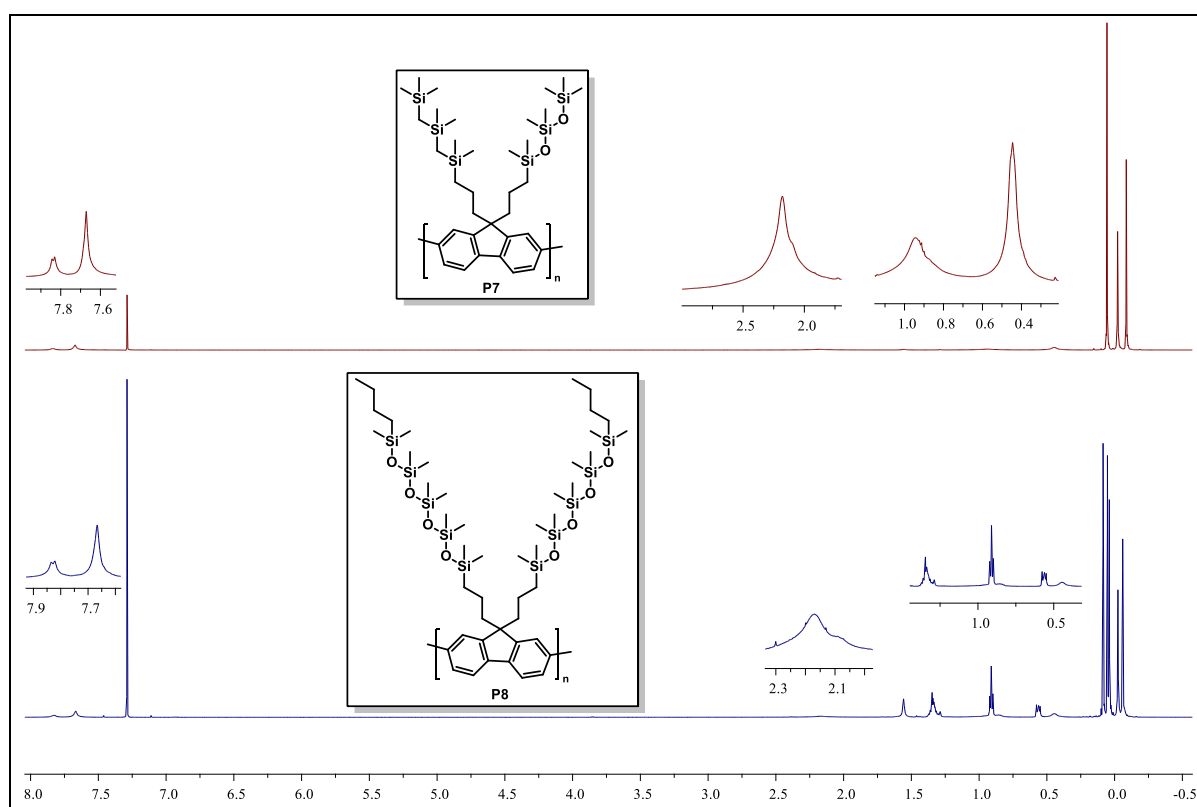
Tabelle 6 zeigt zusammengefasst die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen der Polymere **P7**, **P8** und **PF12** sowie die Ausbeuten der hochmolekularen Fraktionen. Es ist zu erkennen, dass diese, bei den beiden siloxanhaltigen Polymeren, bereits in der Butanol-Fraktion der Soxhlett-Extraktion erhalten wird. Im Vergleich dazu wird die hochmolekulare Fraktion von **PF12**, wie für alkylierte Polyfluorene typisch, in der Chloroform-Fraktion erhalten. Dies lässt vermuten, dass die Siloxane einen Einfluss auf die Löslichkeit der entsprechenden Polymere haben, welcher in einem späteren Kapitel genauer untersucht wird. Für die beiden siloxanhaltigen Polymere **P7** und **P8** wird mittels GPC-Untersuchungen ein zahlenmittleres

Molekulargewicht von  $M_n = 164.000$  g/mol für **P7** und von  $M_n = 94.900$  g/mol für **P8** erhalten. Das Molekulargewicht des Referenzpolymers **PF12** liegt mit 132.000 g/mol zwischen dem der beiden anderen Polymere.

**Tabelle 6:**  $M_n$ ,  $M_w$  und Polydispersitätsindex (PDI) der Homopolymere **P7** und **P8** sowie des Referenzpolymers **PF12**.

Polymer	Fraktion (Ausbeute [%])	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
<b>P7</b>	Butanol (60)	164.000	339.500	2,07
<b>P8</b>	Butanol (75)	94.900	224.900	2,37
<b>PF12</b>	Chloroform (77)	132.000	314.000	2,38

Zur weiteren Charakterisierung werden von den Polymeren **P7** und **P8**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in deuteriertem Chloroform aufgenommen (siehe Abbildung 34). Die Signale der Siloxan-Seitenketten haben in beiden Spektren eine sehr hohe Intensität, was zur Folge hat, dass die Signale des Propyl-Spacers nur bei sehr hoher Vergrößerung zu erkennen sind.



**Abbildung 34:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **P7** (oben rot) und **P8** (unten blau) in deuteriertem Chloroform.

Im Vergleich zu den beiden Monomeren **2** und **5** (siehe Abbildung 25) ist zu erkennen, dass sich die Spektren nur gering voneinander unterscheiden. Die Zuordnung der Signale in den

Protonenspektren der Polymere erfolgt analog zu den Protonenspektren der beiden Monomere. Für **P7** sind im aromatischen Bereich zwei Signale bei 7,80 ppm und 7,67 ppm zu erkennen, die im Verhältnis von 1:2 auftreten und den insgesamt sechs aromatischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich sind neben den charakteristischen Signalen der Siloxanketten bei etwa 0 ppm drei weitere breite Singulets bei 2,18 ppm, 0,96 ppm und 0,45 ppm zu erkennen. Diese Singulets entsprechen den Signalen der Methyleinheiten der Propyl-Spacer. Für **P8** sind zusätzlich zu diesen Signalen noch drei weitere Multipletts bei 1,33, 0,91 und 0,56 ppm zu erkennen. Diese zusätzlichen Signale werden der Butyl-Endgruppe der Siloxankette zugeordnet.

Zusätzlich werden die Homopolymere **P7** und **P8** mittels UV/Vis- und PL-Messungen auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht und mit dem Referenzpolymer **PF12** verglichen. Tabelle 7 zeigt zusammengefasst die Ergebnisse der einzelnen Polymere. Es ist zu erkennen, dass sich die optischen Eigenschaften der siloxanhaltigen Polymere in Lösung nur gering von denen des Referenzpolymers unterscheiden. Im Film sind hingegen deutlichere Unterschiede zwischen den Polymeren zu erkennen.

*Tabelle 7: Absorptions- und Emissionsmaxima (absolute Maxima sind kursiv geschrieben, Schultern sind in Klammern gesetzt) der Homopolymere **PF12**, **P7** und **P8**.*

Polymer	UV/Vis [nm]		PL [nm]	
	CHCl <sub>3</sub>	Film	CHCl <sub>3</sub>	Film
<b>PF12</b>	384	379	417; 439; (471)	437; 462; (493)
<b>P7</b>	388	398	416; 437; (471)	427; 449; (480)
<b>P8</b>	387	390	416; 437; (464)	416; 437; (469)

Für **PF12** wird ein Absorptionsmaximum bei 384 nm in Lösung und bei 379 nm im Film beobachtet. Für **P7** wird ein Absorptionsmaximum in Lösung bei 388 nm und im Film bei 398 nm erhalten was einem bathochromen Shift von 4 nm in Lösung und 19 nm im Film entspricht. Das Absorptionsmaximum von **P8** ist im Vergleich zu **PF12** in Lösung um 3 nm auf 387 nm und im Film um 11 nm auf 390 nm verschoben. In der Fluoreszenz wird für **PF12** ein Maximum in Lösung bei 417 nm (0-0) mit einer vibronischen Progression bei etwa 439 nm (0-1) erhalten. Im Film ist erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung zu erkennen. Der vibronische Übergang bei 439 nm in Lösung fällt mit dem Emissionsmaximum im Film (0'-0') zusammen. Der vibronische 0'-1'-Übergang ist im Film bei 462 nm zu finden. Zusätzlich ist bei 493 nm ein weiterer vibronischer Übergang (0'-2') zu erkennen. Bei den

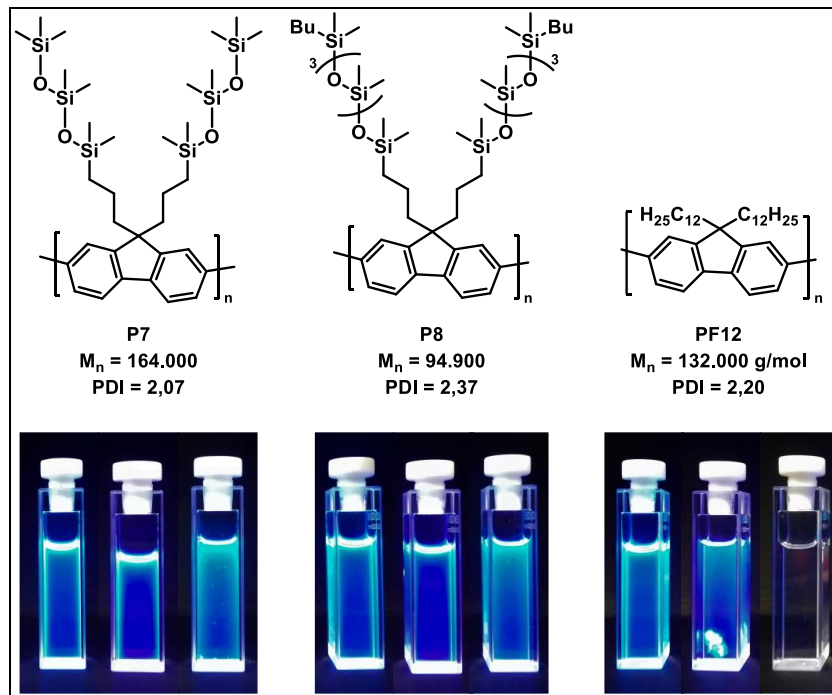
beiden siloxanhaltigen Polymeren **P7** und **P8** tritt das Emissionsmaximum in Lösung für beide Polymere bei 416 nm auf. Der vibronische 0-1-Übergang ist für beide Polymere bei 437 nm und der 0-2-Übergang bei 471 nm für **P7** und bei 464 nm für **P8** zu erkennen. Bei **P8** ist, aufgrund des gelartigen Erscheinungsbilds des Polymers, kein Unterschied zwischen dem Emissionsspektrum in Lösung und dem im Film zu erkennen. Für **P7** wird im Film ein Emissionsmaximum bei 449 nm erhalten, wobei ein weiteres Maximum bei 427 nm zu erkennen ist, welches über beinahe dieselbe Intensität verfügt wie das absolute Maximum bei 449 nm. Zusätzlich dazu ist bei 480 nm der 0'-2'-Übergang des Polymers zu erkennen.

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Analysen werden die Homopolymere **P7** und **P8** auf ihre thermischen Eigenschaften hin mittels TGA- und DSC-Messungen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden zusammen mit denen der Copolymere im Kapitel 3.1.6 vorgestellt.

### **3.1.5. Löslichkeitstests der Polymere P7 und P8 im Vergleich zu PF12**

Da aufgrund der Soxhlett-Extraktion bereits auf eine verbesserte Löslichkeit der siloxanhaltigen Homopolymere in organischen Lösungsmitteln geschlossen werden konnte, werden an **P7** und **P8** Löslichkeitstests durchgeführt und diese mit dem alkylierten Referenzpolymer **PF12** verglichen (siehe Abbildung 35). Für die Tests werden als Lösungsmittel THF, Hexan und *n*-Butanol verwendet und die Fluoreszenz der Lösungen (1 mg/ml) abgebildet (siehe Abbildung 35). Bei **P7** ist bei allen drei Lösungsmitteln eine Fluoreszenz zu erkennen. Bei Raumtemperatur liegt **P7** allerdings nur in THF und Hexan vollständig gelöst vor. In *n*-Butanol ist das Polymer erst nach Erhitzen auf 100 °C vollständig löslich. **P8** hingegen ist in allen drei Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur löslich. Bei **PF12** ist zu erkennen, dass nur in THF eine vollständige Lösung des Polymers auftritt. In Hexan wird das Polymer lediglich angelöst und auch nach längerem Rühren und Erhitzen ist immer noch ein Feststoff zu erkennen. In *n*-Butanol ist das Polymer komplett unlöslich, was gut an der nicht vorhandenen Fluoreszenz der Lösung zu erkennen ist.





*Abbildung 35: Löslichkeitstests (1mg/ml) der Polymere **P7** und **P8** im Vergleich zu **PF12** in unterschiedlichen Lösungsmitteln (links: THF; Mitte: Hexan; rechts: Butanol).*

Die Ergebnisse dieser Tests lassen darauf schließen, dass der Austausch der Alkylkette gegen eine Siloxankette eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Hexan oder n-Butanol zur Folge hat. Des Weiteren kann die Löslichkeit durch eine Verlängerung der Siloxankette weiter verbessert werden, was hier anhand der Unterschiede zwischen **P7** und **P8** zu erkennen ist.

### 3.1.6. Thermische Eigenschaften der siloxanhaltigen Polyfluorene

Die thermischen Eigenschaften der (Co)-Polymere werden mittels TGA- und DSC-Messungen genauer untersucht. Für die siloxanhaltigen Polymere wird die bereits in der Einleitung erwähnte Tieftemperatur-DSC verwendet, da die thermischen Übergänge dieser Polymere bei sehr niedrigen Temperaturen erwartet werden. In Tabelle 8 sind zunächst die Zersetzungstemperaturen der einzelnen Polymere zusammengefasst.

Tabelle 8: Zersetzungstemperaturen (5 %-Zersetzung) der siloxanhaltigen Polyfluorene.

Polymer	Einsetzen der Zersetzung (Wendepunkt) [°C]	Polymer	Einsetzen der Zersetzung (Wendepunkt) [°C]
<b>P1</b>	461	<b>P4a</b>	466
<b>P4b</b>	464	<b>P4c</b>	465
<b>P4d</b>	466	<b>P4e</b>	465
<b>P2</b>	453	<b>P5a</b>	455
<b>P5b</b>	454	<b>P5c</b>	455
<b>P5d</b>	455	<b>P5e</b>	455
<b>P3</b>	429	<b>P6a</b>	430
<b>P6b</b>	429	<b>P6c</b>	430
<b>P6d</b>	429	<b>P6e</b>	435
<b>P7</b>	464	<b>P8</b>	429

Die Zersetzung des Präpolymers **P1** beginnt bei einer Temperatur von 461 °C. Ein Blick auf die daraus hergestellten Copolymere **P4a** – **P4e** zeigt, dass sich die Zersetzungstemperaturen nur gering vom Ausgangspolymer unterscheiden und in einem Bereich zwischen 464 °C und 466 °C zu finden sind. Die Zersetzung von **P2** beginnt bei einer Temperatur von 453 °C. Für die daraus hergestellten Copolymere sind ebenfalls nur sehr geringe Unterschiede von 1 °C bzw. 2 °C zu erkennen. Für das Präpolymer **P3** wird mit 429 °C die geringste Zersetzungstemperatur erhalten. Bei den Copolymeren **P6a** – **P6e** sind die Zersetzungstemperaturen in einem Bereich zwischen 429 °C und 435 °C zu finden.

Für die beiden Homopolymere **P7** und **P8** werden durch die Veränderung der Siloxankettenlänge die größten Unterschiede in der Zersetzungstemperatur erhalten. Die Zersetzung des trisiloxanhaltigen Polymers **P7** beginnt bei einer Temperatur von 464 °C. Für das Polymer **P8**, welches über die Pentasiloxankette verfügt, wird mit 429 °C eine deutlich geringere Zersetzungstemperatur erhalten, was allerdings auch aufgrund des geringeren Molekulargewichts von **P8** zustande kommen kann.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der drei Präpolymere zusammengefasst. In den Messungen werden die Kühlkurve und die zweite Heizkurve betrachtet.

Tabelle 9: DSC-Daten der Präpolymere **P1**, **P2** und **P3**.

Polymer	DSC	
	Heizkurve [°C]	Kühlkurve [°C]
<b>P1</b>	$T_g = -22$ ; $T_{2/endo} = 119$ ; $T_{3/endo} = 137$	$T_g = -21$ ; $T_{2/exo} = 100$
<b>P2</b>	$T_g = 65$	$T_g = 77$
<b>P3</b>	$T_g = 61$	$T_g = 69$

Für **P1** werden in der zweiten Heizkurve drei endotherme Übergänge bei  $-22\text{ °C}$ ,  $119\text{ °C}$  und  $137\text{ °C}$  erhalten. Beim Übergang bei  $-22\text{ °C}$  handelt es sich um den Glasübergang des Polymers der aufgrund der Siloxan-Seitenkette bei deutlichen niedrigeren Temperaturen wie bei den beiden anderen Polymeren zu erkennen ist. Die beiden Übergänge bei  $119\text{ °C}$  und  $137\text{ °C}$  können dem Polymerrückgrat zugeordnet werden. Da bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen keine eindeutigen Ergebnisse erhalten wurden, können die Übergänge nicht genauer zugeordnet werden. In der Kühlkurve sind zwei exotherme Übergänge bei  $-21\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$  zu erkennen. Hierbei entspricht der Übergang bei  $-21\text{ °C}$  dem rückläufigen Glasübergang des Polymers. Aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur liegt das Polymer in einem erweichten Zustand vor. Für **P2** wird in der Heizkurve ein endothermer und in der Kühlkurve ein exothermer Übergang erhalten. Beim Übergang bei  $65\text{ °C}$  handelt es sich um die Glasübergangstemperatur, welche im Vergleich zu **P1** deutlich höher liegt. Grund hierfür ist, dass bei **P2** eine Alkylkette und keine Siloxankette als Seitenkette verwendet wurde. Beim exothermen Übergang in der Kühlkurve bei  $77\text{ °C}$  handelt es sich um den rückläufigen Glasübergang. Für **P3** wird in der Heiz- und Kühlkurve nur ein Glasübergang beobachtet. Die Glasübergangstemperatur liegt in der Heizkurve bei  $T_g = 61\text{ °C}$  und in der Kühlkurve bei  $T_g = 69\text{ °C}$ . Diese Ergebnisse zeigen, dass der Einbau der Siloxankette einen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der Polymere hat.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der Copolymere zusammengefasst. Auch hier werden, aufgrund nicht eindeutig auswertbarer polarisationsmikroskopischer Bilder, die Übergänge nicht eindeutig zugeordnet.

Bei den Copolymeren **P4b–P4e** ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperaturen in einem Bereich zwischen  $-27\text{ °C}$  und  $-16\text{ °C}$  liegen und damit nur gering vom Präpolymer abweichen. Zusätzlich zum Glasübergang werden auch hier zwei weitere endotherme

Übergänge erhalten, wobei bei **P4b** neben dem Glasübergang nur ein weiterer Übergang erhalten wird. Die größte Abweichung vom Präpolymer **P1** wird für **P4a** erhalten. Hier liegt die Glasübergangstemperatur bei  $-46\text{ °C}$  und damit  $24\text{ °C}$  niedriger als für **P1**. Die beiden weiteren endothermen Übergänge der Heizkurve liegen bei  $34\text{ °C}$  und  $132\text{ °C}$  und werden, wie auch schon beim Präpolymer **P1**, dem Polymerrückgrat zugeordnet. In der Kühlkurve sind drei exotherme Übergänge bei  $-26\text{ °C}$ ,  $38\text{ °C}$  und  $93\text{ °C}$  und damit ein Übergang mehr als bei den anderen Copolymeren zu erkennen, da hier bei  $93\text{ °C}$  nach wie vor ein Übergang des Polyfluoren-Rückgrats zu erkennen ist.

*Tabelle 10: DSC-Daten der Copolymeren P4, P5 und P6 (--- = keine Übergänge zu erkennen).*

Polymer	DSC		Polymer	DSC	
	Heizkurve [°C]	Kühlkurve [°C]		Heizkurve [°C]	Kühlkurve [°C]
<b>P4a</b>	$T_g = -46;$ $T_{2/endo} = 34;$ $T_{3/endo} = 132$	$T_g = -26;$ $T_{2/exo} = 38;$ $T_{3/exo} = 93$	<b>P4b</b>	$T_g = -21;$ $T_{2/endo} = 119$	---
<b>P4c</b>	$T_g = -19;$ $T_{2/endo} = 42;$ $T_{3/endo} = 118$	$T_g = -41;$ $T_{2/exo} = 36$	<b>P4d</b>	$T_g = -16;$ $T_{2/endo} = 105;$ $T_{3/endo} = 128$	$T_g = -44;$ $T_{2/exo} = 75$
<b>P4e</b>	$T_g = -27;$ $T_{2/endo} = 38;$ $T_{3/endo} = 123$	$T_g = -33;$ $T_{2/exo} = 43$			
<b>P5a</b>	$T_g = 53;$ $T_{2/endo} = 119$	$T_g = 48$	<b>P5b</b>	$T_g = 62;$ $T_{2/endo} = 116;$ $T_{3/endo} = 123$	$T_g = 62$
<b>P5c</b>	$T_g = 57;$ $T_{2/endo} = 110$	$T_g = 58$	<b>P5d</b>	$T_g = 44;$ $T_{2/endo} = 70;$ $T_{3/endo} = 116$	$T_g = 45$
<b>P5e</b>	$T_g = 65;$ $T_{2/endo} = 112$	$T_g = 48$			
<b>P6a</b>	$T_g = 50;$ $T_{2/endo} = 60$	$T_g = 48$	<b>P6b</b>	$T_{1/endo} = 60;$ $T_g = 70$	$T_g = 60$
<b>P6c</b>	---	---	<b>P6d</b>	$T_g = -120;$	---

		$T_{2/\text{endo}} = 56$
<b>P6e</b>	$T_{1/\text{endo}} = -55;$ $T_{2/\text{endo}} = 83$	---

Für die Copolymere **P5a–P5e** werden Glasübergangstemperaturen in einem Bereich zwischen 44 °C und 65 °C erhalten. Neben dem Glasübergang wird bei allen Polymeren noch ein weiterer endothermer Übergang im Bereich zwischen 110 °C und 119 °C erhalten. Für die Polymere **P5b** und **P5d** wird neben diesen beiden Übergängen noch ein dritter Übergang erhalten. Dieser liegt für **P5b** bei 123 °C und für **P5d** bei 70 °C. In der Kühlkurve ist bei allen Polymeren ein rückläufiger Glasübergang im Bereich zwischen 45 °C und 69 °C zu erkennen. Bei den Copolymeren **P6a–P6e** ist zu erkennen, dass für **P6c** sowohl in der Heiz- als auch in der Kühlkurve keine Übergänge erkennbar sind. Bei **P6d** und **P6e** werden in der Kühlkurve keine Übergänge erhalten. Allerdings wird für **P6d** in der Heizkurve ein endothermer Übergang bei -120 °C erhalten, welcher dem Glasübergang des Siloxan-Blocks zugeordnet werden kann. Der zweite Übergang bei 56 °C könnte auf den Glasübergang des Polyfluoren-Blocks hindeuten.

*Tabelle 11: DSC-Daten der Homopolymere P7 und P8 (--- = keine Übergänge zu erkennen).*

Polymer	DSC	
	Heizkurve [°C]	Kühlkurve [°C]
<b>P7</b>	Heizkurve 3:	
	$T_{1/\text{endo}} = 108; T_{2/\text{endo}} = 152;$	
	Heizkurve 4:	$T_{1/\text{exo}} = 124$
	$T_g = 128; T_{2/\text{endo}} = 144;$ $T_{3/\text{endo}} = 153$	
<b>P8</b>	Heizkurve 2:	
	$T_g = -95$	---

Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der Homopolymere **P7** und **P8** sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Für **P7** werden in der dritten Heizkurve zwei endotherme Übergänge bei 108 °C und 153 °C erhalten, die beide dem Polymerrückgrat zugeordnet werden können. In der vierten Heizkurve werden bei 128 °C, 143 °C und 153 °C drei endotherme Übergänge beobachtet. Der Übergang bei 128 °C wird hier der Glasumwandlung zugeordnet, während

die beiden anderen endothermen Übergänge ebenfalls dem Polymerrückgrat zugeordnet werden. In der Kühlkurve ist bei 124 °C ein exothermer Übergang zu erkennen. Für **P8** wird in der Heizkurve nur ein Glasübergang bei -95 °C erhalten, welcher damit deutlich niedriger liegt als der von **P7**. In der Kühlkurve konnte kein exothermer Übergang beobachtet werden. Die niedrige Glasübergangstemperatur und die fehlende Kristallisation könnten der Grund sein, dass das Polymer nicht als Feststoff sondern als hochviskose Flüssigkeit erhalten wird. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei den thermischen Untersuchungen der (Co)-Polymere ein Einfluss der Siloxane auf die thermischen Eigenschaften erkennbar ist, dieser allerdings keinem generellen Trend folgt und deshalb keine genaue Aussage über den Einfluss der Kettenlänge auf die thermischen Eigenschaften getroffen werden kann.

### 3.1.7. Zusammenfassung und Ausblick

#### Zusammenfassung

Zusammenfassend konnten lineare Fluoren-Siloxan-Copolymer mit Siloxan-Segmenten in der Hauptkette mittels polymeranaloger Hydrosilylierung erfolgreich hergestellt werden. Für die Copolymere wurden zunächst die Präpolymere **P1**, **P2** und **P3** mit mittleren Molekulargewichten zwischen 5.300 g/mol und 15.800 g/mol hergestellt, welche anschließend über die polymeranaloge Hydrosilylierung erfolgreich zu den Copolymeren **P4a-e**, **P5a-e** und **P6a-e** umgesetzt wurden (siehe Abbildung 36). Aufgrund der Erhöhung des Molekulargewichts konnte eine Verlängerung des Polymerrückgrats in Folge der erfolgreichen Hydrosilylierung nachgewiesen werden. Bei den optischen Untersuchungen der Copolymere konnte gezeigt werden, dass sich die optischen Eigenschaften nach dem Einbau der Siloxane nur gering von den Präpolymeren unterscheiden. Durch die Umsetzung der Präpolymere **P1**, **P2** und **P3** mit den beidseitig Si-H-terminierten Siloxanen  $M^H D_x M^H$  ( $x = 5, 8, 10, 17, 20$ ) konnten Copolymere mit sehr niedrigen Glasübergangstemperaturen von bis zu  $T_g = -120$  °C (**P6d**) erhalten werden.

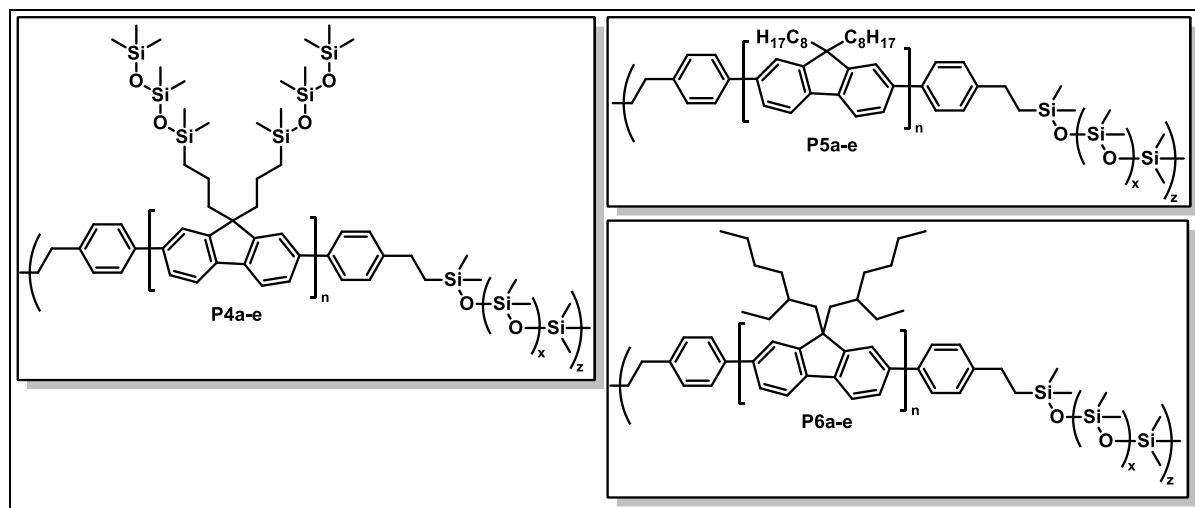


Abbildung 36: Struktur der hergestellten Fluoren-Siloxan-Copolymere.

Neben den Copolymeren konnten auch siloxanhaltige Homopolymere über eine mikrowellenassistierte Yamamoto-Kupplung erfolgreich hergestellt werden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht dieser beiden Homopolymere beträgt 164.000 g/mol für **P7** und 94.900 g/mol für **P8** (siehe Abbildung 37). Auch hier konnten bei den optischen Untersuchungen nur geringe Veränderungen festgestellt werden, weshalb es sich bei beiden Homopolymeren um Blauemitter mit einer maximalen Emission von 417 nm in Lösung und 449 nm (**P7**) bzw. 416 nm (**P8**) im Film handelt. Bei Löslichkeitstests konnte gezeigt werden, dass der Einbau von Siloxanen in die Seitenkette von Polymeren einen positiven Einfluss auf deren Löslichkeit hat. Es konnte gezeigt werden, dass **P7** und **P8** in Lösungsmitteln wie THF, Hexan aber auch *n*-Butanol löslich sind, während vergleichbare alkylierte Polyfluorene lediglich in THF löslich sind. Mit Hilfe von DSC-Messungen konnte ein niedriger Glasübergang bei  $T_g = -95\text{ °C}$  für **P8** beobachtet werden. Damit konnte auch bei den Homopolymeren ein starker Einfluss der Siloxan-Seitenketten auf die thermischen Eigenschaften der Polymere festgestellt werden. Somit konnten die thermischen Eigenschaften der Siloxane mit den optischen Eigenschaften der Polyfluorene erfolgreich kombiniert werden.

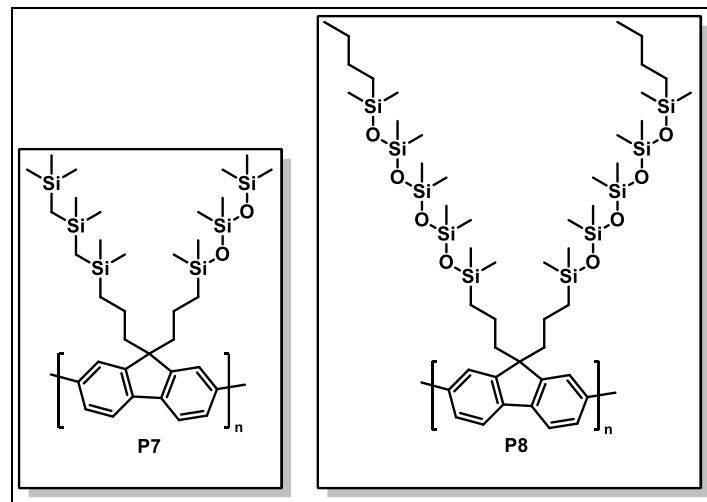


Abbildung 37: Struktur der hergestellten Homopolymere **P7** und **P8**.

### Ausblick

Da Anhand der GPC-Untersuchungen zu erkennen ist, dass die Synthese der unterschiedlichen Copolymere **P4** – **P6** nicht immer identisch ablaufen, müssten hier die Reaktionsbedingungen weiter optimiert werden. Im Rahmen der Arbeit wurden die thermischen Eigenschaften der Polymere **P4** – **P8** bereits untersucht, allerdings konnten hierbei keine einheitlichen Ergebnisse erhalten werden. Deshalb müssten die thermischen Eigenschaften von **P4** – **P8** weiter untersucht werden um eine genauere Aussage über die entsprechenden Übergänge treffen zu können. Zusätzlich müssten neben den bereits durchgeführten Untersuchungen die mechanischen Eigenschaften der Copolymere, aber auch die der beiden Homopolymere **P7** und **P8** untersucht werden. Hierfür müssten freistehende Filme hergestellt werden, welche anschließend in Zug- bzw. Dehnungsmessungen weiter untersucht werden. Hierbei sollte auch untersucht werden, ob sich die optischen Eigenschaften der Polymere unter Zug- bzw. Dehnungsbedingungen verändern.



## 3.2. Leiterpolymere

### 3.2.1. Einleitung

Im klassischen Sinne versteht man unter Leiterpolymeren Polymere, die aus zwei unabhängigen Bindungssträngen bestehen, welche in regelmäßigen Abständen miteinander verbunden sind<sup>(44)</sup> und auf unterschiedliche Arten aufgebaut werden können. Zum einen ist es möglich, Leiterpolymere über eine konzertierte Synthese herzustellen, bei der die beiden Molekülstränge des Leiterpolymers in einem Schritt aufgebaut werden. Zum anderen ist es möglich, Leiterpolymere über Mehrstufenprozesse aufzubauen. Hierbei erfolgt zunächst die Synthese eines offenkettigen Präpolymers, welches anschließend über polymeranaloge Schritte zum Leiterpolymer umgesetzt wird.<sup>(44)</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Leiterpolymer über einen Mehrstufenprozess hergestellt, weshalb auch nur auf diesen eingegangen wird.

Das erste lösliche Leiterpolymer, welches über ein Poly(*para*-phenylen)rückgrat verfügt, wurde im Jahre 1991 von Scherf und Müllen hergestellt.<sup>(45)</sup>

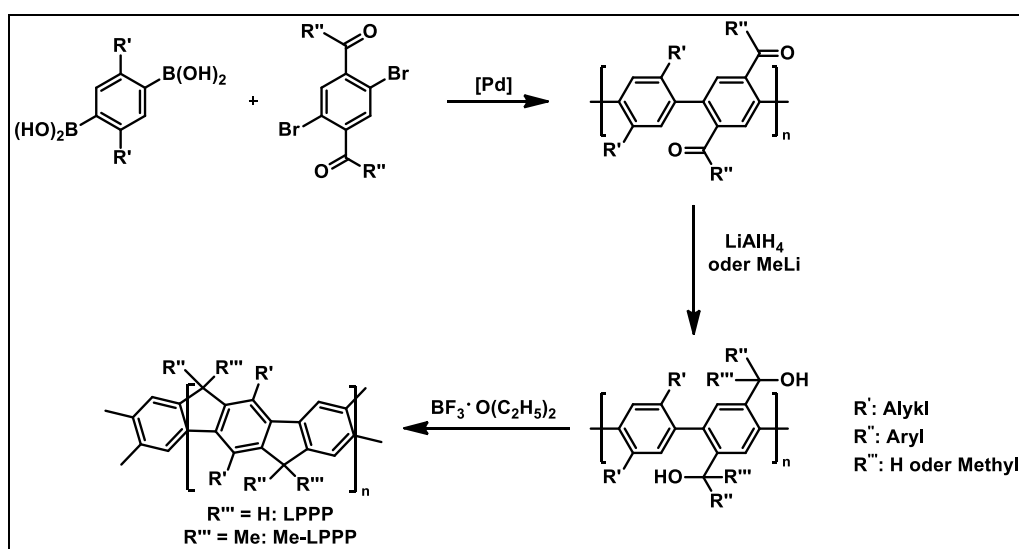


Abbildung 38: Synthese eines Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymer (LPPP) nach Scherf et al..

Hierbei wurde das Leiterpolymer über drei Stufen aufgebaut. Beim ersten Schritt der Synthese wird das Polymerrückgrat in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki unter Verwendung eines bishalogenierten aromatischen Ketons und einer aromatischen Diboronsäure aufgebaut.<sup>(46)</sup> Anschließend erfolgt die zweistufige, polymeranaloge Umsetzung des Präpolymers zum Leiterpolymer. Hier wird zunächst die Carbonylfunktion des Präpolymers unter Verwendung von Lithium-Aluminium-Hydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) oder durch Addition von Methylithium ( $\text{MeLi}$ ) vollständig reduziert. Im darauffolgenden Schritt erfolgt eine polymeranaloge Friedel-Crafts-

---

Alkylierung mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator und es wird das gewünschte Leiterpolymer erhalten.

Bei offenkettigen Polymeren kommt es aufgrund der sterischen Hinderung der Substituenten häufig zu einer Verdrillung des Polymerrückgrates, was eine unvollständige Elektronendelokalisation zur Folge hat, die sich negativ auf die optischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers auswirkt. Dies kann sich sowohl in einer hypsochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge, als auch in einer Verringerung der Photolumineszenz-Quantenausbeute bemerkbar machen. Diese ungewollte Verdrillung des Polymerrückgrates wird durch die Ausbildung der Leiterstruktur verhindert.<sup>(47)</sup>

Die in Abbildung 38 abgebildeten Leiterpolymere besitzen aufgrund der Leiterstruktur ein vollkommen planares  $\pi$ -System. Dies hat zur Folge, dass, im Vergleich zu offenkettigen Poly(*para*-phenyl)-Derivaten, das Absorptionsmaximum stark bathochrom verschoben ist, die Photolumineszenz erhöht ist und es nur eine sehr geringe Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission aufweist.

Für **LPPP** ( $R''' = H$ ) wurde bei Fluoreszenzmessungen im Festkörper allerdings ein stark verändertes Spektrum erhalten, da es in diesem Fall zu einer Aggregation der Chromophoren kommt.<sup>(48)</sup> Es liegt keine blaue sondern eine gelbe Emission vor und zusätzlich verringert sich die Photolumineszenz-Quantenausbeute auf etwa 10 %. Durch den Einbau der Methylgruppen am Brückenkohlenstoffatom (**Me-LPPP**;  $R''' = Me$ ) kann diese Aggregation unterdrückt werden, was zu einer blauen Festkörperfluoreszenz und einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von etwa 30 % führt.<sup>(49)</sup> Aufgrund der photophysikalischen Eigenschaften sind Leiterpolymere vielversprechende aktive Materialien in elektronischen Anwendungen. Durch den Einsatz von **Me-LPPP** als aktive Komponente konnte erstmals ein flexibler, blauer Festkörperlaser gebaut werden.<sup>(50)</sup>

Im Jahre 1993 konnten Chmil und Scherf auf Grundlage der Erfahrungen bei der Synthese der oben gezeigten Leiterpolymere eine weitere Klasse aromatischer, konjugierter Leiterpolymere herstellen (siehe Abbildung 39).<sup>(51) (52)</sup> Wie in Abbildung 38 zu erkennen ist, ist das Leiterpolymer alternierend aus Sechs- und Fünfringen aufgebaut, während die Vertreter dieser weiteren Klasse nur aus kondensierten Sechsringen aufgebaut sind. Da deren Struktur mit den linearen Poly[n]acenen verwandt ist, werden sie auch als gewinkelte Polyacene bezeichnet. Hierbei wird das Präpolymere über eine Aryl-Aryl-Homokupplung nach Yamamoto aus dem aromatischen Dibromdiketon-Monomer aufgebaut.<sup>(53) (54)</sup> Die anschließende Umsetzung zum Leiterpolymer erfolgt durch Verwendung von *in situ* generiertem Borsulfid.

---

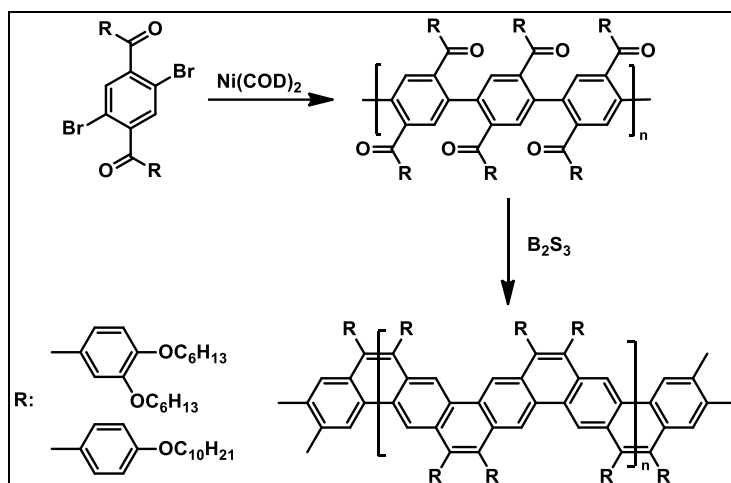


Abbildung 39: Synthese eines Leiterpolymers des gewinkelten Polyacen-Typs von Chmil *et al.*

Die so synthetisierten Polyacene besitzen eine blaugrüne Fluoreszenz, was ihren Einsatz als Emittermaterial in OLEDs ermöglichte. <sup>(55)</sup>

### 3.2.2. Motivation und Strategie

In diesem Teil der Arbeit sollte das in Abbildung 40 dargestellte Leiterpolymer **P11** über den bereits vorgestellten Mehrstufenprozess synthetisiert werden, wobei dieses strukturell an das Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymer **Me-LPPP** von Scherf *et al.* angelehnt ist. Die gewünschte Siloxan-Funktionalität sollte über den Diketonbaustein in das Leiterpolymer integriert werden. Neben dem Leiterpolymer ist in Abbildung 40 auch die retrosynthetische Planung der Synthese dargestellt. Das Leiterpolymer **P11** sollte hierbei über eine Reduktion mit anschließender Friedel-Crafts-Alkylierung aus dem offenkettigen Präpolymer **P9** hergestellt werden. **P9** wiederum sollte aus den beiden entsprechenden Monomeren über eine Suzuki-Kupplung synthetisiert werden. Das erhaltene Polymer sollte anschließend mittels GPC-, UV/Vis-, PL-, NMR-Messungen charakterisiert werden.

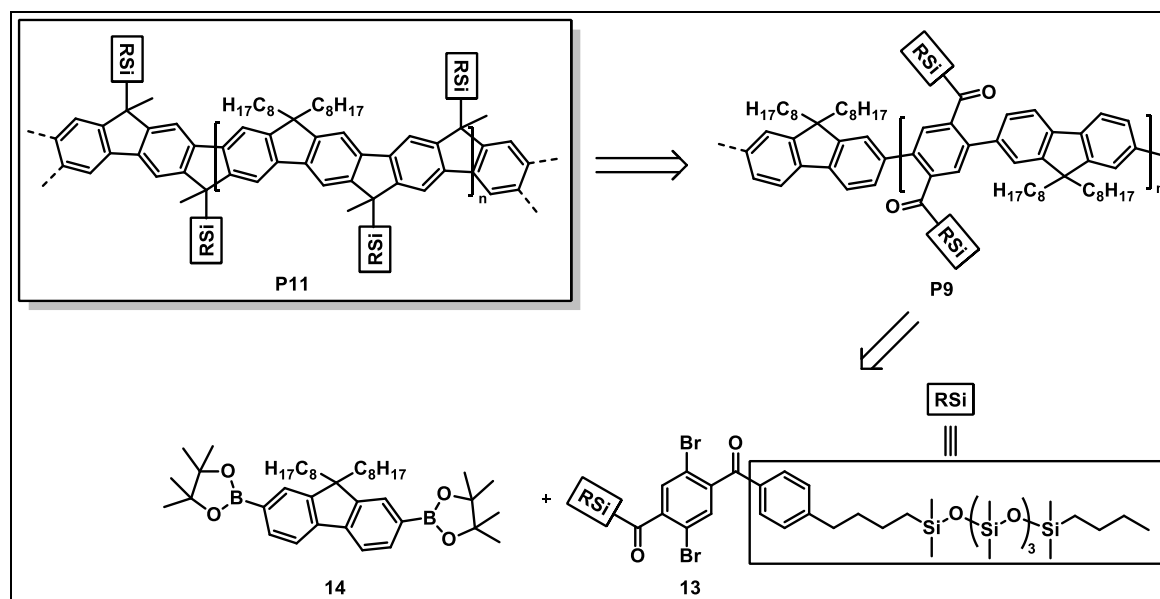


Abbildung 40: Struktur des Zielpolymeres **P11** und retrosynthetische Planung.

### 3.2.3. Synthese der Monomere

#### Synthese des siloxanhaltigen Diketonbausteins **13**

In Abbildung 41 sind die ersten Ansätze zur Synthese des Diketonbausteins **13** ausgehend von 2,5-Dibrom-*p*-xylol dargestellt. Hierbei sollte das gewünschte Monomer bzw. die benötigten Vorstufen analog zur Arbeit von Scherf *et al.* über eine Friedel-Crafts-Acylierung hergestellt werden.<sup>(45)</sup> Im ersten Schritt erfolgt die Oxidation von 2,5-Dibrom-*p*-xylol mit Hilfe von Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) zur 2,5-Dibrom-terephthalsäure (**8**). Die Säure **8** wird anschließend unter Verwendung von Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ) in Benzol mit DMF als Katalysator zum entsprechenden 2,5-Dibrom-terephthaloyl-dichlorid (**9**) umgesetzt, welches im nächsten Schritt in einer Friedel-Crafts-Acylierung unter Verwendung von Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) eingesetzt werden sollte. Neben Styrol und Allylbenzol wird auch die siloxanhaltige Verbindung 1-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethyl-3-(2-phenylpropyl)-pentasiloxan eingesetzt, die bei erfolgreicher Reaktion direkt das gewünschte Monomer **13** liefert. Allerdings konnte mit keinem dieser Ansätze das jeweilige gewünschte Produkt erfolgreich gewonnen werden, weshalb die Durchführung einer Alternativroute erforderlich ist.

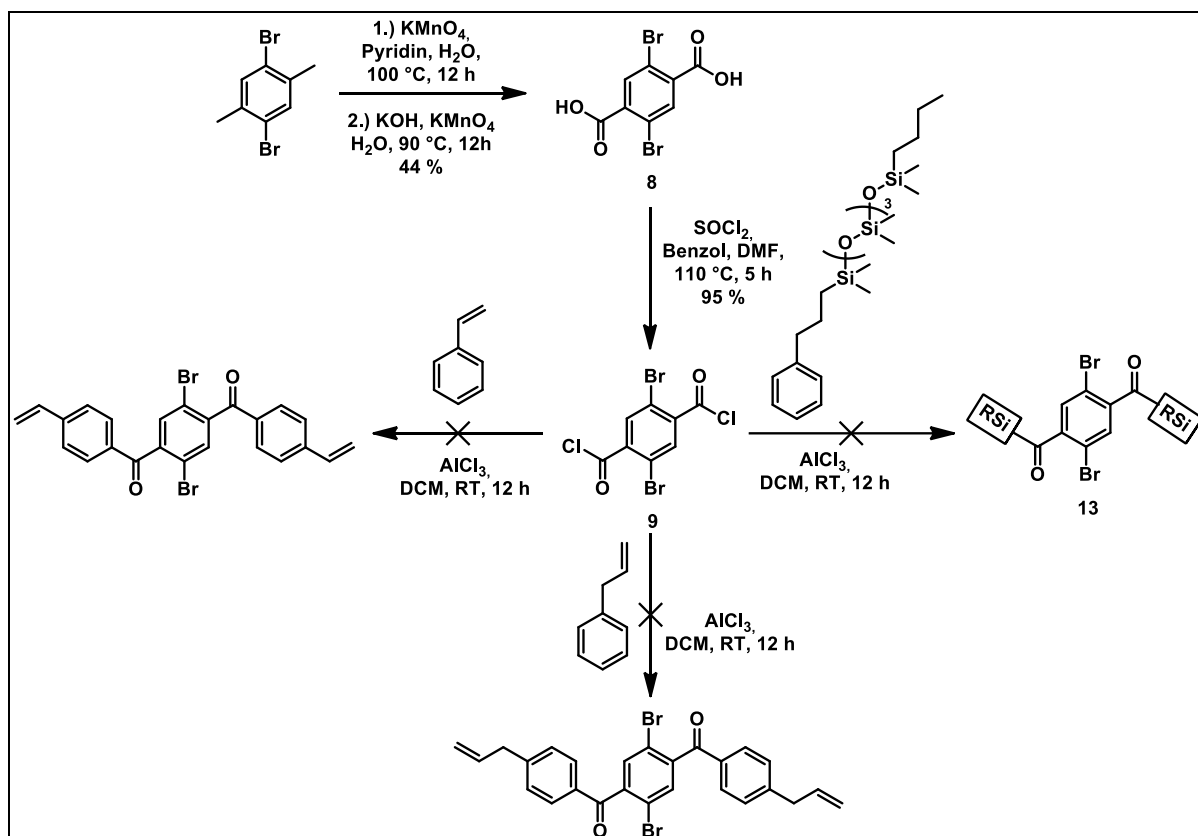


Abbildung 41: Erste Ansätze zur Synthese des Monomers **13** über Friedel-Crafts-Acylierung.

In Abbildung 42 ist die Alternativroute zur Synthese von Monomer **13** aufgezeigt, die an die Arbeiten von Shimizu *et al.* angelehnt ist.<sup>(56)</sup> Ausgangsstoff ist hier ebenfalls das Säurechlorid **9**, welches im ersten Schritt der Synthese unter Verwendung von *N*-Methoxy-*N*-methylaminhydrochlorid zum 2,5-Dibrom-1,4-bis[*N*-methoxy-*N*-methylaminocarbonyl]benzol (**10**) umgesetzt wird. Dieses wird anschließend in einer Grignard Reaktion mit Hilfe von (4-(But-3-en-1-yl)phenyl)magnesiumbromid als Grignard-Reagenz zum 1,1'-(2,5-Dibrom-1,4-phenylen)bis[1-(4-butenphenyl)-methanon (**12**) umgesetzt, welches im letzten Schritt mittels Hydrosilylierung unter Verwendung von 1-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan zur Zielverbindung 1,1'-(2,5-Dibrom-1,4-phenylen)bis[1-(4-(4,1-butandiyl)phenyl)]bis[1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan]-methanon (**13**) umgesetzt wird.

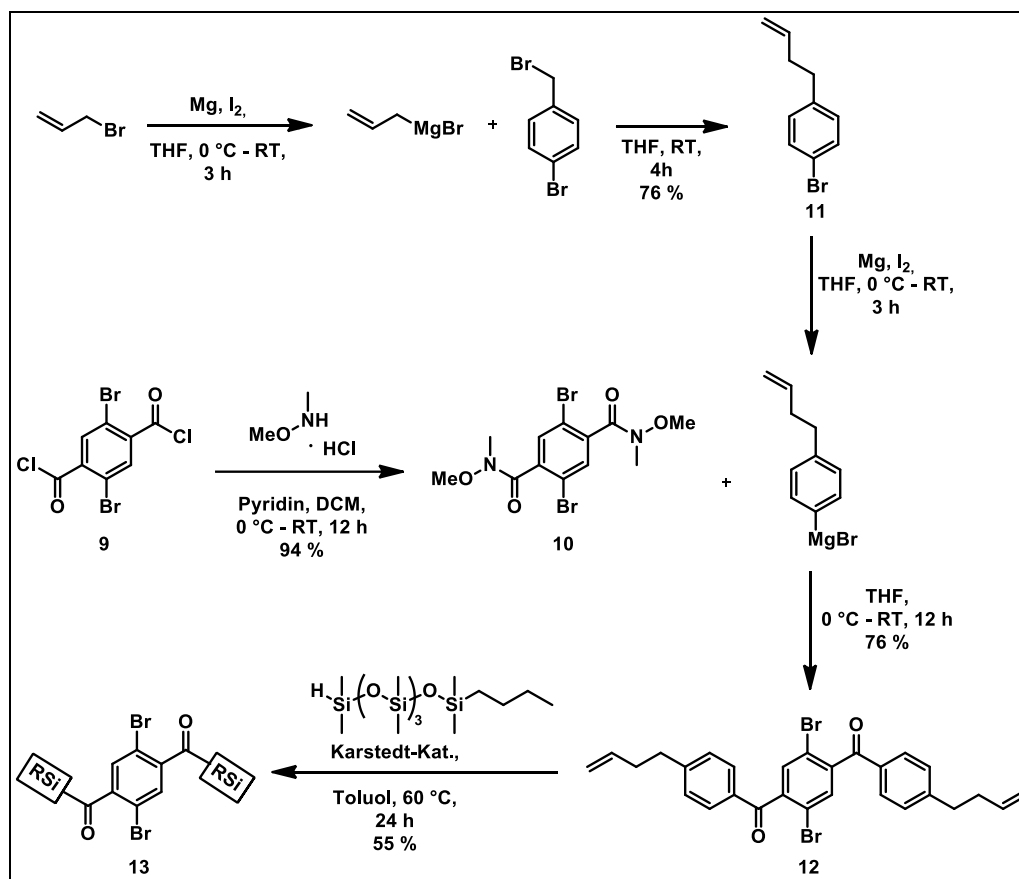


Abbildung 42: Alternative Syntheseroute zur Synthese von Monomer 13.

In Abbildung 43 sind die Protonenspektren von Verbindung **12** und Monomer **13** in deuteriertem Chloroform dargestellt. Bei beiden Verbindungen sind im aromatischen Bereich zwei Dubletts und ein Singulett zu erkennen. Das Singulett wird den beiden aromatischen Wasserstoffatomen des inneren Benzolrings (oben rot) zugeordnet. Die beiden Dubletts entsprechen den Signalen der beiden äußeren Benzolringe (oben blau). Für Verbindung **12** sind zusätzlich die Signale der beiden Doppelbindungen im Bereich zwischen 5 und 6 ppm gut zu erkennen. Für die beiden endständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen wird ein Multipllett bei etwa 5,1 ppm (oben grün) erhalten. Das Signal für die CH-Gruppe der Doppelbindung wird dem Multipllett bei etwa 5,9 ppm (oben gelb) zugeordnet. Nach der Hydrosilylierung sind diese Signale erwartungsgemäß nicht mehr vorhanden. Stattdessen sind im aliphatischen Bereich und im Bereich um 0 ppm neue Signale zu erkennen. Das Signal bei 2,7 ppm wird den CH<sub>2</sub>-Gruppen in *alpha*-Position zu den äußeren Benzolringen (unten schwarz) zugeordnet. Für die Butylreste der Siloxanketten werden Signale bei etwa 1,4 ppm, 0,9 ppm und 0,6 ppm erhalten. Das Triplett bei 0,9 ppm entspricht dem Signal für die beiden Methylgruppen (unten Türkis), während die Methylengruppen in *alpha*-Position zum Siliziumatom dem Multipllett bei

0,6 ppm (unten orange) und die beiden zentralen Methylengruppen dem Multipllett bei 1,6 ppm (unten pink) zugeordnet werden.

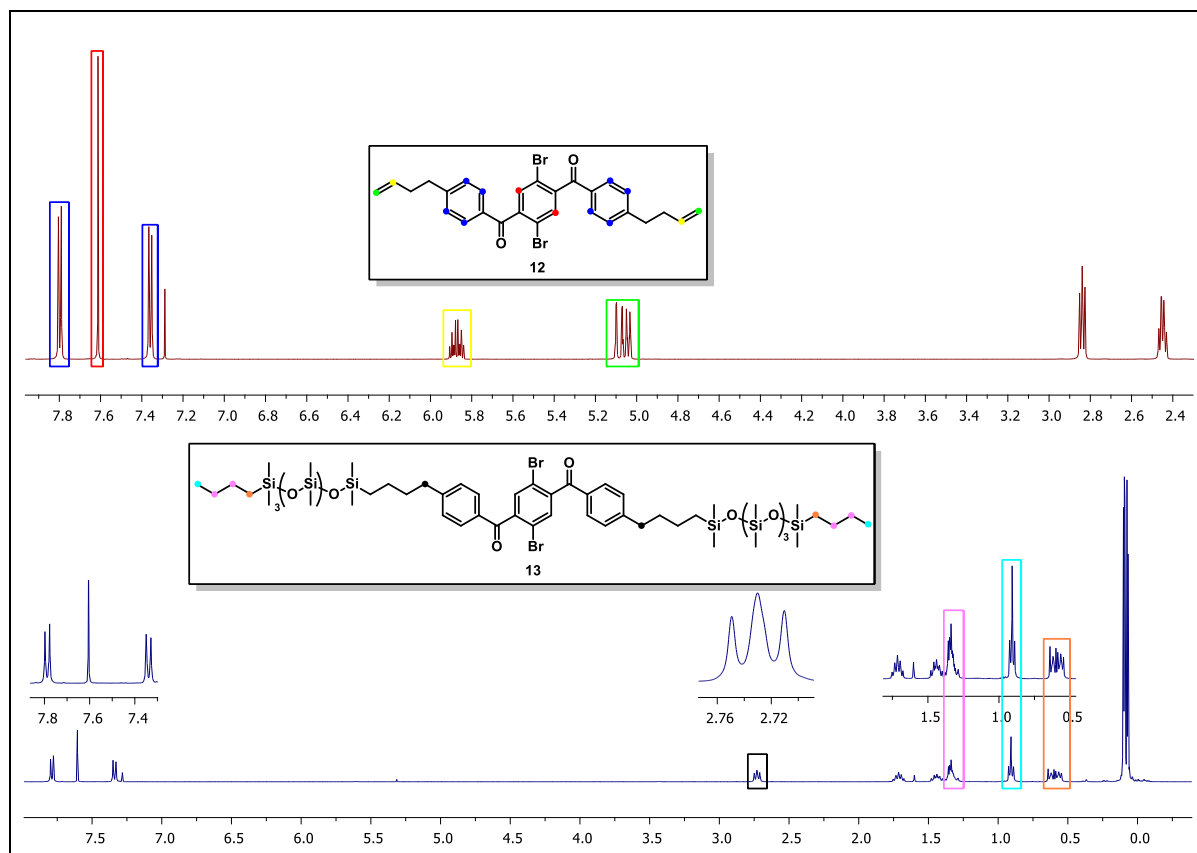


Abbildung 43: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Verbindung **12** (oben, rot) und Monomer **13** (unten, blau) in deuteriertem Chloroform.

Mit Hilfe der massenspektrometrischen Untersuchung mittels APCI wird für Alken **12** ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 553,02$  (berechnet  $553,01$   $C_{28}H_{24}Br_2O_2+H^+$ ) für das protonierte Molekül-Kation erhalten, was mit dem theoretisch berechnetem Wert übereinstimmt. Für Monomer **13** wird mittels APCI-Messung ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 1377,37$  (berechnet  $1377,37$   $C_{56}H_{104}Br_2O_{10}Si_{10}+H^+$ ) erhalten, was ebenfalls mit dem theoretisch berechnetem Wert übereinstimmt.

### 3.2.4. Synthese des Diboronsäureesterbausteins **14**

Da das Polymer **P9** über eine Suzuki-Kupplung synthetisiert werden sollte, musste neben dem dibromfunktionalisierten Diketonbaustein **13** noch der diboronsäureesterfunktionalisierte Fluorenbaustein **14** synthetisiert werden. Die Synthese dieses Bausteins ist in Abbildung 44 dargestellt und wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9H-fluoren (**3**) durchgeführt, dessen Synthese bereits im Kapitel 3.1.3 beschrieben wurde. Hierfür wird Fluoren **3** in einer Miyaura-Borylierung unter Verwendung von Bis(pinacolato)diboron,  $[1,1'$ -Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)dichlorid ( $PdCl_2(dppf)$ ) als Katalysator und

Kaliumacetat (KOAc) als Base umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Hexan konnte das Comonomer **14** erhalten werden.

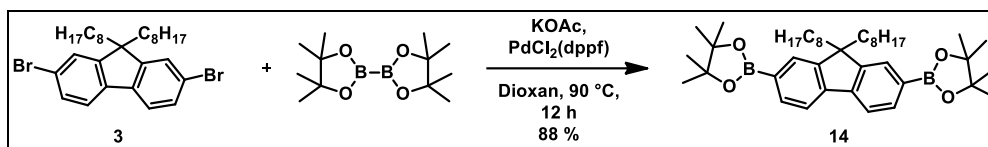


Abbildung 44: Synthese des diborsäureesterfunktionalisierten Fluorenbausteins **14**.

Nach der erfolgreichen Umsetzung ist im Protonenspektrum von **14** bei 1,41 ppm das charakteristische Signal der Methylgruppen des Borsäureesters in Form eines Singulett zu erkennen.

### 3.2.5. Synthese und Eigenschaften des Leiterpolymers **P11**

Für die Synthese des Leiterpolymers **P11** werden zunächst die beiden Monomere **13** und **14** über eine Suzuki-Kupplung unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) als Katalysator zum Vorläuferpolymer **P9** umgesetzt. Dieses wird anschließend durch Addition von Methyllithium (MeLi) zum Polyalkohol **P10** reduziert, welcher abschließend in einer polymeranalogen Friedel-Crafts-Alkylierung unter Verwendung von Bortrifluorid-Etherat ( $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) umgesetzt und das Leiterpolymer **P11** erhalten wird.

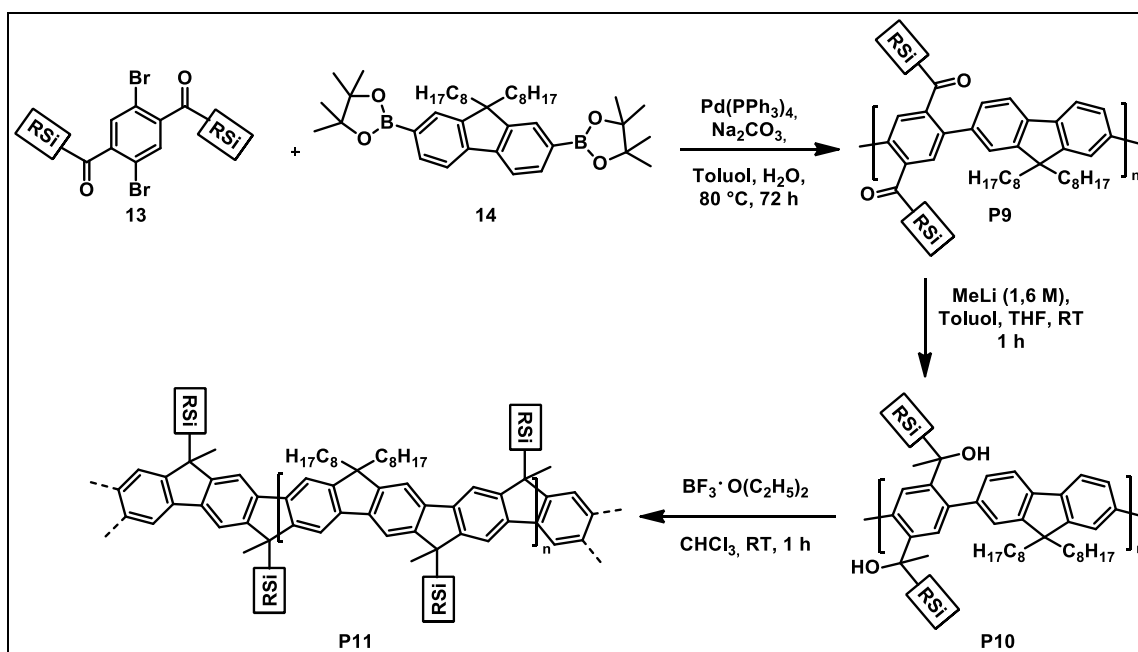


Abbildung 45: Synthese von Leiterpolymer **P11**.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen der Polymere **P9** und **P11** zusammengefasst.

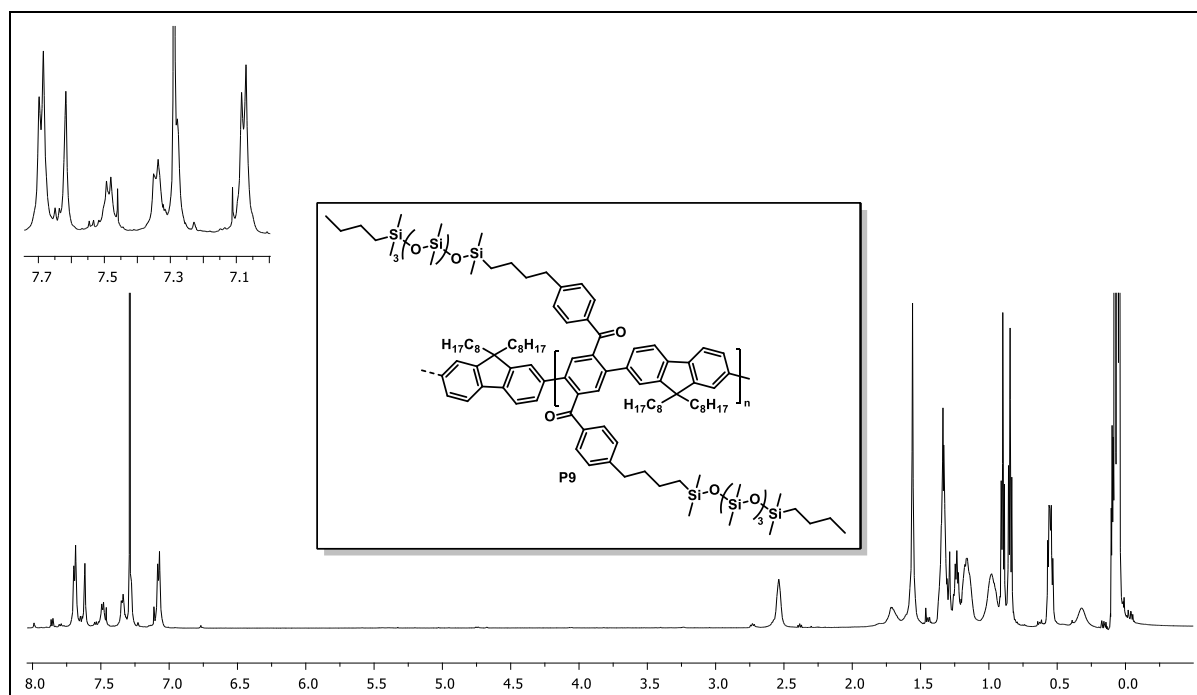


Tabelle 12: Ergebnisse der GPC-Messungen sowie Ausbeuten der hochmolekularen Fraktionen von **P9** und **P11**.

Polymer	Fraktion (Ausbeute [%])	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI
<b>P9</b>	Chloroform (88)	20.800	34.800	1,67
<b>P11</b>	Butanol (54)	33.100	109.000	3,29

Für **P9** wird ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 20.800$  g/mol mit einem PDI von 1,67 erhalten. Das mittlere Molekulargewicht von **P11** ist mit 33.100 g/mol größer als das des offenkettigen Polymers **P9**. Grund hierfür könnte sein, dass die Extraktion des Polymers **P9** lediglich mit Methanol, Ethanol und Chloroform erfolgt und deshalb noch niedermolekulare Anteile vorhanden sind.

Abbildung 46 zeigt das Protonenspektrum des offenkettigen Polymers **P9**. Da die Intensität der aromatischen und aliphatischen Signale sehr gering ist, sind das Lösungsmittelsignal und das Signal für die Methylgruppen der Siloxanketten abgeschnitten.

Abbildung 46: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des offenkettigen Polymers **P9** in deuteriertem Chloroform.

Im aromatischen Bereich sind fünf Signale zu erkennen. Die beiden Signale bei 7,69 ppm und 7,08 ppm werden den acht Wasserstoffatomen der beiden äußeren Benzolringe des Diketonbausteins zugeordnet. Für die beiden Wasserstoffatome des mittleren Benzolrings des Diketonbausteins wird ein Singulett bei 7,62 ppm erhalten. Die sechs aromatischen Wasserstoffatome des Fluorenbusteins werden den beiden Signalen bei 7,49 ppm und

7,34 ppm zugeordnet. Die Signale für die aliphatischen Wasserstoffatome werden im Bereich zwischen 2,5 ppm und 0,2 ppm erhalten. Das Multiplett bei etwa 0 ppm kann den Methylgruppen der Siloxankette zugeordnet werden. Nach dem Ringschluss sind im aromatischen Bereich nur noch vier Signale zu erkennen (siehe Abbildung 47). Für die vier aromatischen Wasserstoffatome des Fluorens (rot) wird ein Signal bei 7,25 ppm erhalten. Die restlichen drei Signale werden den insgesamt zehn aromatischen Wasserstoffatomen der Benzolringe des ehemaligen Diketonbausteins zugeordnet. Für die beiden äußeren Benzolringe werden zwei Signale bei 7,61 ppm und 7,12 ppm erhalten. Für die beiden Wasserstoffatome des inneren Benzolrings (blau) wird ein Signal bei 7,41 ppm erhalten. Der aliphatische Bereich ist mit dem von **P9** identisch.

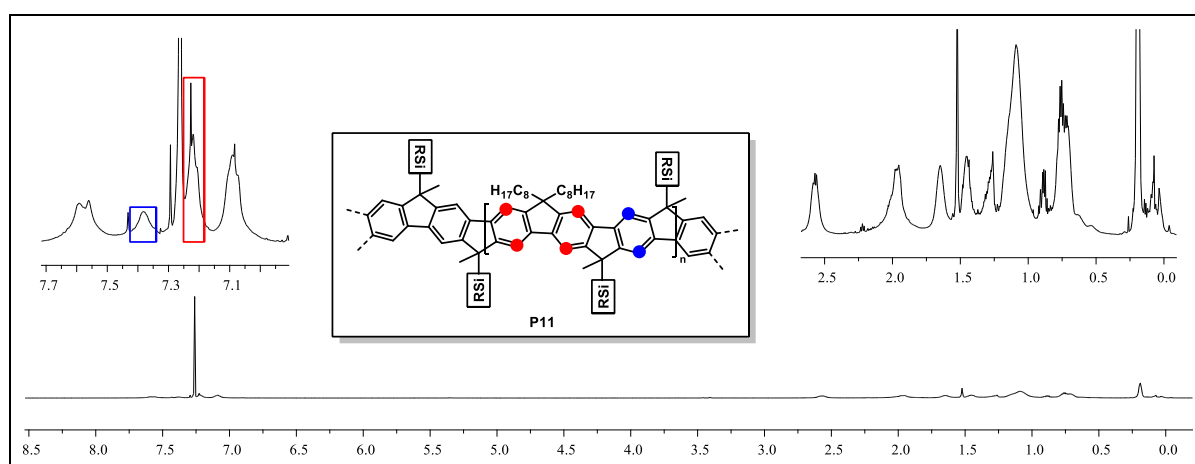


Abbildung 47:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Leiterpolymers **P11** in deuteriertem Chloroform.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften werden vom Polyketon **P9**, vom Polyalkohol **P10** und vom ringgeschlossenen Leiterpolymer **P11** UV/Vis- und PL-Spektren aufgenommen. Dabei sollte, wie bereits in der Einleitung beschrieben, eine bathochrome Verschiebung in den Spektren des offenkettigen Polyketons **P9** und des Leiterpolymers **P11** zu erkennen sein. Zusätzlich sollte beim Leiterpolymer **P11** nur eine geringe Stokes-Verschiebung vorhanden sein und die Spektren von Absorption und Emission sollten sich spiegelbildlich verhalten. In Abbildung 48 sind die UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere **P9**, **P10** und **P11** dargestellt. Aufgrund der Planarität der Leiterstruktur von **P11** ist eine maximale Wechselwirkung des aromatischen  $\pi$ -Systems möglich, was eine scharfe Absorptionsbande und gut aufgelöste vibronische Seitenbanden zur Folge hat. Zusätzlich ist zu erkennen, dass aufgrund der Planarisierung des Polymerrückgrates vom Polyketon **P9**, über den Polyalkohol **P10** bis hin zum Leiterpolymer **P11** eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  auf  $\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ nm}$  stattfindet. In Lösung ist das Emissionsmaximum bei 466 nm zu finden.

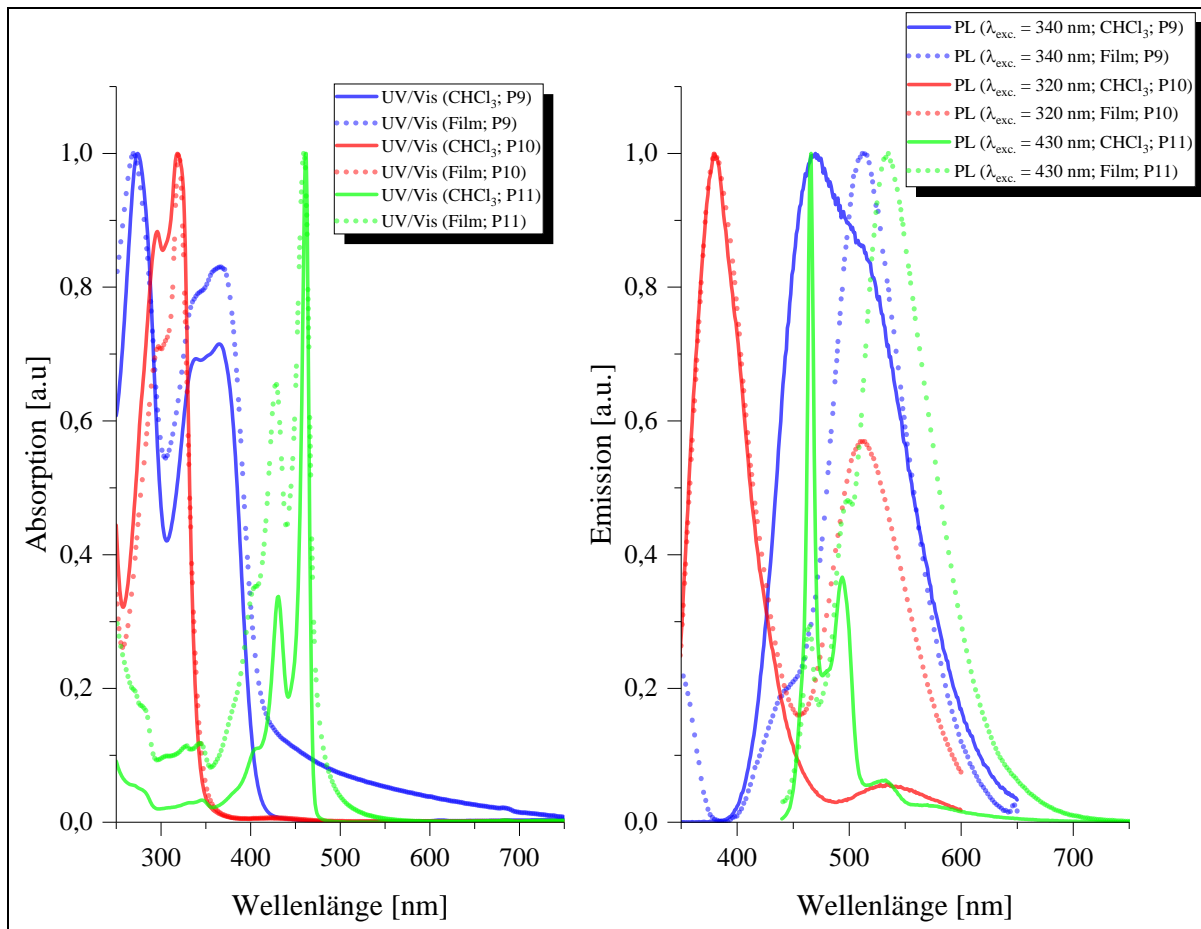


Abbildung 48: Normierte UV/Vis-(links) und PL-Spektren (rechts) in Lösung (—) und als Film (---) der Polymere **P9** (blau), **P10** (rot) und **P11** (grün).

Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die Photolumineszenz von **P11** in verdünnter Lösung spiegelsymmetrisch zur Absorption verhält und wie erwartet eine kleine Stokes-Verschiebung von nur 4 nm auftritt. Grund hierfür ist, dass das  $\pi$ -Elektronensystem geometrisch fixiert und starr ist, was zur Folge hat, dass beim Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand keine größeren Geometrieänderungen möglich sind. Im Film ist zu erkennen, dass das Emissionsmaximum um 69 nm auf 535 nm verschoben ist, was unter Umständen auf eine Aggregatbildung zurückzuführen ist.

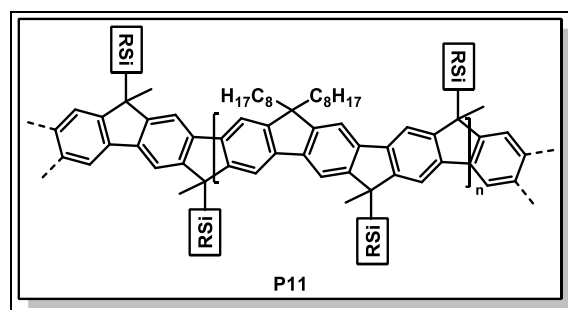
**Tabelle 13:** Absorptions- und Emissionsmaxima (absolute Maxima sind kursiv geschrieben, Schultern sind in Klammern gesetzt) der Polymere **P9**, **P10** und **P11**.

Polymer	UV/Vis [nm]		PL [nm]	
	CHCl <sub>3</sub>	Film	CHCl <sub>3</sub>	Film
<b>P9</b>	274; 338; 365	269; (339); 366	470; (516)	(439); 511
<b>P10</b>	296; 318	294; 320	380; 535	381; 513
<b>P11</b>	339; 430; 462	343; 428; 459	466; 492; (534)	465; (496); 535;

### 3.2.6. Zusammenfassung und Ausblick

#### Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels konnte erfolgreich das siloxanhaltige Leiterpolymer **P11** hergestellt werden (siehe Abbildung 49). Hierfür wurden die Monomere **13** und **14** in einer Suzuki-Kreuzkupplung zur Reaktion gebracht und das erhaltene Polyketon **P9** in zwei Schritten zum Leiterpolymer **P11** umgesetzt. Hierbei konnte ein mittleres Molekulargewicht der Butanol-Fraktion von  $M_n = 33.100$  g/mol erhalten werden. Dies zeigt ebenfalls, dass auch hier die Siloxanketten einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit haben, da alkylierte Leiterpolymere mit einem vergleichbaren Molekulargewicht nicht in *n*-Butanol löslich sind. Durch Untersuchung der optischen Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass mit der Umsetzung des Polyketons **P9** zum Leiterpolymer **P11** eine starke bathochrome Verschiebung der Absorption einhergeht. Diese beträgt etwa 188 nm und es wird ein Absorptionsmaximum bei 462 nm in Lösung und bei 459 nm im Film erhalten. Des Weiteren ist in Lösung die für Leiterpolymere typische geringe Stokes-Verschiebung zu erkennen, die in diesem Fall nur 4 nm beträgt. In der Emission konnte in Lösung ein Maximum bei 466 nm und im Film bei 535 nm erhalten werden.



**Abbildung 49:** Synthetisiertes siloxanhaltiges Leiterpolymer **P11**.

## Ausblick

Neben dem hier dargestellten Leiterpolymere **P11** könnten noch weitere Leiterpolymere hergestellt werden, bei denen der Fluorenbaustein **14** durch z.B. einen Thiophenbaustein ersetzt wird (siehe Abbildung 50 links) oder aus dem Baustein **13** ein Homopolymere hergestellt wird (siehe Abbildung 50 rechts).

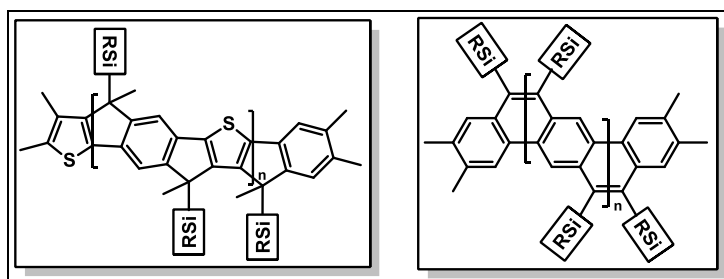


Abbildung 50: Andere mögliche Leiterpolymere.

Zusätzlich könnte die Alkylkette des hier verwendeten Fluorenbausteins **14** durch eine Siloxankette ersetzt werden (siehe Abbildung 51 rechts). Dadurch könnte untersucht werden, ob sich die Löslichkeit des entsprechenden Leiterpolymers weiter verändert.

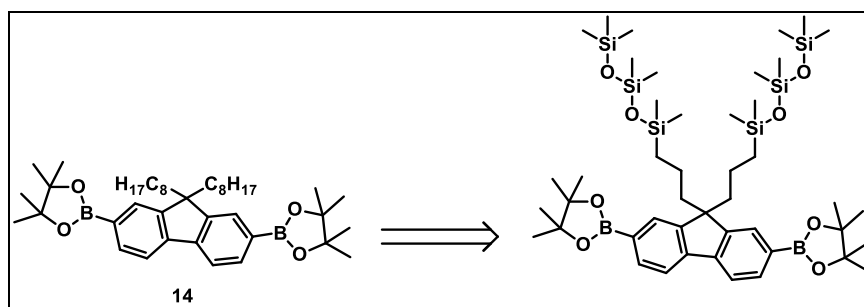


Abbildung 51: Möglicher alternativer, siloxanhaltiger Baustein.

Neben der hier durchgeführten Reduktion der Carbonylfunktion mittels Methyllithium, könnten auch Lithiumaluminiumhydrid oder Phenyllithium für die Reduktion verwendet werden. Dadurch wäre ein Vergleich der optischen Eigenschaften der Leiterpolymere in Abhängigkeit des verwendeten Reduktionsmittels möglich.

### 3.3. Polythiophene

#### 3.3.1. Einleitung

Voraussetzung für ein halbleitendes, organisches Polymer ist ein ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -System, wobei das Polyacetylen das einfachste System von konjugierten Doppelbindungen darstellt.

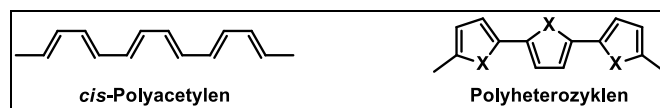


Abbildung 52: Vergleich von Polyacetylen und Polyheterozyklen.

Ein Vergleich zwischen *cis*-Polyacetylen und Polyheterozyklen zeigt, dass beide gewisse strukturelle Analogien aufweisen (siehe Abbildung 52).<sup>(57)</sup> Eine bekannte Klasse der Polyheterozyklen sind die Polythiophene. Eine der ersten Synthesen von Poly(2,5-thiophen) wurde im Jahre 1980 von Lin *et al.* durchgeführt.<sup>(59)</sup> Hierbei wurde das Polymer in einer Metall-katalysierten Polykondensation ausgehend von 2,5-Dibromthiophen erhalten. Allerdings gibt es neben dieser Methode noch eine Vielzahl anderer Möglichkeiten, um 2,5-geknapfte Polythiophene herzustellen. Zu erwähnen sind hierbei die Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungen nach Stille<sup>(60)</sup> bzw. Suzuki<sup>(61)</sup>, aber auch die Wurtz-Kupplung<sup>(62)</sup>, die oxidative Polykondensation<sup>(63)</sup> und die Elektropolymerisation<sup>(64)</sup> (siehe Abbildung 53).

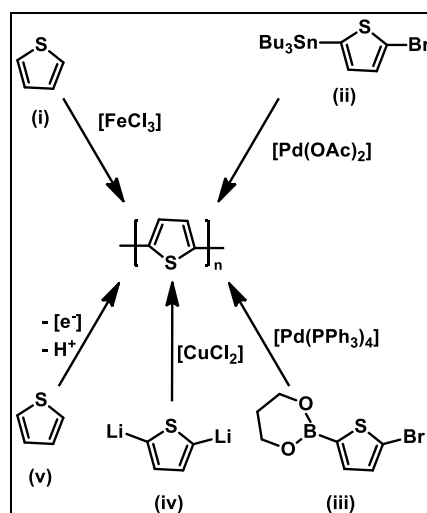


Abbildung 53: Möglichkeiten zur Synthese von Polythiophenen: (i) oxidative Polykondensation, (ii) Stille-Kupplung, (iii) Suzuki-Kupplung, (iv) Wurtz-Kupplung und (v) Elektropolymerisation.

Anhand eines Vergleichs der entsprechenden Reaktionsmechanismen können die Unterschiede der einzelnen Varianten aufgezeigt werden. Die Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungen (ii) und (iii) sind sehr selektiv, da hier die Polymerbildung mittels

oxidativer Addition und anschließender reduktiver Eliminierung stattfindet. Bei den anderen drei Varianten ((i), (iv) und (v)) handelt es sich um Radikalreaktionen, weshalb die Wahrscheinlichkeit erhöht ist, dass Fehlverknüpfungen in 3- oder 4-Position stattfinden. Dadurch entstehen im Polymer Defekte, die einen negativen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Polymers haben. Polythiophen ist im Vergleich zu Polyacetylen thermisch stabiler und widerstandsfähiger gegen Umwelteinflüsse. Allerdings ist Polythiophen, aufgrund der starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten, nur schlecht prozessierbar, da es sich weder lösen noch schmelzen lässt.<sup>(65)</sup> Um die Prozessierbarkeit von Polythiophenen zu verbessern, wurden unterschiedliche Strategien untersucht, wobei sich die Poly(3-alkylthiophen)e (**P3AT**) und das Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (**PEDOT**) als sehr vielversprechend herausstellten.

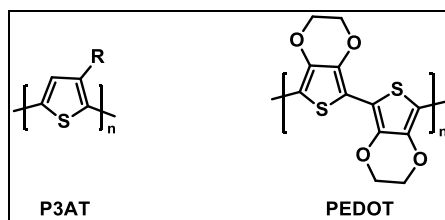


Abbildung 54: Strukturen von **P3AT** und **PEDOT**.

Im folgenden Abschnitt wird näher auf **P3AT**-Derivate eingegangen, da diese auch im Rahmen der Doktorarbeit verwendet wurden.

### Poly(3-alkylthiophen)e

Die Löslichkeit von Polythiophenen kann durch die Einführung flexibler Seitenketten in das Polymerrückgrat erhöht werden, was eine bessere Prozessierbarkeit zur Folge hat. Die ersten Untersuchungen an Poly(3-alkylthiophen)en wurden im Jahre 1986 von Elsenbaumer durchgeführt. Das hierbei verwendete Poly(3-alkylthiophen) wurde über eine Nickel-katalysierte Kreuzkupplung von 2,5-Diod-3-alkylthiophen synthetisiert.<sup>(66) (67)</sup> Allerdings wurden hierbei nur geringe Molmassen ( $M_w = 5.000$  g/mol, PDI = 2) erhalten. Alternativ kann Poly(3-hexylthiophen) auch über eine oxidative Polymerisation mit  $\text{FeCl}_3$  hergestellt werden. Hierbei wurden deutlich höhere Molmassen ( $M_w = 30.000 - 300.000$  g/mol) erhalten als bei der Synthese nach Elsenbaumer *et al.*<sup>(68)</sup>

Wichtig für die Synthese von löslichen Polymeren ist die Länge der Alkylkette im Polymerrückgrat. Untersuchungen zeigen, dass hierbei erst ab einem Pentylrest gut lösliche Polymere erhalten werden.<sup>(66) (69)</sup> Da es sich bei in 3-Position alkylierten Thiophenen um unsymmetrische Verbindungen handelt, sind drei unterschiedliche isomere Dyaden möglich

(siehe Abbildung 55). Hierbei besitzt besonders die head-to-head-Verknüpfung aufgrund der sterischen Hinderung der Seitenketten im Polymer, einen negativen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften.<sup>(70)</sup> Die wünschenswerte Verknüpfung ist die head-to-tail-Verknüpfung, da diese Polymere in der Lage sind, supramolekular hochgeordnete Strukturen auszubilden. Aufgrund der Möglichkeit der Steuerung der Regioregularität und des Polydispersitätsindex der Zielpolymere sind die Poly(3-alkylthiophen)e von besonderem wissenschaftlichem Interesse.

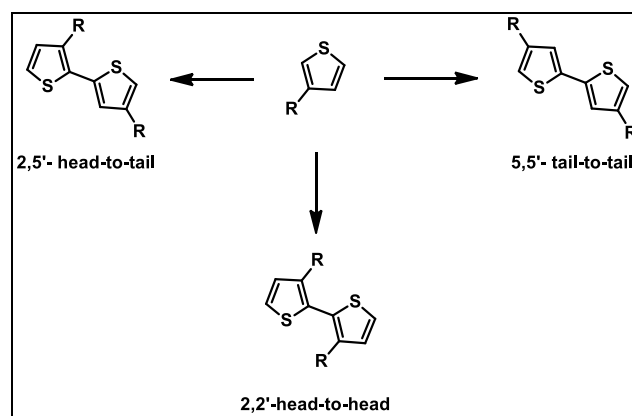


Abbildung 55: Mögliche Isomere bei der 2,5-Verknüpfung von 3-Alkylthiophen.

Die gängigste Methode zur Synthese von Poly(3-alkylthiophen)en ist die Grignard-Metathese-Methode (GRIM-Methode) nach McCullough, bei der 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen mit einem Grignard-Reagenz umgesetzt und anschließend unter Verwendung eines Nickelkatalysators polykondensiert wird.<sup>(71) (72)</sup> Bei der GRIM-Methode werden Grignard-Reagenzien verwendet, welche bevorzugt die 5-Position von 2,5-Dibrom-3-alkylthiophenen metallieren. Nach dieser Variante konnte die gewünschte Spezies **T1** in Ausbeuten von bis zu 75 % erhalten werden.<sup>(73) (74) (75)</sup> Durch Modifikation der GRIM-Methode nach McCullough durch Lohwasser und Thelakkat konnte die Ausbeute dieser Spezies auf etwa 80 % gesteigert werden.<sup>(75)</sup>

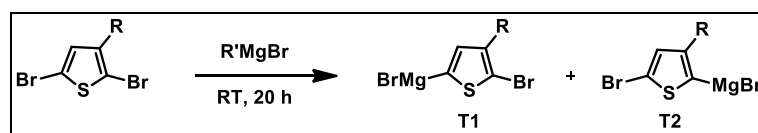


Abbildung 56: Bildung des Grignard-Intermediats nach Thelakkat am Beispiel eines 2,5-Dibrom-3-alkylthiophens.

Bei der Synthese nach Thelakkat wird für die Bildung der Grignard-Spezies bei Raumtemperatur für 20 h gerührt und es wird überwiegend die Spezies **T1** erhalten<sup>(75)</sup>, während bei der Synthese nach McCullough für 2 h bei 80 °C gerührt wird und die beiden Grignard-Spezies **T1** und **T2** in einem Verhältnis von 3:1 gebildet werden.<sup>(73) (76)</sup> Die



anschließende Polymerbildung erfolgt Nickel-katalysiert entweder durch eine Negishi- (Rieke-Methode; Verwendung von Zink-Organyl) oder eine Kumada-Kreuzkupplung (McCullough-Methode). Im Rahmen der Arbeit wurde die Methode nach McCullough verwendet. Das Kettenwachstum verläuft nach dem in Abbildung 57 dargestellten Mechanismus. <sup>(74) (75) (77)</sup> Da der eingesetzte Nickel-Katalysator eine hohe Affinität zu Thiophenen besitzt, bleibt er während der Reaktion an der Polymerkette gebunden. <sup>(74) (75) (77)</sup> Zur Abspaltung des Katalysators wird am Ende der Reaktion konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und am Kettenende ein Wasserstoffatom eingeführt. <sup>(75) (77)</sup>

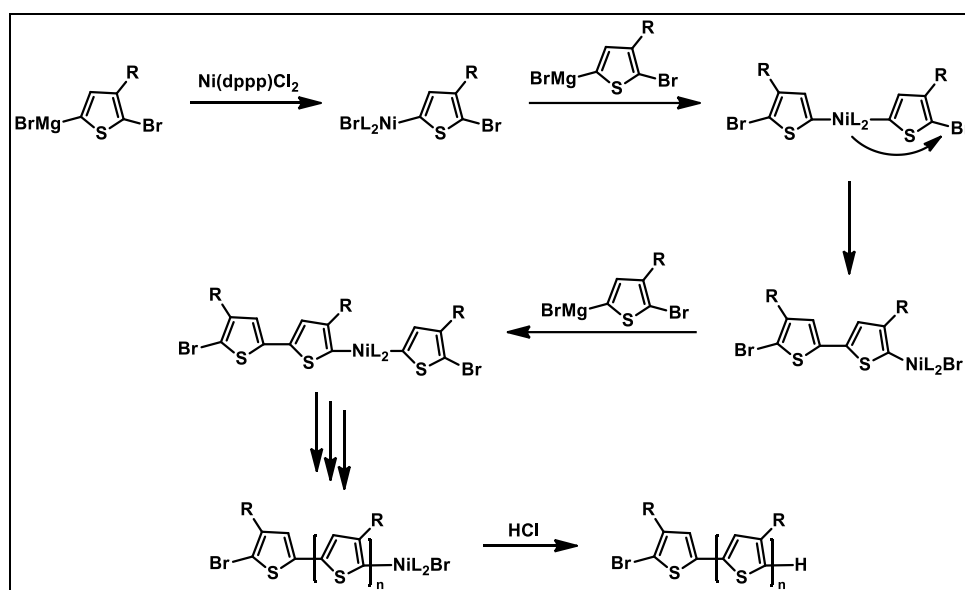


Abbildung 57: Ablauf der Kumada-Kupplung in der GRIM-Methode.

Da bei der Reaktion jeder Nickel-Komplex genau eine Polymerkette erzeugt, kann hier die Größe des Polymers durch Variation des Verhältnisses von Katalysator zur aktiven Thiophenspezies eingestellt werden. <sup>(74) (75) (77)</sup>

### Polythiophene mit Siloxan-Gruppen

Eine besondere Gruppe der Poly(3-alkylthiophen)e sind die siloxanhaltigen Polythiophene. Im Jahre 2016 publizierten Tsuchiya *et al.* die Synthese des Diblockcopolymer Poly(3-hexylthiophen)-*block*-poly(dimethylsiloxan) (**P3HT-*b*-PDMS**). <sup>(78)</sup>

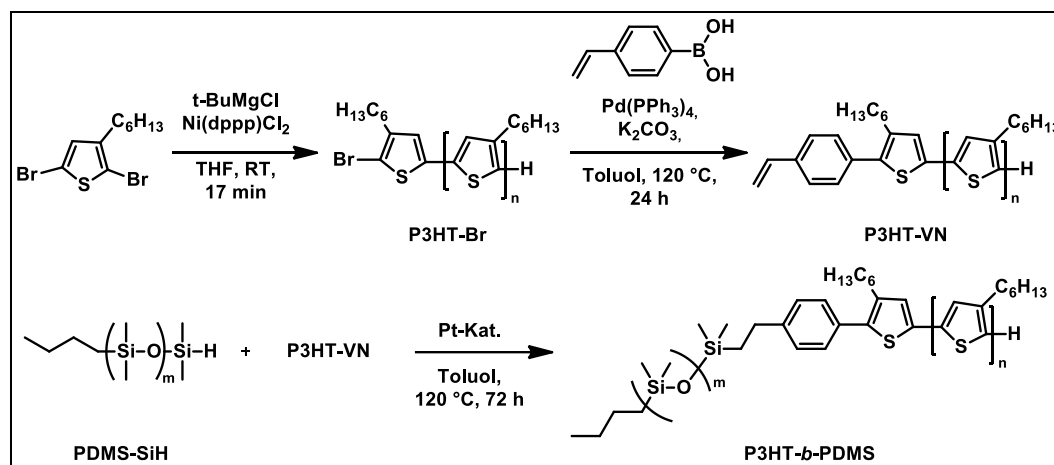


Abbildung 58: Synthese des Diblockcopolymers **P3HT-b-PDMS** nach Tsuchiya *et al.*.

Für die Synthese von **P3HT-b-PDMS** wurde zunächst das Präpolymer **P3HT-VN** synthetisiert, welches anschließend in einer polymeranalogen Hydrosilylierung mit dem abgebildeten Si-H-terminierten **PDMS-SiH** umgesetzt wurde. Dabei wurden Siloxane mit unterschiedlichen Molekulargewichten und damit unterschiedlichen Kettenlängen eingesetzt. Hierdurch wurden Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 12.300 g/mol und 14.500 g/mol und einem PDI zwischen 1,51 und 1,60 erhalten. Bei den thermischen Untersuchungen von **P3HT-b-PDMS** wurden in den DSC-Aufnahmen zwei endotherme Peaks bei 230 und 240 °C erhalten, was dafür spricht, dass das Polymer aus kristallinen Strukturen (P3HT) und amorphen Segmenten (PDMS) besteht.<sup>(78)</sup> Der Einbau von **P3HT-b-PDMS** als Donor-Material in organischen Solarzellen zeigte, dass durch den PDMS-Block die Effizienz dieser Solarzellen im Vergleich zu **P3HT/PCBM**-haltigen Solarzellen erhöht wird. Zusätzlich wurden **P3HT-b-PDMS/PCBM**-Filme mittels AFM- und SEM-Messungen untersucht. Hierbei beobachteten Tsuchiya *et al.* eine Phasenseparation von mehreren zehn Nanometern und zusätzlich, dass die Aggregation von PCBM in diesem Film durch den Einbau von PDMS unterdrückt wird. Dies lässt darauf schließen, dass die PDMS-Segmente in die Schnittstelle zwischen **P3HT** und PCBM eingebaut wurden.<sup>(78)</sup>

Ebenfalls im Jahre 2016 veröffentlichten Mori *et al.* die Synthese von Polythiophenen, die über Triethylsilyl, ein verzweigtes Trisiloxan oder ein lineares Disiloxan als Seitenkette verfügen (siehe Abbildung 59).<sup>(23)</sup>

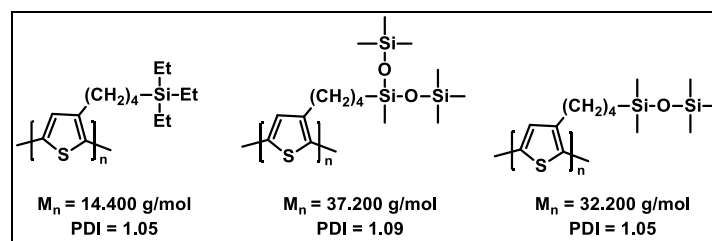


Abbildung 59: Strukturen der von Mori *et. al.* synthetisierten Polythiophene.

Die hier gezeigten Polymere wurden hinsichtlich ihrer Löslichkeit untersucht um mögliche Einflüsse der unterschiedlichen Seitenketten zu überprüfen. Hierbei wurde festgestellt, dass das Polythiophen mit der Triethylsilyl-Gruppe in der Seitenkette keine verbesserte Löslichkeit besitzt. Im Vergleich dazu sind die Polymere mit der verzweigten und linearen Siloxan-Gruppe in der Seitenkette bei Raumtemperatur bereits in Hexan, allerdings nur schlecht in *n*-Butanol löslich. Wird das Polymer-Butanol-Gemisch allerdings auf 100 °C erhitzt, tritt auch hier eine vollständige Lösung des Polymers auf. Mori *et al.* beweisen somit, dass durch den Einbau der Siloxane in die Seitenkette die Löslichkeit der Polymere im Vergleich zu z.B. **P3HT** oder Poly(3-hexadecylthiophen) (**P3HDT**) deutlich verbessert wird. Diese gute Löslichkeit bleibt auch bei Molekulargewichten von bis zu 280.000 g/mol erhalten. Bei den optischen Eigenschaften dieser Polymere zeigten Mori *et al.*, dass wegen der sterischen Hinderung der Siloxan-Seitenketten im Absorptionsspektrum die Schulter auf der rotverschobenen Seite des Absorptionsmaximums im Vergleich zu **P3HT** nicht vorhanden ist. Diese Schulter tritt bei **P3HT** besonders im Festkörper aufgrund der von  $\pi$ - $\pi$ -Stacking erleichterten Coplanarisierung der Thiophenkette auf. <sup>(23)</sup>

### 3.3.2. Motivation und Strategie

In diesem Teil der Arbeit sollten mit Hilfe der beschriebenen GRIM-Methode die in Abbildung 60 dargestellten Polythiophene hergestellt werden. Die Polymere **P12** und **P13** ähneln hierbei strukturell den bereits erwähnten Polythiophenen von Mori *et al.* <sup>(23)</sup>. Durch Verlängerung der Siloxan-Seitenkette auf ein lineares Tri- bzw. Pentasiloxan sollte untersucht werden, ob sich die beschriebene Löslichkeit der Polythiophene weiter verbessern lässt. Um die Löslichkeit mit normalen Poly(3-alkylthiophen)en vergleichen zu können, sollte neben den Polymeren **P12** und **P13** noch das Referenzpolymer Poly(3-hexadecylthiophen) (**P3HDT**) hergestellt werden.

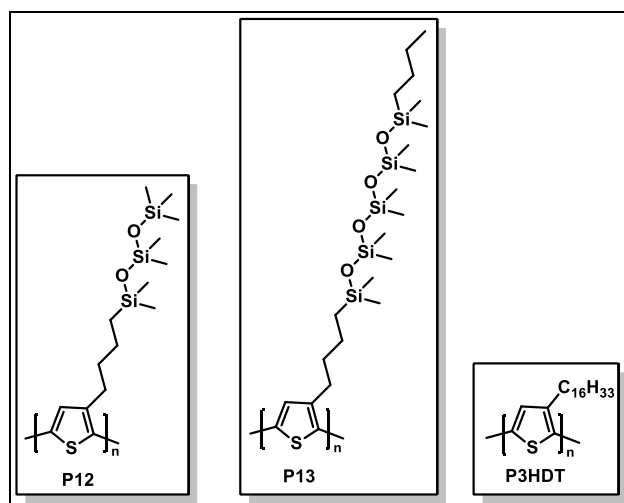


Abbildung 60: Zielverbindungen **P12** und **P13** und Referenzpolymer **P3HDT**.

Abbildung 61 zeigt die retrosynthetische Planung der Synthese von **P12** und **P13**. Die Synthese sollte analog zur Synthese von Mori *et al.* durchgeführt werden.<sup>(79)</sup> Hierfür sollte ausgehend von 3-Methylthiophen zunächst das 2,5-Dibrom-3-(3-buten-1-yl)-thiophen (**17**) hergestellt werden, welches anschließend hydrosilyliert und über die GRIM-Methode zu den Polymeren **P12** und **P13** umgesetzt werden sollte.

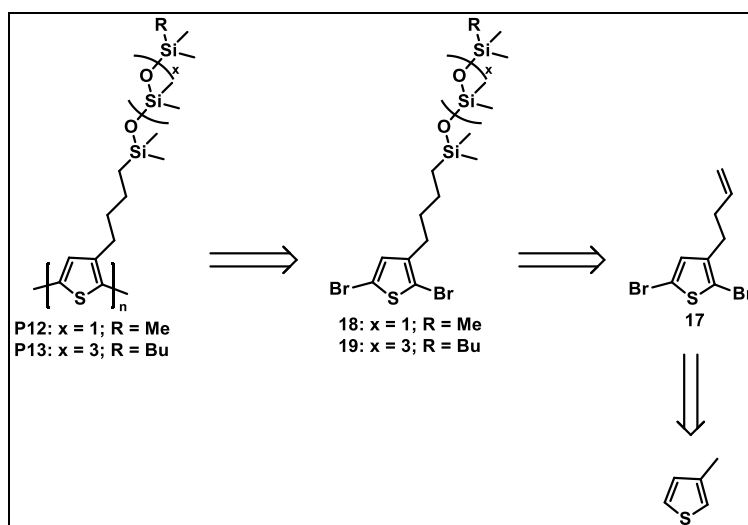


Abbildung 61: Retrosynthetische Planung der Synthese der Polymere **P12** und **P13**.

### 3.3.3. Synthese der Monomere

Abbildung 62 zeigt die Synthese der Monomere **18** und **19** in Anlehnung an die Synthese nach Mori *et al.*. Die Synthese wird ausgehend vom kommerziell erhältlichen 3-Methylthiophen durchgeführt.

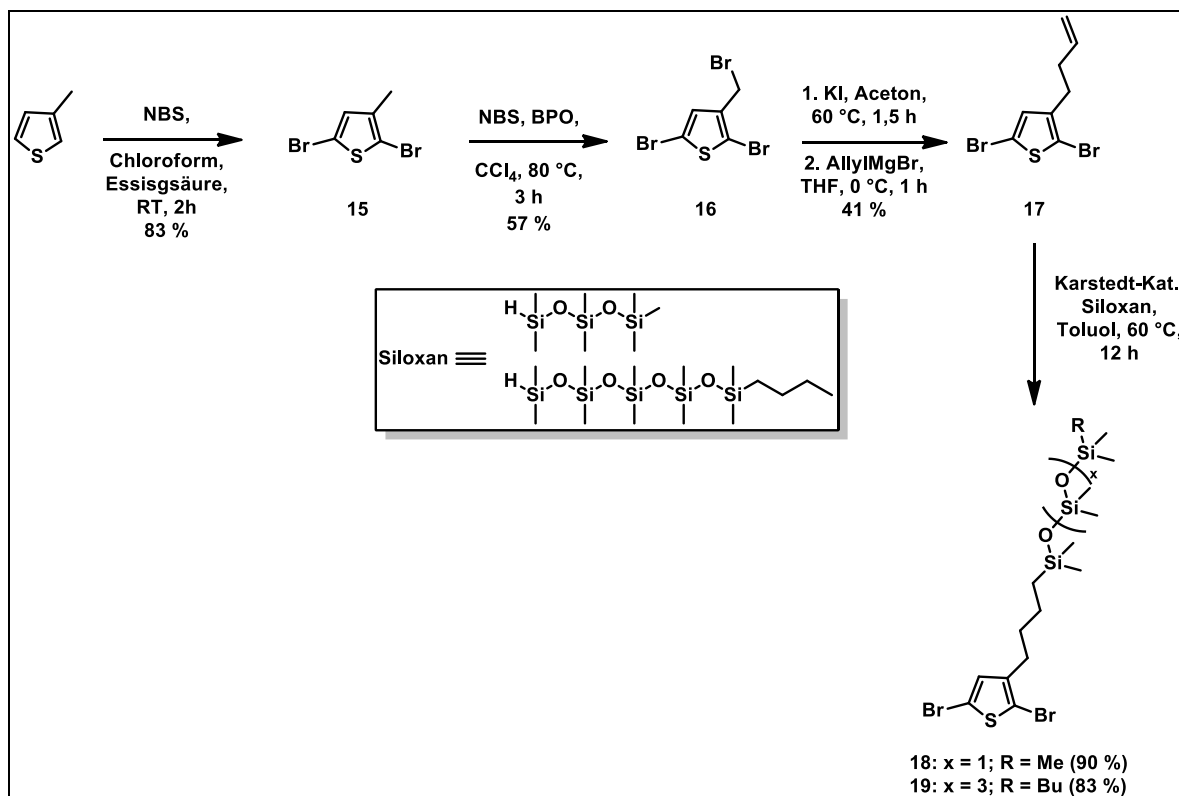


Abbildung 62: Synthese der Monomere **18** und **19** analog zur Synthese von Mori *et al.*.

Im ersten Schritt wird dieses mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 2- und 5-Position bromiert und es wird 2,5-Dibrom-3-methylthiophen (**15**) erhalten, welches im nächsten Schritt radikalisch unter Verwendung von NBS und Dibenzoylperoxid (BPO) als Radikalstarter an der Methylgruppe zu 2,5-Dibrom-3-(brommethyl)-thiophen (**16**) bromiert wird. Der Erfolg beider Bromierungen kann mit Hilfe von NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Nach der zweifachen Bromierung des 3-Methylthiophens ist im aromatischen Bereich nur noch ein Singulett bei 6,78 ppm zu erkennen. Für die Methylgruppe wird im aliphatischen Bereich ein Singulett bei 2,18 ppm erhalten. Im Protonenspektrum von Tribromid **16** ist nach der Bromierung der Methylgruppe, dieses Signal nicht mehr zu erkennen. Stattdessen ist bei 4,38 ppm ein neues Singulett zu erkennen, welches den Wasserstoffatomen der Methylengruppe zugeordnet werden kann. Zusätzlich verschiebt sich das aromatische Signal aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des Bromatoms von 6,78 ppm auf 7,02 ppm.

Im nächsten Schritt erfolgt die Umsetzung des Tribromids **16** über eine Grignard-Synthese zum 2,5-Dibrom-3-(3-buten-1-yl)-thiophen (**17**). Da eine direkte Umsetzung von Tribromid **16** mit Allylmagnesiumbromid nur sehr geringe Ausbeuten liefert, wird dieses vor der Umsetzung mit Kaliumiodid (KI) in Aceton gekocht um einen Halogenaustausch an der Methylengruppe durchzuführen. Die anschließende Grignard-Reaktion liefert das gewünschte Produkt 2,5-Dibrom-3-(3-buten-1-yl)-thiophen (**17**) in einer Ausbeute von 41 %.

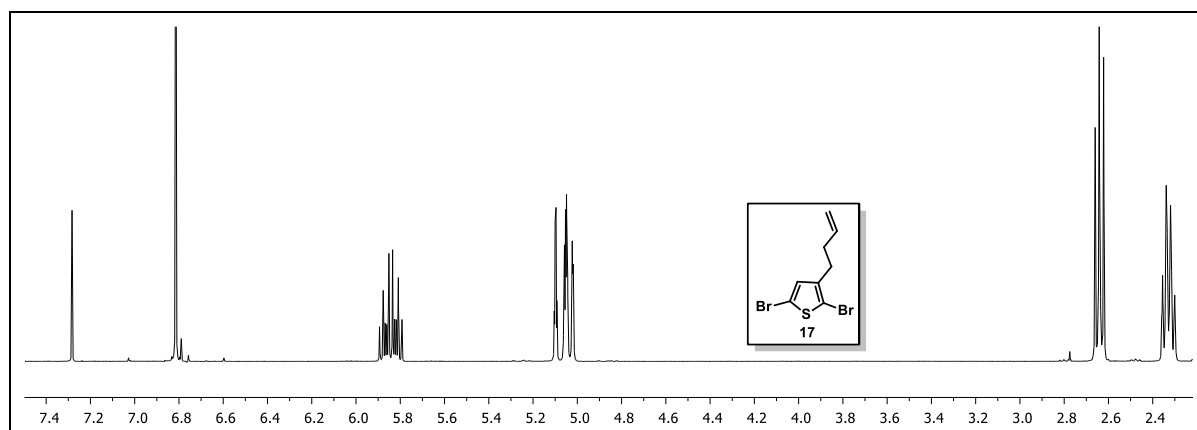


Abbildung 63: Protonenspektrum der Verbindung **17** in deuteriertem Chloroform

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 63) ist nach der Umsetzung zu Alken **17** das Signal für die  $\text{CH}_2\text{-Br}$ -Gruppe des Tribromids **16** bei 4,38 ppm nicht mehr vorhanden. Stattdessen sind im Bereich von 5,90 ppm bis 4,90 ppm zwei Multipletts zu erkennen, welche der Doppelbindung zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich sind zwischen 2,65 ppm und 2,59 ppm bzw. 2,34 ppm und 2,28 ppm zwei Multipletts zu erkennen. Diese werden den beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Buten-Spacers zugeordnet, wobei das Multiplett bei 2,62 ppm der zum Thiophen *alpha*-ständigen Methylengruppe zugeordnet wird. Für das aromatische Wasserstoffatom des Thiophens wird bei 6,8 ppm ein Singulett erhalten.

Im letzten Schritt erfolgt die Hydrosilylierung von Alken **17** unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Siloxanen und dem Karstedt-Katalysator zu den beiden Monomeren 1-[4-(2,5-Dibrom-3-thienyl)butyl]-1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan (**18**) und 1-Butyl-9-[4-(2,5-dibrom-3-thienyl)butyl]-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan (**19**). In Abbildung 64 ist das Protonenspektrum von Monomer **19** dargestellt.

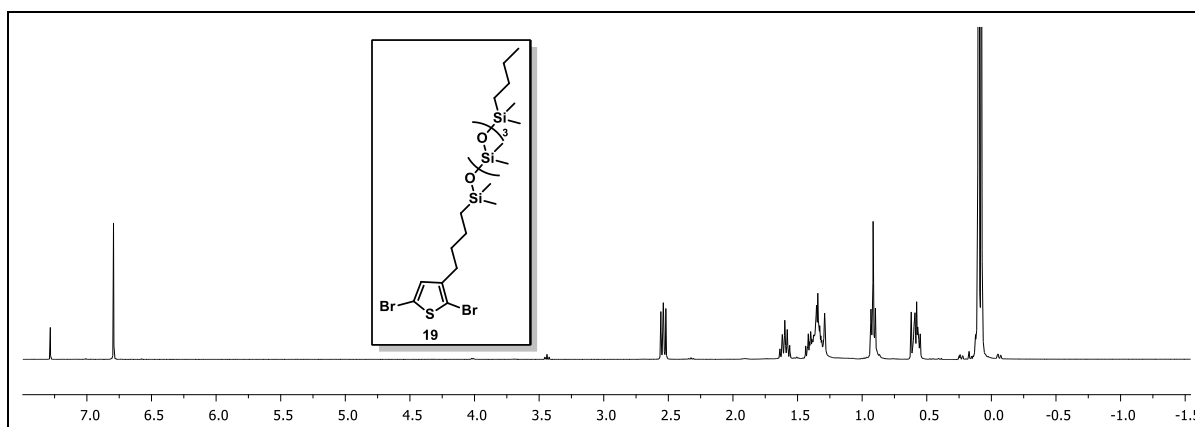


Abbildung 64: Protonenspektren von Monomer **19** in deuteriertem Chloroform.

Es ist zu erkennen, dass aufgrund der Hydrosilylierung die Signale für die Doppelbindung im Bereich zwischen 5,90 ppm und 4,90 ppm nicht mehr vorhanden sind und im Bereich um 0,1 ppm das Multipllett der Methylgruppen der Siloxankette zu erkennen ist. Des Weiteren sind im aliphatischen Bereich nun zusätzliche Signale für den Butyl-Spacer und die Butylendgruppe des Siloxans zu erkennen. Das Triplett bei etwa 2,8 ppm wird hier der Methylengruppe in *alpha*-Position zum Thiophen zugeordnet. Für die Methylgruppe des Butylrests wird bei 0,91 ppm ein Triplet erhalten. Die drei weiteren Signale bei 1,61 ppm, 1,36 ppm und 0,56 ppm werden den restlichen sechs Methylgruppen zugeordnet. Das Protonenspektrum von Monomer **18** ist dem von Monomer **19** ähnlich, nur dass hier im aliphatischen Bereich keine zusätzlichen Signale für den Butylrest erhalten werden.

Mit Hilfe der massenspektrometrischen Untersuchung mittels APCI-Messungen wird für Monomer **18** ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 518,97$  (berechnet 518,96  $C_{15}H_{30}Br_2O_2SSi_3+H^+$ ) für das protonierte Molekül-Kation erhalten. Für Monomer **19** wird ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 709,05$  (berechnet 709,05  $C_{22}H_{48}Br_2O_4SSi_5+H^+$ ) für das protonierte Molekül-Kation erhalten. Beide erhaltenen Werte stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Zusätzlich zu diesen beiden Monomeren wird für das Referenzpolymer **P3HDT** das Monomer **21** synthetisiert (siehe Abbildung 65).

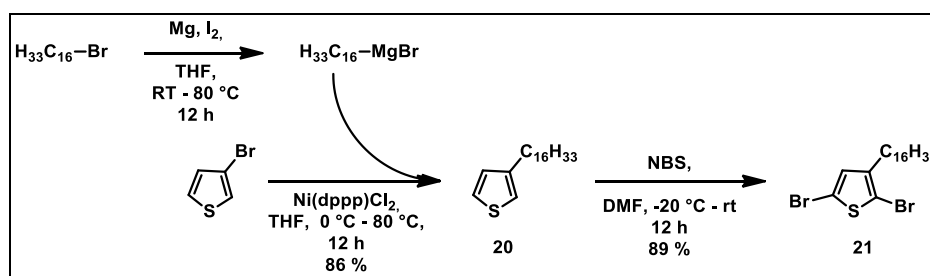


Abbildung 65: Synthese von Monomer **21** zur Synthese des Referenzpolymers **P3HDT**.

Die Synthese erfolgt ausgehend von 3-Bromthiophen, welches im ersten Schritt in einer Grignard-Reaktion unter Verwendung von frisch hergestelltem 1-Hexadecylmagnesiumbromid als Grignard-Reagenz zu 3-Hexadecylthiophen (**20**) umgesetzt wird. Dieses wird anschließend mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid (NBS) zweifach bromiert und es wird 2,5-Dibrom-3-hexadecylthiophen (**21**) erhalten.

### 3.3.4. Synthese und Eigenschaften der siloxanhaltigen Polythiophene **P12** und **P13**

Abbildung 66 zeigt die Synthese der Polymere **P12**, **P13** und **P3HDT**. Alle drei Polymere wurden mit Hilfe zweier unterschiedlicher Varianten der eingangs vorgestellten GRIM-Methode hergestellt.

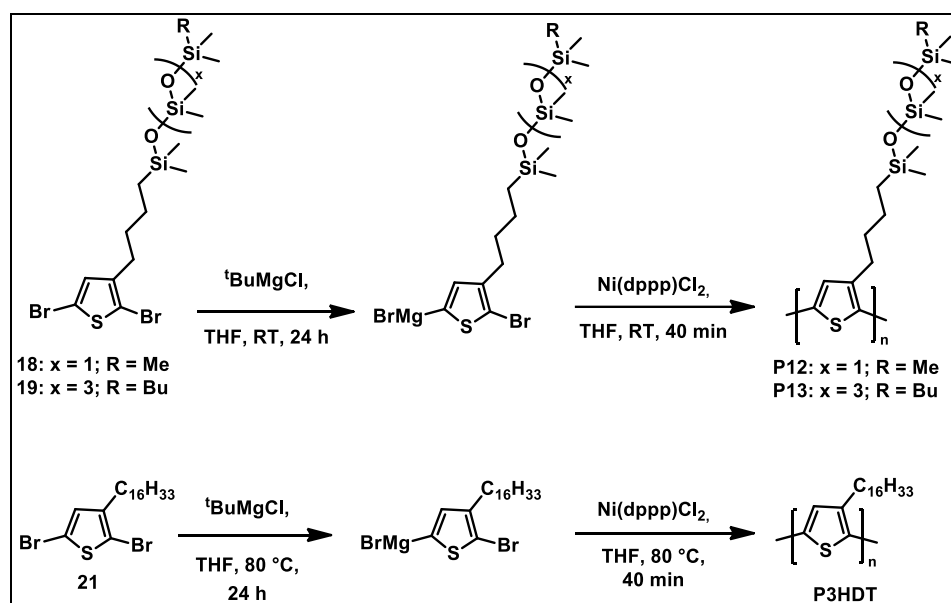


Abbildung 66: Synthese der Polymere **P12** und **P13** sowie des Referenzpolymers **P3HDT**.

Bei der GRIM-Methode nach Thelakkt wird die aktive Grignard-Spezies mit Hilfe einer Alkylgrignard-Verbindung (in diesem Fall *tert*-Butylmagnesiumchlorid ( $t\text{BuMgCl}$ )) über 20 h bei Raumtemperatur gebildet, ehe der Katalysator zugegeben wird. Bei der Synthese nach McCoullough erfolgt die Bildung der Grignard-Spezies ebenfalls mit Hilfe einer Alkylgrignard-Verbindung, allerdings wird hierbei für 2 h bei 80 °C gerührt. Für die Synthese der siloxanhaltigen Polymere wird die GRIM-Methode nach Thelakkt verwendet, während das Referenzpolymer **P3HDT** mit Hilfe einer Kombination beider Methoden hergestellt wird, da hier die Bildung der Grignard-Spezies für 24 h bei 80 °C erfolgt.

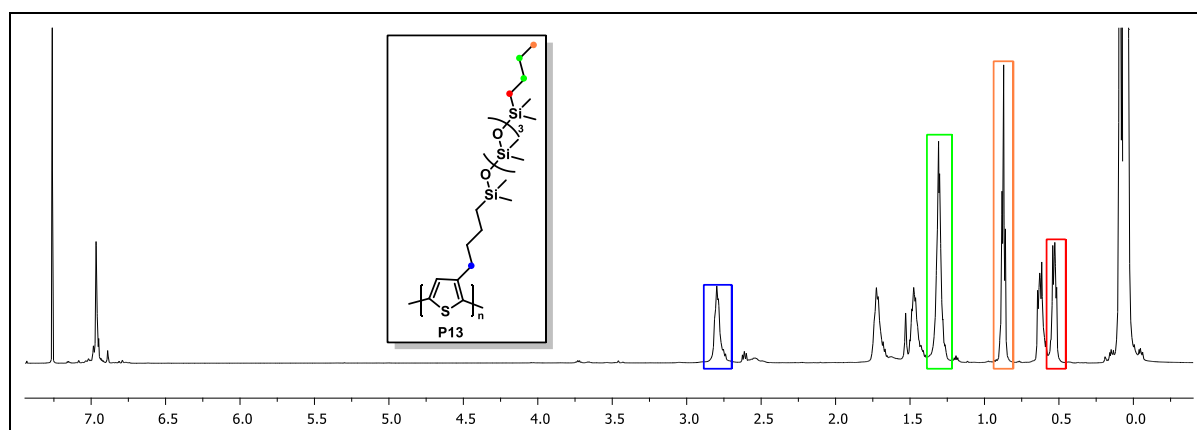


**Tabelle 14:** Ergebnisse der GPC-Messungen sowie Ausbeuten der hochmolekularen Fraktionen von **P3HDT**, **P12** und **P13**.

Polymer	Fraktion (Ausbeute [%])	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
<b>P3HDT</b>	Chloroform (42)	20.300	26.200	1,29
<b>P12</b>	Butanol (7)	18.900	57.300	3,03
<b>P13</b>	Propanol (25)	10.900	12.600	1,16

Tabelle 14 zeigt zusammengefasst die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen der hergestellten Polythiophene. Für **P3HDT** wird für die Chloroform-Fraktion ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 20.300$  g/mol erhalten mit einem, für die GRIM-Methode typischen, geringen Polydispersitätsindex von 1,29. Für die beiden siloxanhaltigen Polythiophene werden geringere Molmassen erhalten. Für **P12** wird ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 18.900$  g/mol bei einem PDI von 3,03 erhalten. Dieser hohe PDI ist für die GRIM-Methode eher untypisch, da hier im Normalfall sehr geringe Polydispersitäten erhalten werden. Für **P13** wird mit  $M_n = 10.900$  g/mol das niedrigste Molekulargewicht der drei Polymere erhalten. Allerdings ist auch der PDI mit 1,16 am niedrigsten.

Abbildung 67 zeigt das Protonenspektrum von **P13**, wobei es zum Protonenspektrum von Monomer **19** sehr ähnlich ist. Aufgrund der hohen Intensität sind die Signale des Lösungsmittels und der Siloxankette abgeschnitten.



**Abbildung 67:** Protonenspektrum von **P13** in deuteriertem Chloroform.

Im aromatischen Bereich ist ein Singulett bei 6,99 ppm zu erkennen, welches dem aromatischen Wasserstoffatom des Thiophens zugeordnet wird. Für die Methylengruppe in *alpha*-Stellung zum Thiophen wird ein Multiplett bei 2,77 ppm erhalten (Abbildung 67 blau). Die restlichen Signale des Butyl-Spacers werden den Multipletts bei 1,67 ppm, 1,47 ppm und

0,61 ppm zugeordnet, wobei das Multiplett bei 0,61 ppm dem Signal der zum Silizium-Atom *alpha*-ständigen Methylengruppe des Butyl-Spacers entspricht. Für die Butylengruppe der Siloxankette werden insgesamt drei Signale bei 1,30 ppm, 0,88 ppm und 0,54 ppm erhalten. Der Methylgruppe wird das Signal in Form eines Multipletts bei 0,88 ppm zugeordnet (Abbildung 67 orange). Das Multiplett bei 0,54 ppm entspricht dem Signal der zum Siliziumatom *alpha*-ständigen Methylengruppe (Abbildung 67 rot). Für die beiden internen Methylengruppen wird ein Signal bei 1,30 ppm in Form eines Multipletts erhalten. Das Multiplett bei 0 ppm entspricht dem Signal für die zehn Methylgruppen der Siloxankette. Das Protonenspektrum von **P12** ist dem von **P13** sehr ähnlich. Allerdings sind auch hier, wie schon beim Monomer **18**, die Signale der Butylengruppe des Siloxans nicht vorhanden. Abbildung 68 zeigt die normierten UV/Vis- und PL-Spektren von **P3HDT**, **P12** und **P13** in Lösung (Chloroform) und im Film.

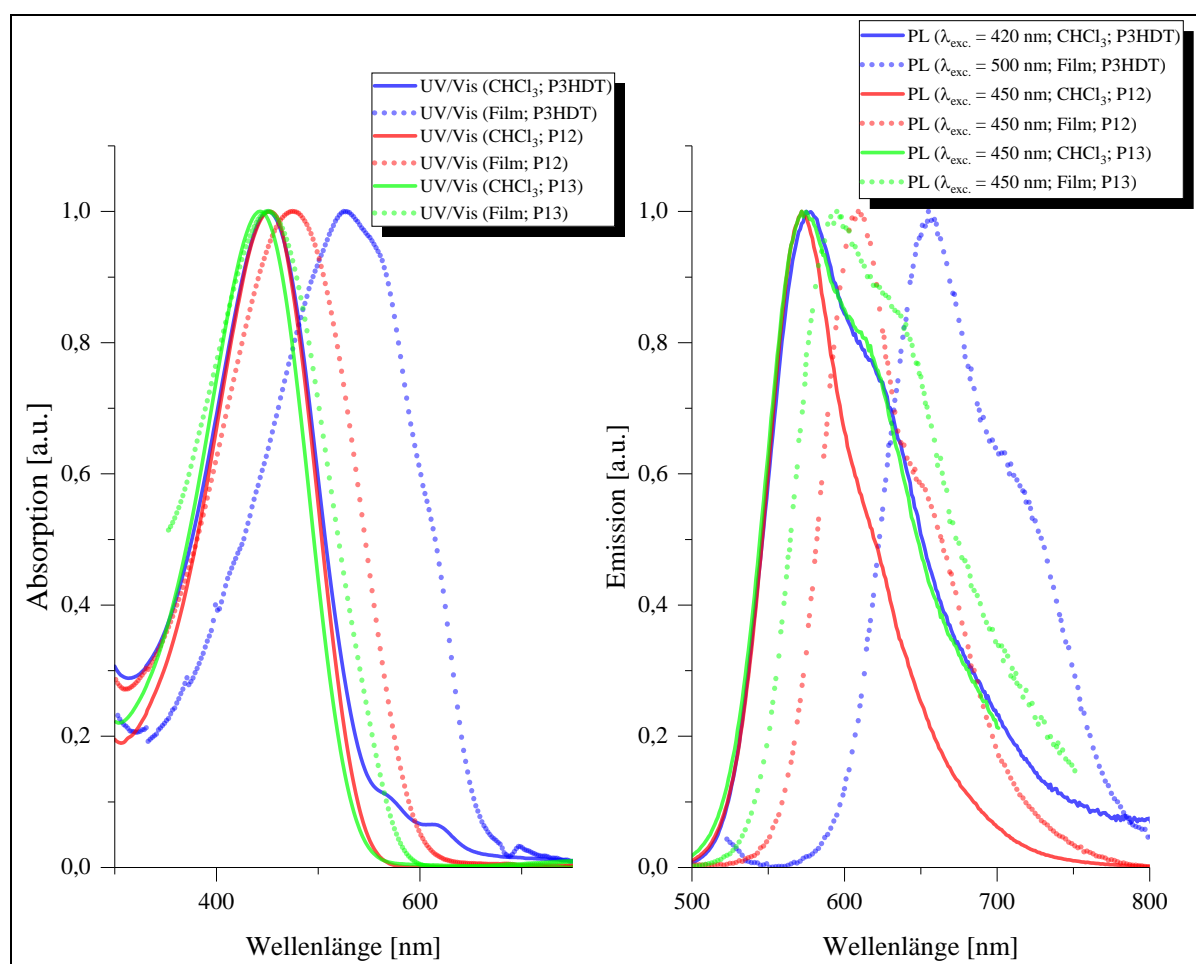


Abbildung 68: Normierte UV/Vis- (links) und PL-Spektren (rechts) von **P3HDT**, **P12** und **P13** in Lösung (-) und im Film (--).

Es ist zu erkennen, dass es zwischen dem Referenzpolymer und den beiden siloxanhaltigen Polymeren nur im Film deutliche Unterschiede gibt. Im Absorptionsspektrum der Filme ist zu

erkennen, dass **P3HDT** zwei Schultern bei etwa 558 nm und 607 nm besitzt, während diese bei **P12** und **P13** nicht zu erkennen sind. Diese Schultern kommen aufgrund des  $\pi$ - $\pi$ -Stackings von **P3HDT** zu Stande, was eine Coplanarisierung der Thiophenhauptkette zur Folge hat und zu hohen effektiven Konjugationslängen führt. Da das  $\pi$ - $\pi$ -Stacking durch den Einbau der sterisch anspruchsvollen Siloxan-Seitenketten gehindert ist, sind hier die Schultern nicht zu erkennen.<sup>(23)</sup> In der Emission ist zu erkennen, dass das Referenzpolymer **P3HDT** im Film am weitesten rotverschoben ist, während für **P12** und **P13** nur geringe Verschiebungen zu erkennen sind.

Für das Referenzpolymer wird ein Absorptionsmaximum in Lösung bei 451 nm und im Film bei 524 nm erhalten. Zusätzlich sind im Film zwei Schultern auf der rotverschobenen Seite des Absorptionsmaximums bei 558 nm und 607 nm zu erkennen. Im Emissionsspektrum von **P3HDT** liegt das Maximum bei 574 nm mit einer Schulter bei 618 nm. Im Film ist das Maximum um 80 nm bathochrom auf 654 nm verschoben mit einer Schulter bei etwa 710 nm. In den Absorptionsspektren von **P12** ist zu erkennen, dass sowohl in Lösung als auch im Film neben dem Maximum keine Schulter vorhanden ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Mori *et al.*, die bei ihren Untersuchungen die gleichen Ergebnisse erhalten haben. Für **P12** wird in Lösung ein Absorptionsmaximum bei 452 nm und im Film bei 474 nm erhalten. In den Emissionsspektren liegt das Maximum von **P12** bei 571 nm und im Film bei 608 nm mit einer Schulter bei 652 nm.

*Tabelle 15: Absorptions- und Emissionsmaxima (absolute Maxima sind kursiv geschrieben, Schultern sind in Klammern gesetzt) der Polymere P3HDT, P12 und P13.*

Polymer	UV/Vis [nm]		PL [nm]	
	CHCl <sub>3</sub>	Film	CHCl <sub>3</sub>	Film
<b>P3HDT</b>	451	524; (558); (607)	574; (618)	654; (710)
<b>P12</b>	452	474	571	608; (652)
<b>P13</b>	442	450	571; (616)	594; (636)

Für **P13** liegt das Absorptionsmaximum in Lösung bei 442 nm und im Film bei 450 nm. Auch hier sind im Film keine Schultern auf der rotverschobenen Seite des Absorptionsmaximums zu erkennen. Im Emissionsspektrum ist das Maximum in Lösung bei 571 nm zu erkennen mit einer Schulter bei 616 nm. Beim Übergang von Lösung zum Film ist eine bathochrome Verschiebung des Maximums um 23 nm auf 594 nm mit einer Schulter bei 636 nm zu erkennen.

### 3.3.5. Löslichkeitstest der siloxanhaltigen Polythiophene

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben, besitzen die von Mori *et al.* hergestellten siloxanhaltigen Polythiophene eine verbesserte Löslichkeit im Vergleich zu alkylierten Polythiophenen.<sup>(23)</sup> Da dies auch bei den hergestellten Polymeren **P12** und **P13** zu erwarten ist, werden Löslichkeitstests (1 mg/ml) durchgeführt. Hierfür werden **P12**, **P13** und **P3HDT** als Referenzpolymer für alkylierte Polythiophene in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst, wobei als Lösungsmittel analog zur Literatur THF, Hexan und *n*-Butanol verwendet werden. Abbildung 69 zeigt die Ergebnisse dieser Tests, wobei sowohl Aufnahmen der Absorption (oben) als auch der Fluoreszenz (unten) gemacht werden.

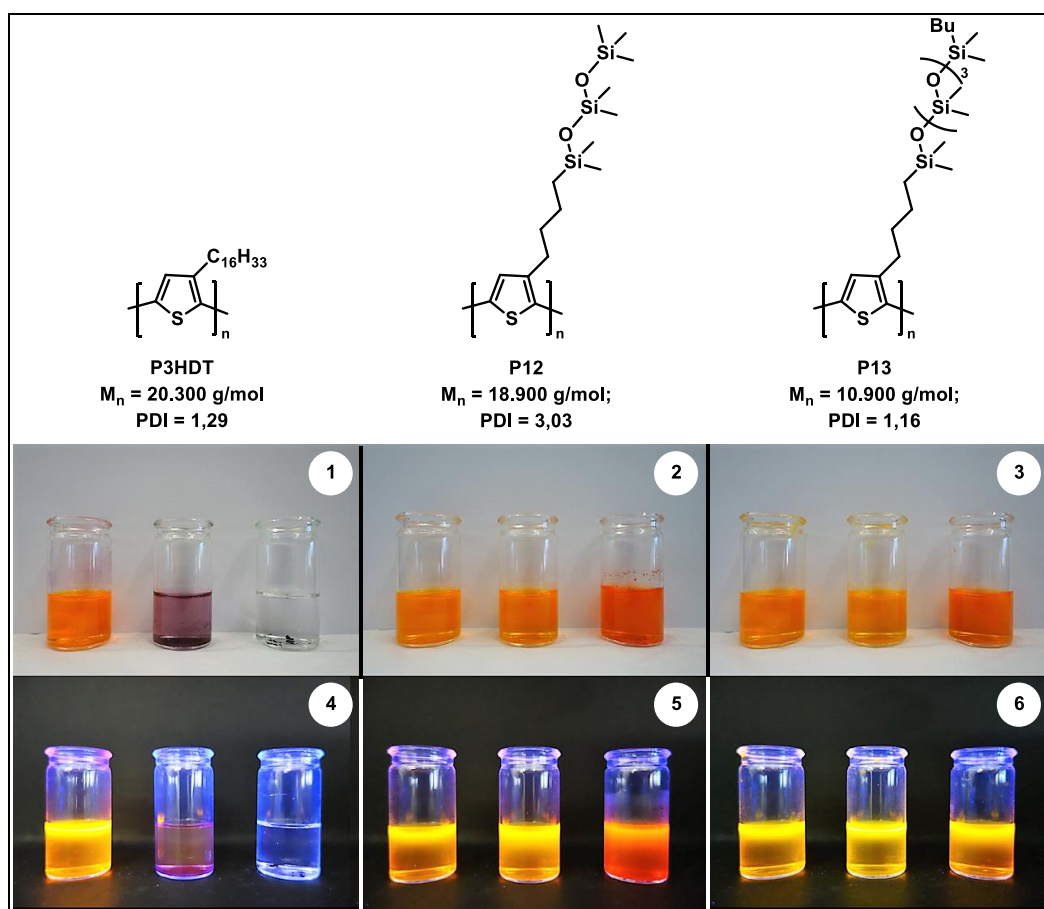


Abbildung 69: Löslichkeitstests (1 mg/ml) der Polymere **P3HDT**, **P12** und **P13** in verschiedenen Lösungsmitteln (oben: Absorption; unten: Fluoreszenz ( $\lambda_{exc.} = 380 \text{ nm}$ ); links: THF; mittig: Hexan; rechts: *n*-Butanol).

Es ist zu erkennen, dass **P3HDT** (Bild 1 und 4) nur in THF löslich ist, was sowohl in der Absorption als auch in der Fluoreszenz gut zu erkennen ist. In Hexan sind feine Polymerpartikel entstanden, welche die Lösung lila färben. Bei **P12** (Bild 2 und 5) ist zu erkennen, dass es sowohl in THF als auch in Hexan bereits bei Raumtemperatur gut löslich ist. In *n*-Butanol ist **P12** bei Raumtemperatur nur teilweise löslich. Wird das Polymer-Butanol-Gemisch allerdings auf 100 °C erhitzt, löst sich **P12** auch hier vollständig. Diese

Beobachtungen stimmen mit der Literatur überein, da auch hier die Polythiophene mit Disiloxan-Seitenketten erhitzt werden müssen, um eine vollständige Löslichkeit in *n*-Butanol zu erreichen. Dies lässt vermuten, dass eine Verlängerung der Siloxankette um eine Einheit keine nennenswerte Verbesserung der Löslichkeit zur Folge hat. Das Polythiophen **P13** mit der Pentasiloxan-Seitenkette hingegen (Bild 3 und 6) ist in allen Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur gut löslich. Dies ist sowohl anhand der Absorption als auch der Fluoreszenz gut zu erkennen und lässt darauf schließen, dass die Löslichkeit mit steigender Kettenlänge weiter verbessert wird. Allerdings muss im betrachteten Fall beachtet werden, dass auch das Molekulargewicht von **P13** mit 10.900 g/mol deutlich geringer ist als von **P12**. Dies könnte ebenfalls der Grund sein, dass hier die Löslichkeit in Butanol im Vergleich zu **P12** verbessert ist.

### 3.3.6. Thermische Eigenschaften der siloxanhaltigen Polythiophene

Um die thermischen Eigenschaften der Polymere zu untersuchen, werden TGA- und DSC-Messungen durchgeführt. In Tabelle 16 sind die Zersetzungstemperaturen der einzelnen Polymere zusammengefasst. Für **P3HDT** und **P12** werden mit 413 °C (**P3HDT**) bzw. 415 °C (**P12**) annähernd gleiche Zersetzungstemperaturen erhalten. Für **P13** liegt die Temperatur der thermischen Zersetzung bei 370 °C und damit deutlich unter den Werten der beiden anderen Polymere.

*Tabelle 16: Zersetzungstemperaturen (5 %-Zersetzung) der Polymere P3HDT, P12 und P13.*

Polymer	Einsetzen der Zersetzung (Wendepunkt) [°C]
<b>P3HDT</b>	488
<b>P12</b>	478
<b>P13</b>	456

Tabelle 17 zeigt zusammengefasst die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der Polymere **P3HDT**, **P12** und **P13**. Bei den Messungen werden die Kühlkurve und die zweite Heizkurve betrachtet. Für das Referenzpolymer sind in der Heizkurve drei endotherme Übergänge bei 82 °C, 127 °C und 134 °C zu erkennen. Der Übergang bei 82 °C entspricht dem Schmelzen der Seitenketten. Bei den beiden Übergängen bei 127 °C und 134 °C handelt es sich um Übergänge des Polymerrückgrats. In der Kühlkurve sind für **P3HDT** zwei exotherme Übergänge zu erkennen. In den Heizkurven der Polymere **P12** und **P13** sind die beiden Übergänge bei über 100 °C nicht mehr vorhanden. Stattdessen ist ein Glasübergang

bei  $-29\text{ °C}$  (**P12**) bzw.  $-109\text{ °C}$  (**P13**) zu erkennen. Zusätzlich zum Glasübergang wird für **P13** ein weiterer endothermer Übergang bei  $-13\text{ °C}$  erhalten. In der Kühlkurve ist nur für **P13** ein exothermer Übergang bei  $-19\text{ °C}$  zu erkennen. Aufgrund dieser niedrigen Übergänge werden die beiden Polymere **P12** und **P13** nicht als Feststoff, sondern wie **P8** als hochviskose Flüssigkeiten erhalten.

*Tabelle 17: DSC-Daten der siloxanhaltigen Polythiophene und des Referenzpolymers P3HDT (--- = keine Übergänge zu erkennen)*

Polymer	DSC	
	Heizkurve [°C]	Kühlkurve [°C]
<b>P3HDT</b>	$T_m = 82;$ $T_{2/endo} = 127;$ $T_{3/endo} = 134$	$T_{1/exo} = 80;$ $T_{2/exo} = 103$
<b>P12</b>	$T_g = -29$	---
<b>P13</b>	$T_g = -109;$ $T_{2/endo} = -13$	$T_{1/exo} = -19$

### 3.3.7. Zusammenfassung und Ausblick

#### Zusammenfassung

Zusammenfassend konnten erfolgreich die beiden siloxanhaltigen Polythiophene **P12** und **P13** über die GRIM-Methode mit zahlenmittleren Molekulargewichten von  $M_n = 18.900\text{ g/mol}$  für **P12** und von  $M_n = 10.900\text{ g/mol}$  für **P13** hergestellt werden (siehe Abbildung 70). Bei den optischen Untersuchungen konnten Absorptionsmaxima von  $452\text{ nm}$  (**P12**) bzw.  $442\text{ nm}$  (**P13**) in Lösung und von  $474\text{ nm}$  bzw.  $450\text{ nm}$  im Film erhalten werden. Das Emissionsmaximum konnte bei einer Wellenlänge von  $571\text{ nm}$  (**P12** und **P13**) in Lösung und von  $608\text{ nm}$  (**P12**) bzw.  $594\text{ nm}$  (**P13**) im Film beobachtet werden. Zusätzlich sind, wie erwartet, im Festkörperfluoreszenzspektrum keine Schultern auf der rotverschobenen Seite des Absorptionsmaximums zu erkennen. Damit konnte gezeigt werden, dass nur ein geringer Einfluss der Siloxankette auf die optischen Eigenschaften der Polymere besteht. Mit Hilfe von Löslichkeitstests konnte ein positiver Einfluss der Siloxane auf die Löslichkeit der Polymere in Lösemitteln wie Hexan und *n*-Butanol nachgewiesen werden. Die hergestellten siloxanhaltigen Polymere **P12** und **P13** sind sowohl in THF und Hexan als auch in *n*-Butanol löslich. **P12** musste für eine vollständige Löslichkeit in *n*-Butanol allerdings auf  $100\text{ °C}$  erhitzt werden, während **P13** bereits bei Raumtemperatur in *n*-Butanol löslich ist. Dadurch

konnte gezeigt werden, dass eine Verlängerung der Siloxankette auch die Löslichkeit des Polymers weiter verbessert. Anhand von DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass durch den Einbau der Siloxane der Glasübergang der Polymere auf weit unter 0 °C gesenkt werden kann. Für **P12** wurde ein Glasübergang bei  $T_g = -29$  °C und für **P13** von  $T_g = -109$  °C erhalten. Zusätzlich ist bei **P13** ein Schmelzübergang bei  $T_m = -13$  °C und Kristallisationspeak bei  $T_c = -19$  °C zu erkennen, weshalb **P13** bei Raumtemperatur als hochviskoses Öl vorliegt.

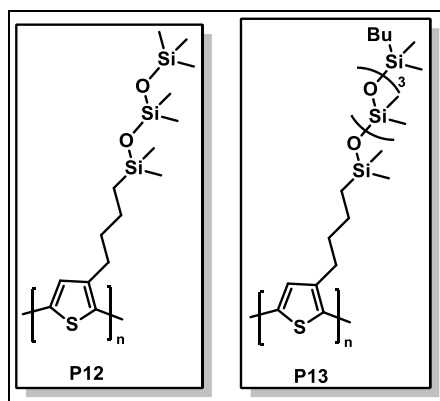


Abbildung 70: Struktur der Polythiophene **P12** und **P13**.

### Ausblick

Im Vergleich mit den in der Einleitung beschriebenen siloxanhaltigen Polythiophenen ist zu erkennen, dass die Molekulargewichte der Polymere **P12** und **P13** verhältnismäßig gering sind. Hierfür müsste die Synthese der Polythiophene optimiert werden. Ein möglicher Ansatz hierfür wäre, die Bildung der benötigten Grignard-Spezies bei 80 °C für 24 h durchzuführen und nicht nur bei Raumtemperatur, da bei diesen Reaktionsbedingungen für das Vergleichspolymere deutlich bessere Molekulargewichte erhalten wurden.

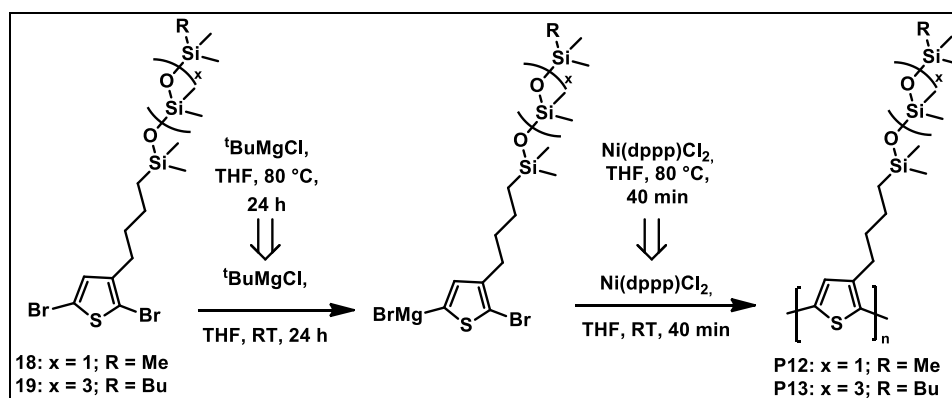


Abbildung 71: Alternative Synthese der Polymere **P12** und **P13**.

Zusätzlich müssten, wie auch bei den Polyfluorenen **P4** – **P8**, die thermischen Eigenschaften der beiden Polythiophene weiter untersucht werden, da zwar, wie erwartet, durch den Einbau der Siloxankette neue Übergänge bei sehr niedrigen Temperaturen erhalten wurden, diese allerdings nicht eindeutig zugeordnet werden können. Des weiteren könnten auch von **P12** und **P13** freistehende Filme erzeugt werden, um die Einflüsse des Einbaus der Siloxan-Substituenten auf die mechanischen und optischen Eigenschaften der Polymere genauer zu untersuchen.

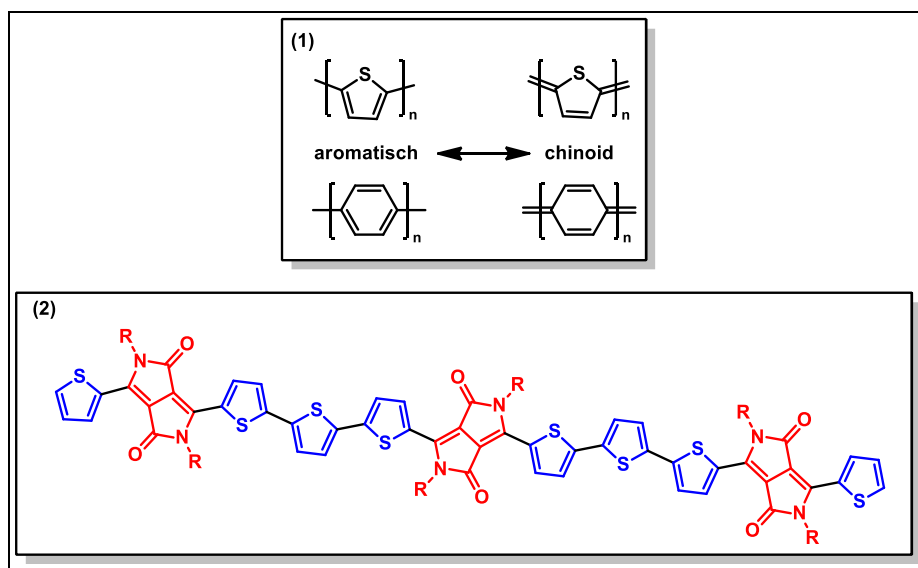


### 3.4. Donor-Akzeptor-Polymere mit Siloxan-Seitenketten

#### 3.4.1. Einleitung

##### Donor-Akzeptor-Copolymere (Low-bandgap Copolymere)

Die Bandlücke von konjugierten Polymeren ist von vielen unterschiedlichen Faktoren wie z.B. der Aromatizität oder der Stabilisierung der chinoiden Strukturen (siehe Abbildung 72 (1)) abhängig. <sup>(80)</sup> <sup>(81)</sup> Eine besonders wichtige Rolle spielt hierbei das Donor-Akzeptor-Konzept, da es durch alternierende Kombination von Donor- und Akzeptor-Einheiten eine Feineinstellung der Energieniveaus und der daraus entstehenden Bandlücke ermöglicht (siehe Abbildung 72 (2); rot und blau). <sup>(81)</sup> Im Fall des Akzeptors handelt es sich um elektronenarme Aryleinheiten, während der Donor die elektronenreiche Aryleinheit darstellt.



**Abbildung 72:** (1) Chinoider Struktur; (2) Darstellung der Einheiten mit unterschiedlicher Elektronendichte (blau/rot) welche den intramolekularen Ladungstransport ermöglichen.

Die alternierenden Donor- und Akzeptor-Einheiten im Polymerrückgrat erhöhen aufgrund des Push-Pull-Systems den Doppelbindungscharakter zwischen den einzelnen Einheiten, was eine Verringerung der effektiven Bindungslänge und dadurch eine Verkleinerung der Bandlücke zur Folge hat. <sup>(81)</sup> Zusätzlich ermöglicht der alternierende Einbau von elektronenreichen und –armen Einheiten einen besseren intramolekularen Ladungstransport. <sup>(82)</sup> In Abbildung 73 (links) sind Beispiele für Donor- und Akzeptor-Bausteine dargestellt. Bei der Synthese eines Homopolymers (z.B. P3HT) findet eine lineare Kombination der Molekülorbitale der einzelnen Bausteine statt. Es kommt zur Ausbildung einer bänderartigen Struktur mit ausgeprägten HOMO- und LUMO-Niveaus. Bei einer Kombination von Bausteinen mit unterschiedlichen  $\pi$ -Elektronendichten, z.B. unterschiedliche HOMO- und LUMO-Energieniveaus, kommt es zu einer Verkleinerung der Bandlücke, da das resultierende

HOMO-Niveau zum Großteil vom HOMO des elektronenreichen Donor-Bausteins bestimmt wird, während das LUMO-Niveau dem des elektronenarmen Akzeptor-Bausteins ähnelt.<sup>(83)</sup>

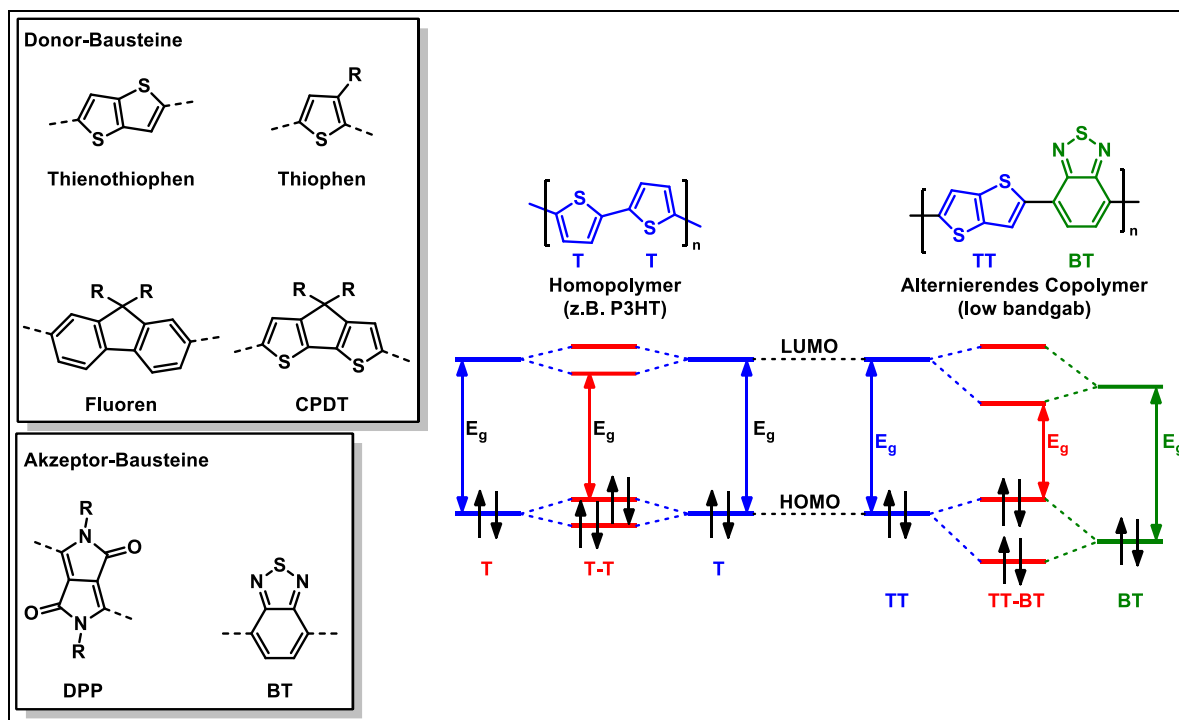


Abbildung 73: Beispiele für Donor- und Akzeptor-Bausteine sowie Struktur von Homo- bzw. Copolymeren und der Einfluss auf die HOMO und LUMO Energie-Niveaus zur Veranschaulichung der Bandlückenverkleinerung.

Mittlerweile wurden zahlreiche unterschiedliche Donor- und Akzeptor-Bausteine in Low-bandgap-Polymeren eingebaut,<sup>(80) (84) (85) (86) (87)</sup> wobei im Folgenden näher auf den Donor-Baustein 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT) und auf den Akzeptor-Baustein Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol (DPP) eingegangen wird.

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

Abbildung 74 zeigt die Struktur des 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophens, kurz CPDT. Bei CPDT handelt es sich um einen Donor-Baustein, der besonders in Donor-Akzeptor-Polymeren in Verbindung mit z.B. Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (BT) verwendet wird und schon zahlreich in der Literatur untersucht wurde.

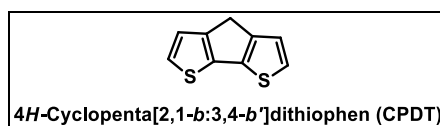


Abbildung 74: Struktur des 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophens (CPDT).

Die CPDT-haltigen Verbindungen zeigten gute Lochleitereigenschaften in Feldeffekttransistoren (FETs) und liefern hohe Wirkungsgrade in Solarzellen.<sup>(88) (89) (90) (91) (92)</sup>

Für den Einbau des CPDTs in die gewünschten Verbindungen ist der Einbau von funktionellen Gruppen nötig. Hierbei ist der CPDT-Grundbaustein vielseitig adressierbar. Der Einbau von löslichkeitsfördernden, aliphatischen Gruppen am Brückenkohlenstoff erfolgt über eine nukleophile Substitution unter Verwendung der entsprechenden Alkylhalogenide. Als funktionelle Gruppen können neben Halogenatomen auch Boronsäureester, Stannylgruppen oder Carboxyaldehyde mit Hilfe einer elektrophilen Substitution an der 2-Position eingebaut werden (siehe Abbildung 75). Durch anschließende Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen können so die gewünschten Donor-Akzeptor-Polymere hergestellt werden.

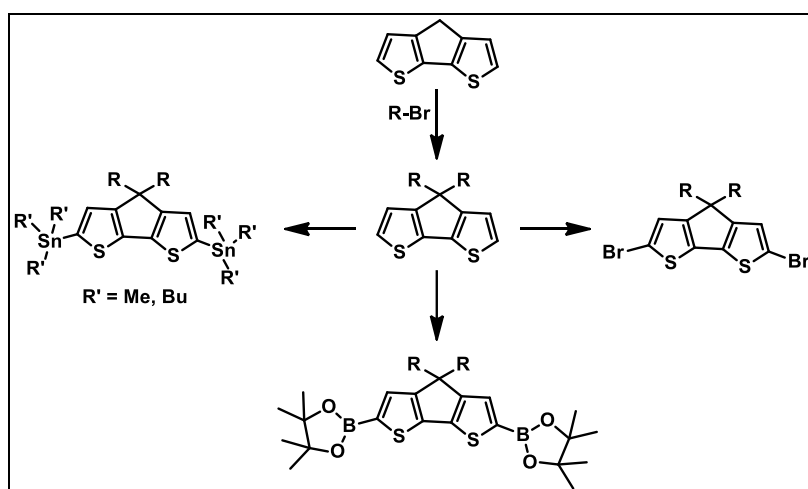


Abbildung 75: Beispiele für mögliche Funktionalisierungen von CPDT.

Eines der bekanntesten CPDT-haltigen Polymere ist das **PCPDTBT**, wobei hier als Comonomer Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (BT) verwendet wird. Dieses Polymer stellt aufgrund seiner kleinen Bandlücke ein sehr interessantes Polymer für die Verwendung als aktive Schicht in Solarzellen dar. In Abhängigkeit der verwendeten Alkylkette konnten in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) Loch-Mobilitäten von mehr als  $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  erhalten werden. In „bulk-heterojunction“ Solarzellen konnten Wirkungsgrade von bis zu 5,5 % erhalten werden. <sup>(93)</sup> <sup>(94)</sup> <sup>(95)</sup> <sup>(96)</sup> Die gewünschten Polymere sind überwiegend über Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, wie z.B. die Suzuki- <sup>(97)</sup> <sup>(98)</sup> oder Stille-Kupplung <sup>(99)</sup> <sup>(100)</sup> zugänglich (siehe Abbildung 76). Der CPDT-Baustein wird hierbei als Diboronsäure bzw. Diboronsäureester (Suzuki) oder als Distannyl-Verbindung (Stille) eingesetzt.

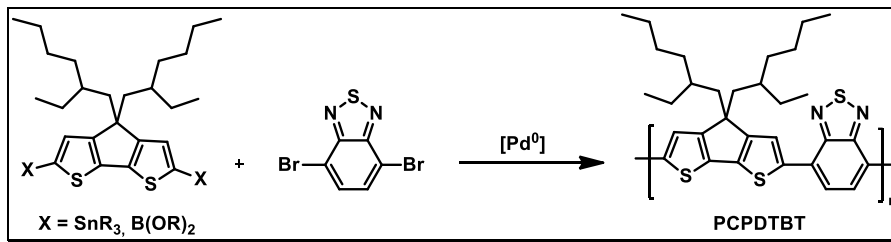


Abbildung 76: Palladium-katalysierte Synthese von **PCPDTBT**.

Allerdings bringen diese Synthesemethoden auch einige Nachteile mit sich. Zum einen stellt die Reinigung des borylierten oder stannylierten CPDT-Bausteins oftmals ein Problem dar. Des Weiteren fallen besonders bei der Stille-Kupplung aufgrund des Zinns toxische und umweltschädliche Nebenprodukte an, welche nicht wünschenswert sind. Zusätzlich können zinnorganische Verbindungen im Polymer zurückbleiben und dort als Elektronenfalle fungieren, was einen negativen Einfluss auf den Ladungstransport in der aktiven Schicht hat und damit die Effizienz von z.B. Solarzellen reduziert.<sup>(101) (102) (103)</sup> Eine mögliche Alternative zu diesen Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen stellt die Direkt-Arylierungs-Polykondensation (DAP) dar, deren erste Verwendung in der Polymerchemie im Jahre 1999 von Sévignon *et al.* publiziert wurde.<sup>(104)</sup> Es wird lediglich ein dihalogener Baustein und ein über C-H-azide Protonen am aromatischen System verfügbarer zweiter Baustein benötigt (siehe Abbildung 77).

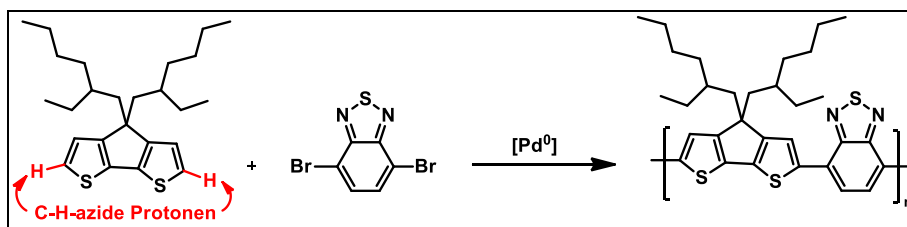


Abbildung 77: Synthese von **PCPDTBT** über Direkt-Arylierung.

Neben den hier beschriebenen Ethylhexyl-Seitenketten haben sich aber auch längere Seitenketten wie z.B. Hexadecylketten etabliert. Beispiele hierfür liefert die Gruppe um Müllen.<sup>(92) (93) (105) (106)</sup> Diese konnten zeigen, dass die supramolekulare Packung und damit die Ladungstransporteigenschaften der entsprechenden Polymere in elektronischen Bauteilen von der Wahl der Alkylkette abhängig sind.<sup>(106)</sup> Zusätzlich konnte nachgewiesen werden, dass auch das Molekulargewicht einen starken Einfluss auf die Packung von **PCPDTBT** in dünnen Filmen und damit auf die elektronischen Eigenschaften der Filme hat.<sup>(105)</sup> Tsao *et al.* zeigten einen Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der Polymere und dem sich verringenden zwischenlamellaren Abstand zwischen zwei Polymerketten sowie der Ladungsträgermobilität in Feldeffekttransistoren.<sup>(105)</sup>

### Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol (DPP)

Beim Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol (**DPP**) handelt es sich, im Gegensatz zum **CPDT**, um einen Akzeptor-Baustein. Der erste Bericht über **DPP** stammt aus dem Jahre 1974 von Farnum *et al.*, wobei der **DPP**-Baustein aufgrund einer fehlgeschlagenen Reformatzky-Reaktion anstelle eines cyclischen Lactams erhalten wurde.<sup>(107)</sup>

Die erste industrielle Synthese und Anwendung von **DPP** stammt aus dem Jahre 1982 aus einem Patent der Ciba-Geigy AG Schweiz, die die Eignung von **DPPs** als Pigmente feststellten.<sup>(108) (109) (110)</sup> Weitere frühere Literatur bezieht sich in erster Linie auf die farbechten Eigenschaften des **DPPs**<sup>(111)</sup>, auf die Entwicklung neuer heterocyclischer Pigmente<sup>(112)</sup> und auf das **DPP** als neue Klasse heterocyclischer Pigmente.<sup>(113) (114)</sup> Das wohl bekannteste Pigment ist das sogenannte Pigment Red 254, welches auch unter dem Namen Ferrari-Rot bekannt ist (siehe Abbildung 78). Der erste Bericht in einer wissenschaftlichen Zeitschrift stammt aus dem Jahre 1988 von Iqbal *et al.*<sup>(115) (116)</sup>

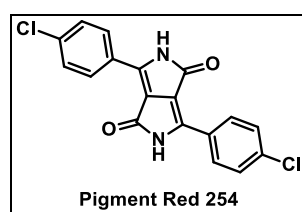


Abbildung 78: Struktur des Pigments Red 254.

Die ersten Synthesen eines konjugierten **DPP**-Polymers (**PDPP**) wurden in den Jahren 1993<sup>(117)</sup> und 2000<sup>(118)</sup> vorgestellt, wobei diese beiden Polymere über eine Stille- bzw. Suzuki-Kupplung hergestellt wurden. Tiede *et al.* entdeckten im Jahre 2005 die halbleitenden Eigenschaften der **DPP**-Verbindungen und bauten diese erstmals in elektronische Bauteile ein.<sup>(119)</sup> Eine Reihe akademischer Untersuchungen an **PDPP** wurden im Jahre 2006 von der Gruppe um Bernd Tiede durchgeführt.<sup>(120)</sup> Diese frühen **PDPP**-Halbleiter wurden hauptsächlich auf ihre Emissionseigenschaften hin untersucht, was sie zu vielversprechenden Kandidaten für polymere Leuchtdioden (PLEDs) machte, wobei hier ein Fluoren-**DPP**-Copolymer (**PF-DPP01-50**) als erstes Beispiel erwähnt werden kann (siehe Abbildung 79 oben).<sup>(121)</sup> In organischen Feldeffekttransistoren konnten mit **BBTDPP1** hohe Ladungsträgermobilitäten erreicht werden (siehe Abbildung 79 unten).<sup>(122)</sup>

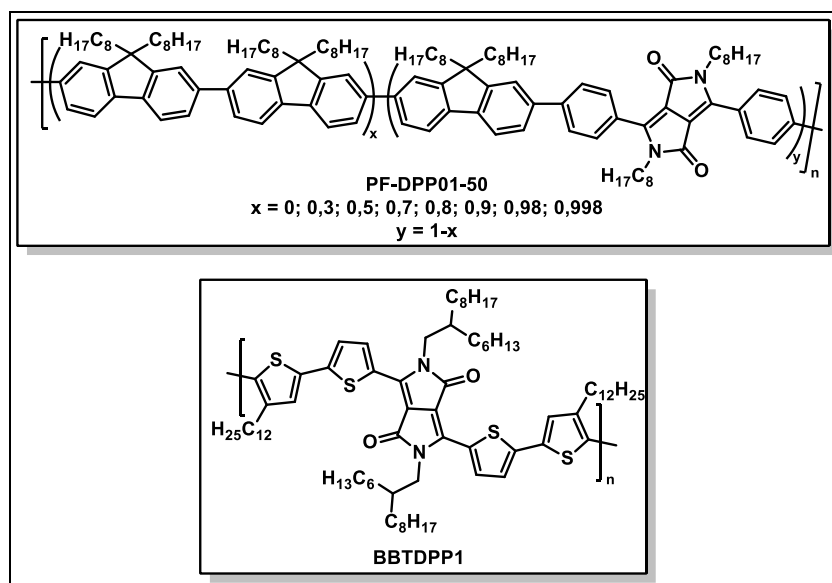


Abbildung 79: oben: Fluoren-DPP-Copolymer; unten: BBTDPPI zum Einbau in Feldeffekttransistoren.

Aufgrund des erweiterten Absorptionsbereichs,<sup>(123)</sup> der Stabilität des DPP-Kerns,<sup>(111)</sup> des bemerkenswerten Aggregationsverhaltens<sup>(124)</sup> und der guten Ergebnisse in Transistoren<sup>(125)</sup><sup>(126)</sup><sup>(127)</sup> und Solarzellen<sup>(128)</sup>, ist der **DPP**-Baustein in der Forschung von sehr großem Interesse. Mit Hilfe der Diketopyrrolopyrrole konnten z.B. die Ladungsträgermobilitäten in organischen Feldeffekttransistoren von  $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  aus dem Jahre 2008<sup>(122)</sup> auf  $12 - 18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für den Lochtransport<sup>(126)</sup><sup>(129)</sup><sup>(130)</sup> und auf über  $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für den Elektronentransport<sup>(125)</sup><sup>(131)</sup> verbessert werden. Aber auch die Effizienz von organischen Solarzellen konnte durch die Verwendung von niedrigmolekularen **DPP**-Verbindungen, aber auch durch **DPP**-haltige Polymere drastisch erhöht werden.<sup>(86)</sup><sup>(132)</sup> Durch Optimierung des katalytischen Systems der Polykondensation konnten Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht erhalten werden, die in Solarzellen Effizienzen von bis zu 8 % lieferten. Mittlerweile wurde eine Vielzahl von möglichen Comonomeren für die Synthese von **DPP**-haltigen Polymeren untersucht und deren Effizienz in Solarzellen getestet.<sup>(133)</sup><sup>(134)</sup> In Abbildung 80 sind einige mögliche Comonomere für die Synthese von **DPP**-haltigen Polymeren abgebildet. Hierbei wurden Phenyl, Naphthalin- aber auch unterschiedliche Thiophen-Verbindungen verwendet. Zusätzlich ist beim in Abbildung 80 auf der rechten Seite dargestellten Polymer zu erkennen, dass am **DPP**-Kern die Thiophen-Einheit gegen eine Thiazol-Einheit ausgetauscht wurde. Bei diesen Polymeren wurden externe Quantenausbeuten von über 50 % mit einem Energieverlust zwischen der optischen Bandlücke und der Leerlaufspannung von unter 0,6 eV erhalten.

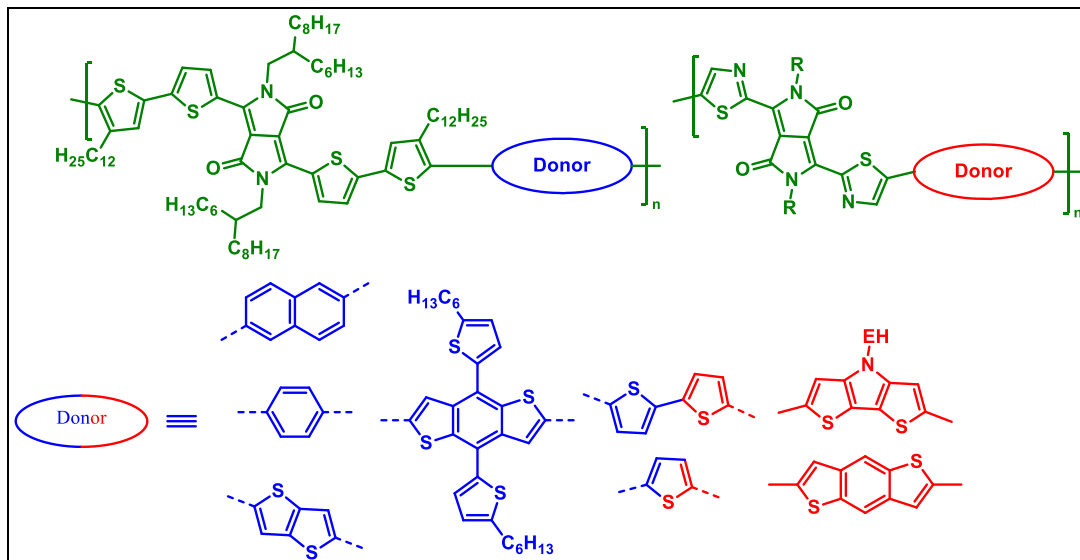


Abbildung 80: Beispiele für mögliche Comonomere zur Synthese von **DPP**-haltigen Polymeren.

Neben der Variation der Comonomere ist es aber auch möglich, die Seitenketten des **DPP**-Bausteins zu variieren, um dadurch die Effizienz der **DPP**-Polymere z.B. in organischen Solarzellen zu verbessern.<sup>(135) (136)</sup> Eine besondere Art dieser Seitenketten stellen die Siloxan-Seitenketten dar, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

### Diketopyrrolopyrrole mit Siloxan-Seitenketten

In der Literatur sind einige Polymere bekannt, bei denen der **DPP**-Baustein über Siloxan-Seitenketten verfügt. Abbildung 81 zeigt z.B. die von Han *et al.* hergestellten Polymere mit deren Hilfe der Einfluss der Siloxan-Seitenkette auf das Polymer untersucht wurde.<sup>(137)</sup>

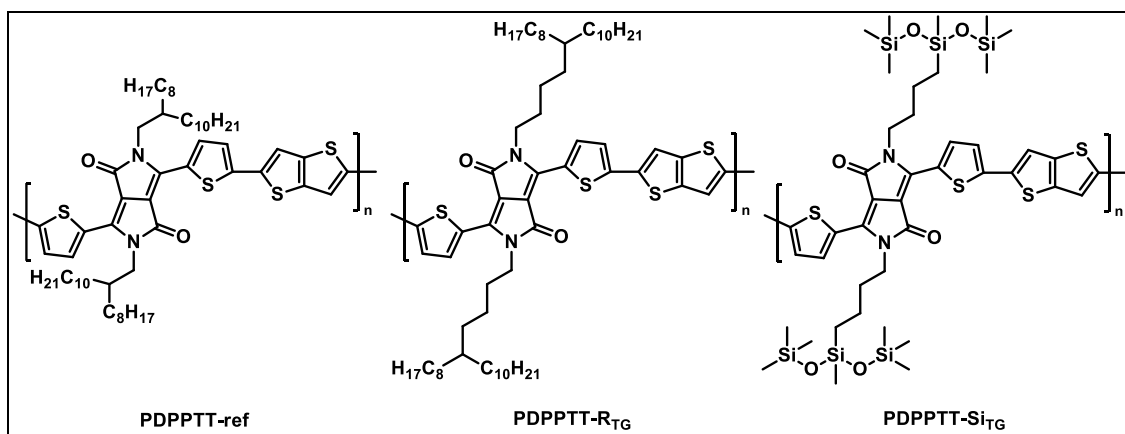


Abbildung 81: Chemische Struktur von **PDPPTT-ref**, **PDPPTT-R<sub>TG</sub>** und **PDPPTT-Si<sub>TG</sub>** zum Vergleich der unterschiedlichen Seitenketten.

Bei den optischen Eigenschaften der Polymere stellten Han *et al.* keinen nennenswerten Unterschied zwischen **PDPPTT-ref** und **PDPPTT-Si<sub>TG</sub>** fest, während sich **PDPPTT-R<sub>TG</sub>**

aufgrund eines intensiveren 0-1-Absorptionsübergangs im Film von den anderen beiden Polymeren unterscheidet.

Bei der Untersuchung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus wurden für **PDPPTT-ref** und **PDPPTT-SiTG** identische HOMO/LUMO-Werte (-5,02/-3,77 eV), während für **PDPPTT-R<sub>TG</sub>** etwas höhere Werte (-4,88/-3,62 eV) erhalten wurden. Damit zeigten Han *et al.*, dass sich die optischen Eigenschaften und die Energieniveaus durch Variation der Seitenkette verändern lassen. Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wurden alle Polymere in Feldeffekttransistoren eingebaut, um deren Lochmobilitäten genauer zu untersuchen.<sup>(137)</sup> Hierbei erhielten Han *et al.* für **PDPPTT-ref** Lochmobilitäten von bis zu 3,23 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Für die beiden anderen Polymere wurden Werte von 4,96 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (**PDPPTT-R<sub>TG</sub>**) und 4,55 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (**PDPPTT-SiTG**) erhalten. Diese höheren Werte beruhen darauf, dass durch den Butyl-Spacer der Verzweigungspunkt der Seitenkette weiter vom Polymerrückgrat entfernt ist. Des Weiteren untersuchten Han *et al.* die Stabilität der FETs unter harschen Bedingungen (100 % relative Luftfeuchtigkeit). Hierbei lieferte **PDPPTT-ref** mit einer Abnahme der Lochmobilität von 78,2 % das schlechteste Ergebnis, während der Butyl-Spacer scheinbar die Stabilität erhöht. **PDPPTT-SiTG** liefert mit einer Abnahme von nur 20,6 % das beste Ergebnis der drei Polymere was unter Umständen auf die wasserabweisenden Eigenschaften der Siloxangruppen zurückzuführen ist.<sup>(138) (139)</sup>

Lee *et al.* lieferten im Jahr 2013 mit dem in Abbildung 82 dargestellten Polymer ein weiteres Beispiel für ein Siloxan- und DPP-haltiges Polymer.<sup>(140)</sup> Auch hier wurde als Siloxan ein verzweigtes Trisiloxan verwendet. Wie schon zuvor erwähnt, besitzt der eingesetzte Spacer zwischen Polymerrückgrat und dem Verzweigungspunkt einen Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers. Aus diesem Grund wurden von Lee *et al.* unterschiedliche Spacer (x = 1, 2, 3) verwendet, um die elektrochemischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie sowie die Loch- und Elektronenmobilitäten in FETs zu untersuchen.



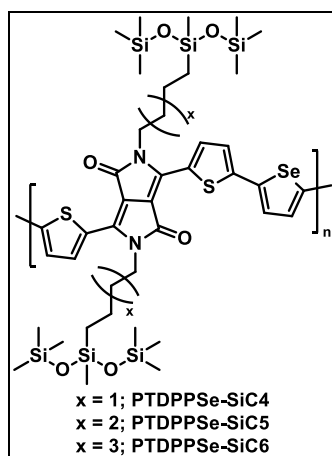


Abbildung 82: Struktur der DPP-haltigen Polymere von Lee *et al.*.

Bei den elektrochemischen Untersuchungen erhielten Lee *et al.* für alle drei Polymere Bandlücken zwischen 1,61 und 1,68 eV mit HOMO-Energieniveaus zwischen -5,09 und -5,17 eV und LUMO-Energieniveaus zwischen -3,41 und -3,56 eV (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Elektrochemisch bestimmte Bandlücke sowie HOMO- und LUMO-Energieniveaus der unterschiedlichen Polymere.

Polymer	$E_g^{CV}$ [eV]	$E_{HOMO}$ [eV]	$E_{LUMO}$ [eV]
<b>PTDPPSe-SiC4</b>	1,61	-5,17	-3,56
<b>PTDPPSe-SiC5</b>	1,61	-5,10	-3,49
<b>PTDPPSe-SiC6</b>	1,68	-5,09	-3,41

Auch hier ist zu erkennen, dass mit steigendem Abstand zwischen dem Polymerrückgrad und dem Verzweigungspunkt der Seitenkette sowohl das HOMO- als auch das LUMO-Energieniveau zunimmt, wobei dieser Effekt beim LUMO-Energieniveau mit einem Unterschied von 0,15 eV deutlicher zu erkennen ist. Grund hierfür ist eine Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den polaren Siloxanketten und dem Polymerrückgrad im Feststoff. Bei den Untersuchung der Polymere in FETs erhielten Lee *et al.* mit Loch- und Elektronenmobilitäten von 8,84 bzw. 4,34  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für **PTDPPSe-SiC5** die besten Ergebnisse.

### 3.4.2. Motivation und Strategie

Im Rahmen dieses Kapitels sollten unterschiedliche Donor-Akzeptor-Copolymere hergestellt werden, die alle über Siloxan-Seitenketten verfügen. Zum einen sollten **CPDT**-haltige Polymere hergestellt werden, wobei hier die Siloxan-Gruppen über die **CPDT**-Einheit in das Polymer eingebaut werden sollten. Die Synthese der **CPDT**-haltigen Copolymere sollte sowohl über die Direkt-Arylierungs-Polykondensation (DAP;  $R_2 = H$ ;  $R_3 = Br$ ) als auch über eine konventionelle Suzuki-Kreuzkupplung ( $R_2 = Br$ ;  $R_3 = C_6H_{12}BO_2$ ) durchgeführt werden (siehe Abbildung 83).

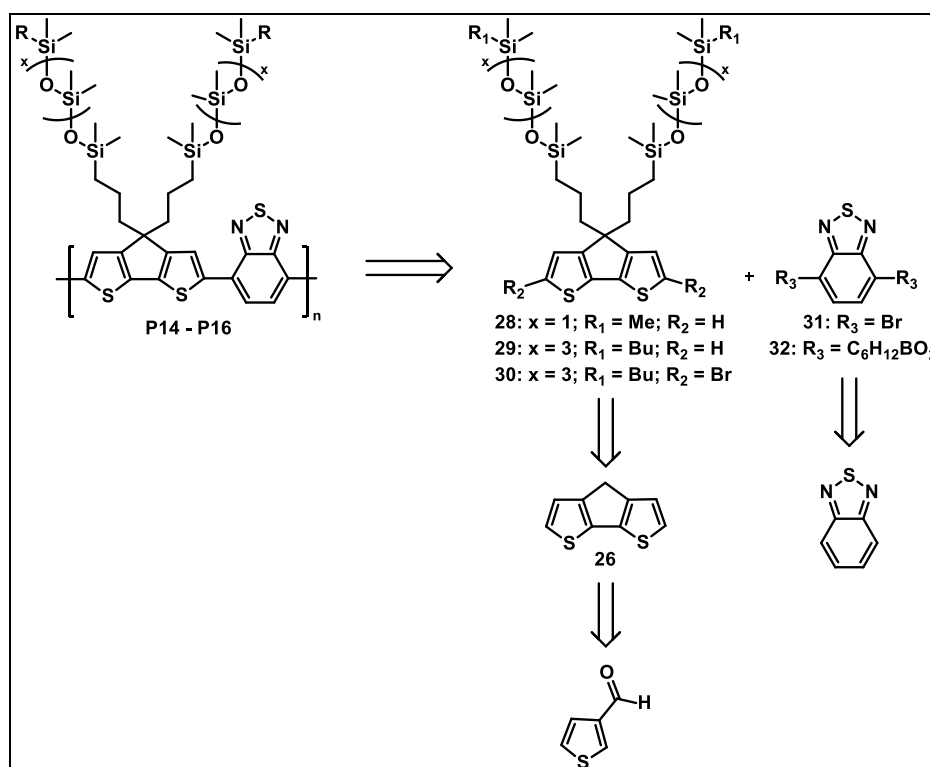


Abbildung 83: Zielpolymere **P14 - P16** und retrosynthetische Planung.

Die Monomere **28**, **29** und **30** sollten ausgehend von 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**26**) hergestellt werden, welches wiederum beginnend von Thiophen-3-carbaldehyd hergestellt werden sollte. Zusätzlich zu den **CPDT**-basierten Monomeren sollten für die Synthese der Copolymere noch die Monomere **31** und **32** ausgehend von 2,1,3-Benzothiadiazol hergestellt werden.

Abbildung 84 zeigt die Retrosynthese der Polymere **P17 - P19**. Der **DPP**-Baustein sollte ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-Thiophencarbaldehyd hergestellt werden. Für die Polymere sollten drei unterschiedliche Donor-Bausteine verwendet werden (siehe Abbildung 84 unten), welche anschließend mittels Suzuki- oder Stille-Kupplung mit dem siloxanhaltigen **DPP**-Monomer **37** umgesetzt werden sollten.

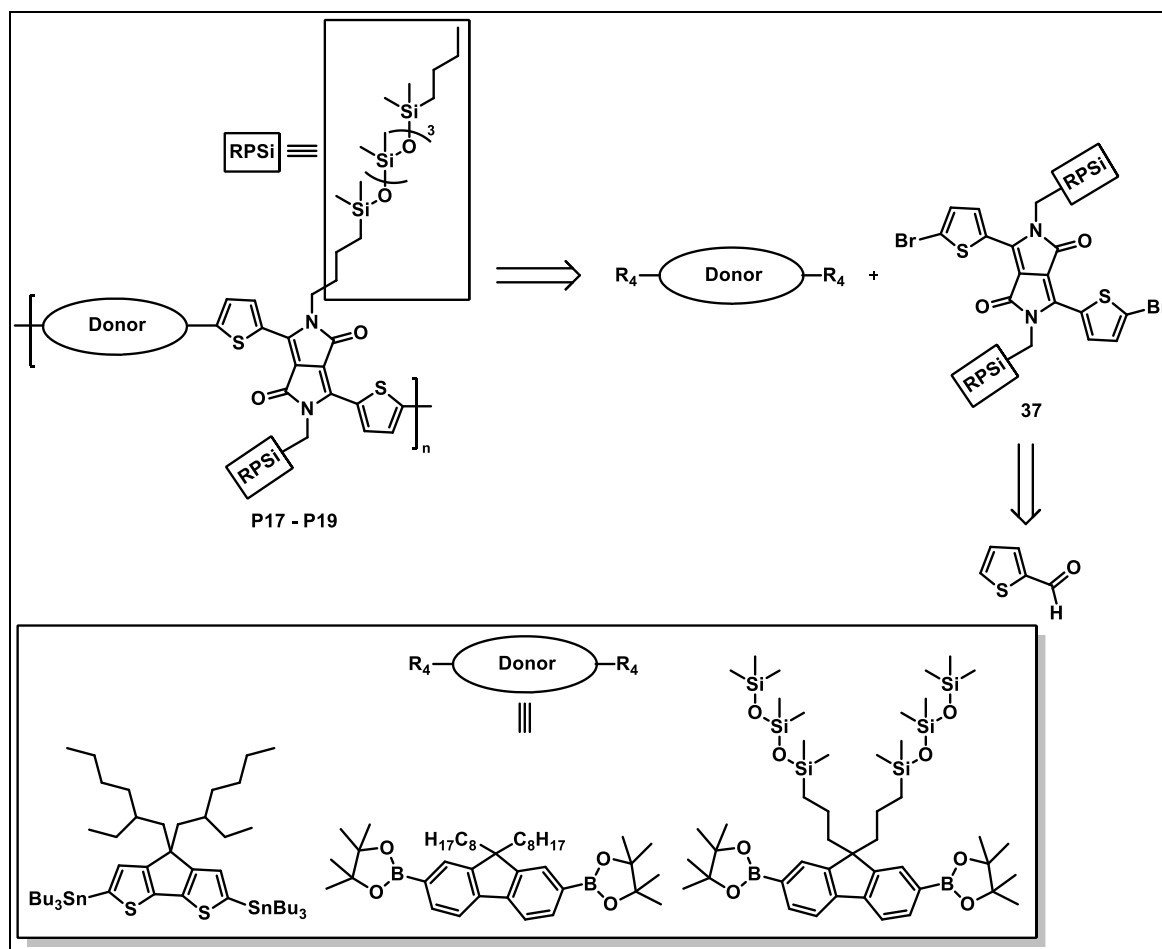


Abbildung 84: Retrosynthese der DPP-basierten Copolymere P17 - P19.

Alle hergestellten Polymere sollten mittels GPC-, UV/Vis-, PL-, TGA- und DSC-Messungen untersucht werden. Zusätzlich sollten alle Polymere mit Hilfe von Löslichkeitstests auf ihre Löslichkeit hin untersucht werden.

### 3.4.3. Synthese der Monomere

#### Synthese der CPDT-Monomere

In Abbildung 85 ist die Synthese der Monomere **28**, **29** und **30** ausgehend von Thiophen-3-carbaldehyd abgebildet. Die Synthese des 4*H*-Cyclopenta[1,2,-*b*;5,4-*b'*]dithiophens (CPDT, **26**) wird analog zur von Asawapirom *et. al.* vorgestellten Synthese durchgeführt (siehe Abbildung 85).<sup>(141)</sup> Im ersten Schritt wird Thiophen-3-carbaldehyd in einer Benzoin-analogen Additionsreaktion unter Verwendung von 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid als Umpolungsreagenz und Triethylamin als Base zu 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon (**22**) umgesetzt. Dieses wird im nächsten Schritt mit Hilfe von Kupfersulfat zu 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (**23**) umgesetzt,

welches danach analog zur Benzilsäure-Umlagerung mit KOH zur Reaktion gebracht wird und 2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure (**24**) erhalten wird.

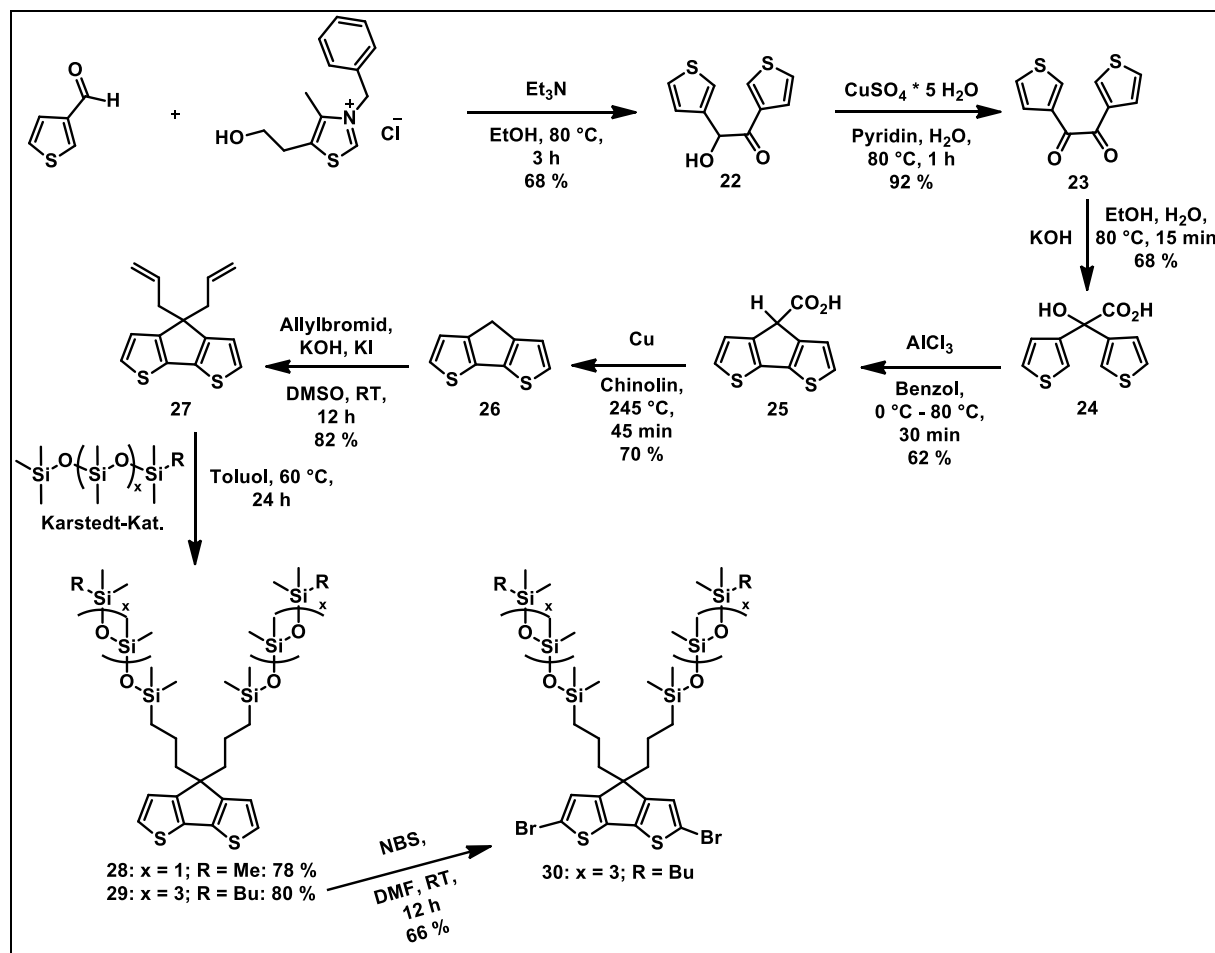


Abbildung 85: Syntheseroute der Monomere **28**, **29** und **30**.

Die anschließende intramolekulare Friedel-Crafts-Cyclisierung mit Hilfe von Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) liefert 4*H*-Cyclopenta[1,2,-*b*;5,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure (**25**) welche im nächsten Schritt mit Hilfe von elementarem Kupfer decarboxyliert und 4*H*-Cyclopenta[1,2,-*b*;5,4-*b'*]dithiophen (**26**) erhalten wird. Anschließend wird das unalkylierte CPDT **26** mit Hilfe von KOH als Base, Allylbromid als Alkylierungsreagenz und einer katalytischen Menge Kaliumiodid (KI) zweifach allyliert und es wird 4,4-Bis-(2-propen-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2,-*b*;5,4-*b'*]dithiophen (**27**) erhalten, welches im nächsten Schritt mittels Hydrosilylierung zu den beiden Monomeren 4,4-Bis[3-[1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan]propyl]-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**28**) und 4,4-Bis[3-[9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan]propyl]-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**29**) umgesetzt wird. Das siloxanhaltige CPDT **29** wird zusätzlich unter Verwendung von NBS zweifach zu 2,6-Dibrom-4,4-bis[3-[9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-

decamethylpentasiloxan]propyl]-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**30**) bromiert. Die erfolgreiche Synthese der Monomere konnte anhand von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bewiesen werden. Abbildung 86 zeigt die Protonenspektren der Monomere **27**, **29** und **30**. Die Aufnahme des Protonenspektrums von **27** erfolgt in deuteriertem Tetrachlorethan und die von **29** und **30** in deuteriertem Chloroform. Für **27** sind im aromatischen Bereich zwei Dubletts bei 7,14 ppm bzw. 6,98 ppm zu erkennen, welche den vier aromatischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können. Im Bereich zwischen 4,9 ppm und 5,6 ppm werden, wie erwartet, die Signale der beiden Doppelbindungen in Form zweier Multipletts erhalten. Das Dublett bei 2,54 ppm wird den beiden Methylengruppen in *alpha*-Position zum Brückenkohlenstoffatom zugeordnet. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung mittels GC-MS wird ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z = 258,00$  (berechnet 258,05 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>) erhalten, was mit dem theoretisch berechneten Wert übereinstimmt.

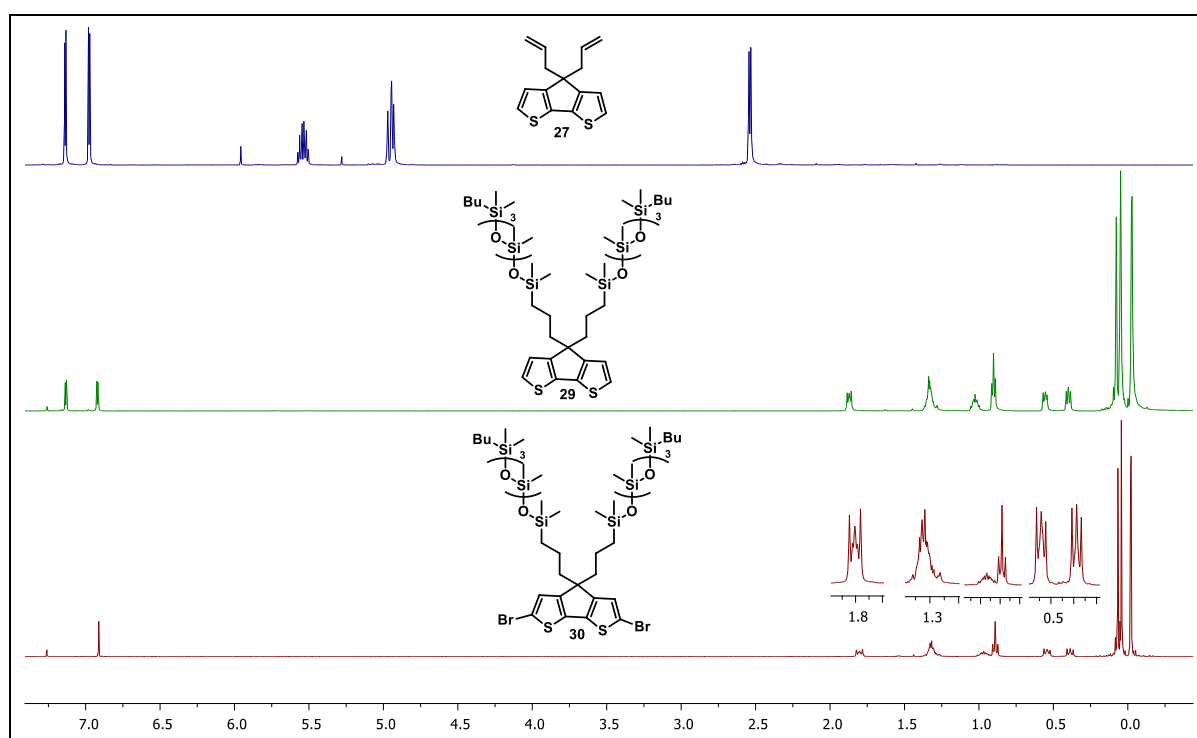


Abbildung 86: Protonenspektren der Monomere **27**, **29** und **30**.

Nach Umsetzung zu Monomer **29** sind im Bereich zwischen 4,9 ppm und 5,6 ppm keine Signale mehr zu erkennen (siehe Abbildung 86, mittig). Dafür werden im aliphatischen Bereich die Signale für den Propyl-Spacer und die Butyl-Endgruppe der Siloxankette erhalten. Bei 0 ppm ist zusätzlich das Multiplett für die Methylgruppen der Siloxankette zu erkennen. Das Protonenspektrum von Monomer **28** verhält sich ähnlich wie das von Monomer **29**, außer das hier im aliphatischen Bereich nicht die Signale der Butyl-Endgruppe

der Siloxanketten zu beobachten sind. Mit Hilfe der massenspektrometrischen Untersuchung mittels APCI wird für Monomer **28** ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M-H]^- = 703,24$  (berechnet:  $703,25$   $C_{29}H_{60}O_4S_2Si_6-H^-$ ) für das deprotonierte Molekül-Anion erhalten. Für **29** wird mittels APCI ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 1084,32$  (berechnet:  $1084,41$   $C_{43}H_{94}O_8S_2Si_{10}+H^+$ ) für das protonierte Molekül-Kation erhalten. Beide Werte stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Nach der Bromierung von Monomer **29** zum dibromierten Monomer **30** sind im aromatischen Bereich des Protonenspektrums nicht mehr zwei Dubletts, sondern nur noch ein Singulett bei 6,91 ppm zu erkennen. Die Signale im aliphatischen Bereich bleiben nach der Bromierung nahezu identisch zu denen von Monomer **29**. Anhand der massenspektrometrischen Untersuchung mittels APCI wird ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 1242,06$  (berechnet:  $1242,23$   $C_{43}H_{92}Br_2O_8S_2Si_{10}+H^+$ ) für das Molekül-Kation erhalten, was mit dem theoretisch berechneten Wert übereinstimmt.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Monomeren werden noch die in Abbildung 87 dargestellten Comonomere **31** und **32** ausgehend von 2,1,3-Benzothiadiazol hergestellt.

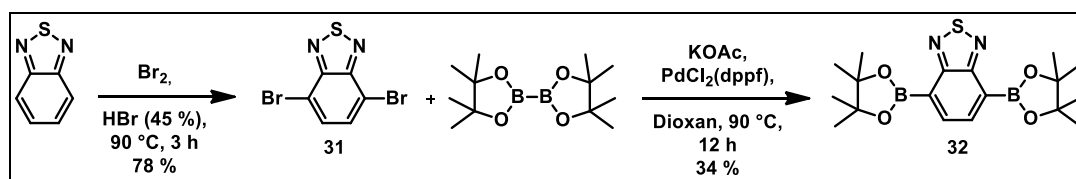


Abbildung 87: Synthese der Comonomere **31** und **32**.

Hierfür wird im ersten Schritt das dibromierte 4,7-Dibrombenzo[*c*]-1,2,5-thiadiazol (**31**) mit Hilfe von elementarem Brom und 45 %iger wässriger Bromwasserstoffsäure hergestellt. Dieses wird im nächsten Schritt in einer Miyaura-Borylierung unter Verwendung von Bis(pinacolato)diboron, [1,1'-Bis(diphenylphosphino)palladium(II)dichlorid ( $PdCl_2(dppf)$ ) als Katalysator und Kaliumacetat (KOAc) als Base zu 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**32**) umgesetzt. Alle hier gezeigten Monomere werden anschließend mittels DAP oder Suzuki-Kupplung zu den Polymeren **P14 - P16** umgesetzt (siehe Kapitel 3.4.4).

Für Vergleichszwecke wird zusätzlich zu den siloxanhaltigen CPDT-Monomeren das alkylierte Monomer **34** synthetisiert, welches über eine Dodecyl-Seitenkette verfügt.

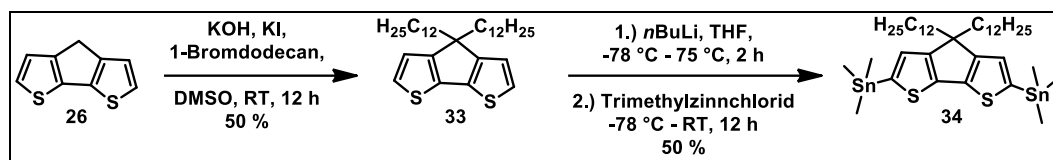


Abbildung 88: Synthese des stannylierten Monomers 34.

Die Synthese erfolgt ausgehend vom zuvor hergestellten CPDT **26** in einer zweistufigen Synthese. Im ersten Schritt wird das Brückenkohlenstoffatom des CPDT-Kerns mit Hilfe von KOH, katalytischen Mengen an Kaliumiodid (KI) und 1-Bromdodecan als Alkylierungsmittel zweifach alkyliert und 4,4-Didodecyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**33**) erhalten, welches im letzten Schritt mit Hilfe von Trimethylzinnchlorid zu 1,1'-(4,4-Didodecyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)[1,1,1-trimethyl-stannan] (**34**) umgesetzt wird.

### Synthese der DPP-Monomere

Die Synthese des DPP-Monomers **39** ist in Abbildung 89 dargestellt und erfolgte ausgehend vom Thiophen-2-carbaldehyd in einer fünfstufigen Synthese.

Im ersten Schritt erfolgt die Umsetzung von Thiophen-2-carbaldehyd zu 2-Thiophencarbonitril (**35**) mit Hilfe von Iod und wässriger Ammoniaklösung. Das erhaltene Nitril **35** wird im nächsten Schritt unter Verwendung von Kaliumtertbutoxid (KO<sup>t</sup>Bu) und Diisopropylsuccinat zu 3,6-Dithien-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**36**) umgesetzt, welches anschließend durch Reaktion mit 4-Brom-1-buten zum 3,6-Dithien-2-yl-2,5-di(but-3-en-1-yl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**37**) alkyliert wird. Im nächsten Schritt wird der alkylierte DPP-Baustein **37** hydrosilyliert und es wird 3,6-Dithien-2-yl-2,5-bis[4-(9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan-1-yl)butyl]-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**38**) erhalten. Im letzten Schritt erfolgt die Bromierung des siloxanhaltigen DPPs **38** mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid (NBS) zum Monomer 3,6-Di(2-bromthien-5-yl)-2,5-bis[4-(9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan-1-yl)butyl]-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**39**).





Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 409,10$  (berechnet:  $409,10$   $C_{22}H_{20}N_2O_2S_2+H^+$ ) für das Molekül-Kation erhalten, was mit dem theoretisch berechneten Wert übereinstimmt.

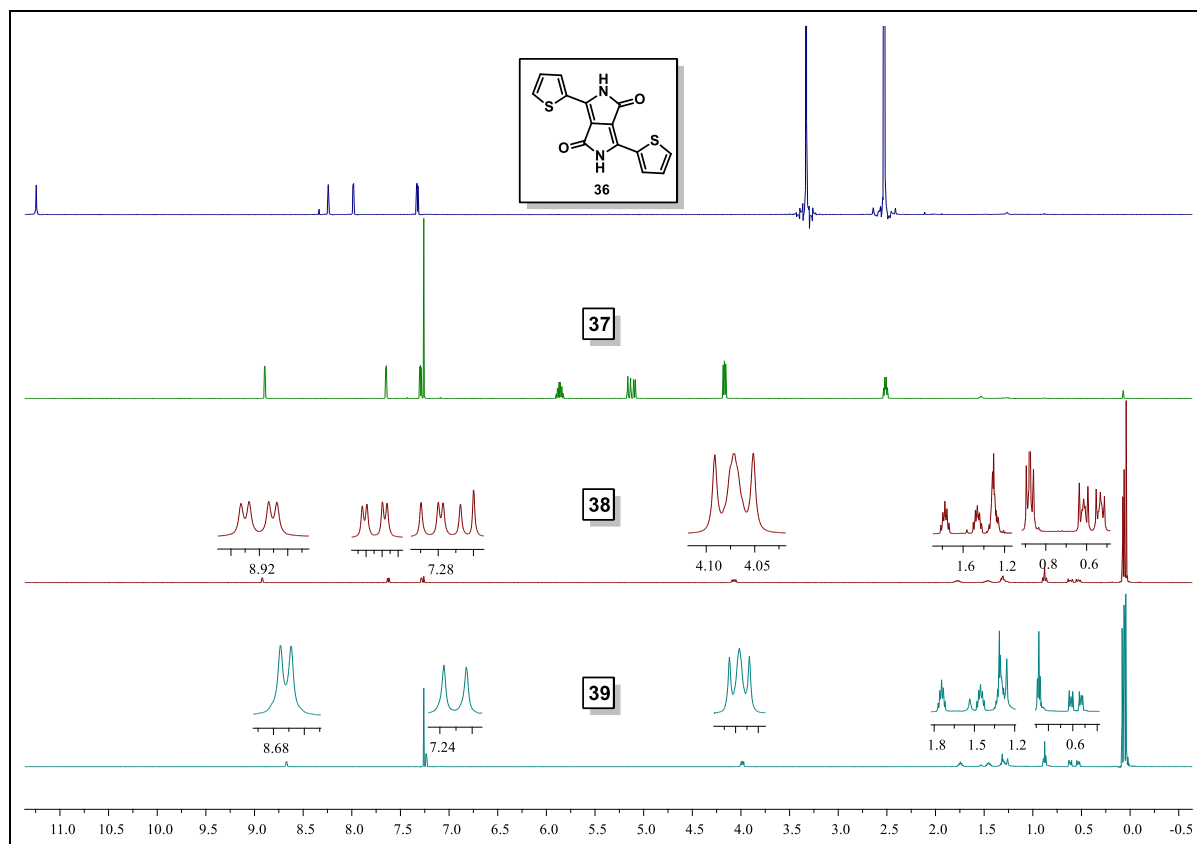
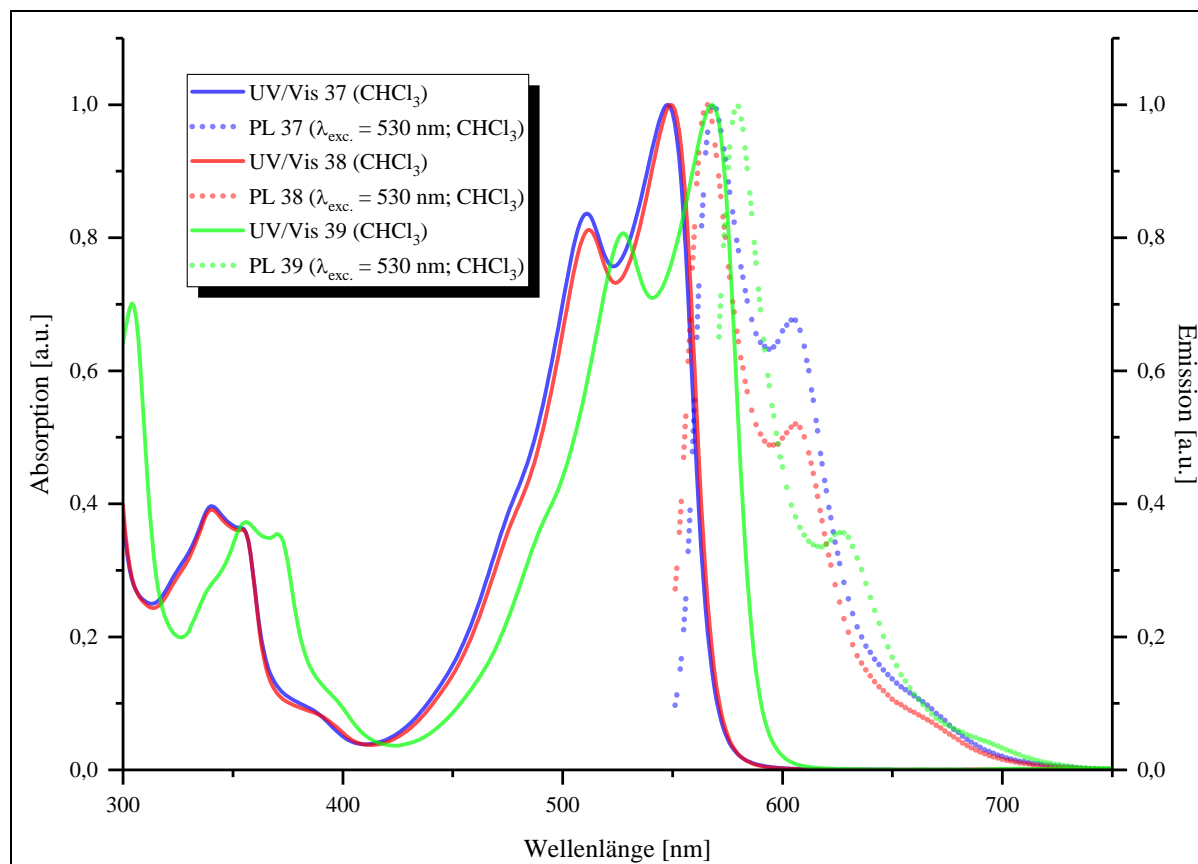


Abbildung 90: Protonenspektren der Verbindungen **36**, **37**, **38** und **39**.

Nach der Hydrosilylierung zum siloxanhaltigen DPP **38** sind die Signale der beiden Doppelbindungen verschwunden. Dafür sind im aliphatischen Bereich sowohl die Signale für den Butyl-Spacer als auch für die Butylendgruppe zu erkennen. Zusätzlich ist bei 0 ppm das Signal für die sechzig Wasserstoffatome der insgesamt zwanzig Methylgruppen der beiden Siloxanketten zu erkennen. Durch massenspektrometrische Untersuchung mittels APCI konnte ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 1234,46$  (berechnet:  $1234,45$   $C_{50}H_{100}N_2O_{10}S_2Si_{10}+H^+$ ) für das Molekül-Kation erhalten werden, was mit dem theoretisch berechneten Wert übereinstimmt. Nach der Bromierung zu Monomer **39** sind im aromatischen Bereich nur noch zwei Signale bei 8,70 ppm und 7,26 ppm in Form zweier Dubletts zu erkennen. Im aliphatischen Bereich treten im Vergleich zu Ausgangsverbindung **38** keine Veränderungen auf. Anhand der massenspektrometrischen Untersuchung mittels APCI wird ein Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z$   $[M+H]^+ = 1393,27$  (berechnet:  $1393,27$   $C_{50}H_{98}Br_2N_2O_{10}S_2Si_{10}+H^+$ ) für das Molekül-Kation erhalten, was mit dem theoretisch berechneten Wert übereinstimmt.

Zusätzlich zu den Untersuchungen mittels NMR- und Massenspektrometrie erfolgt die Untersuchung der einzelnen Monomere hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften. Abbildung 91 zeigt die normierten UV/Vis- und PL-Spektren der Monomere **37**, **38** und **39** in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ).



*Abbildung 91: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der DPP-Monomere **37**, **38** und **39** in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ).*

Es ist zu erkennen, dass sich die optischen Spektren vom alkylierten DPP **37** und vom hydrosilylierten DPP **38** nur gering voneinander unterscheiden. Für die Diallylverbindung **37** wird ein Absorptionsmaximum bei 548 nm mit weiteren Banden bei 339 und 511 nm erhalten. Das absolute Maximum des hydrosilylierten DPPs **38** ist bei 549 nm und die beiden anderen Banden bei 340 bzw. 511 nm zu erkennen.

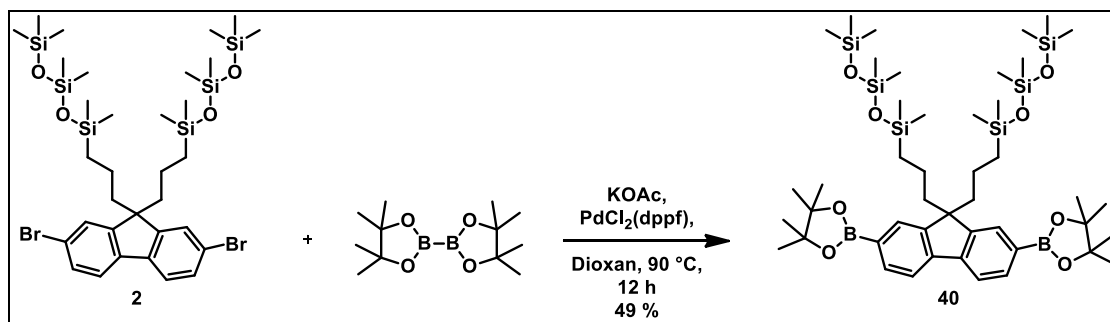
**Tabelle 19:** Absorptions- und Emissionsmaxima (absolute Maxima sind kursiv geschrieben, Schultern sind in Klammern gesetzt) der Monomere **37**, **38** und **39**.

Monomer	UV/Vis [nm]	PL [nm]
	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>
<b>37</b>	339; (356); 510; 548	569; 604
<b>38</b>	340; (356); 511; 549	565; 606
<b>39</b>	355; 369; 526; 568	579; 626

Auch in den Emissionsspektren der Diallylverbindung **37** und dem siloxanhaltigen DPP **38** sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. Für Verbindung **37** wird ein Emissionsmaximum bei 569 nm mit einer Seitenbande bei 604 nm erhalten. Nach der Hydrosilylierung ist das Emissionsmaximum um 4 nm hypsochrom auf 565 nm verschoben, während die Seitenbande um 2 nm bathochrom auf 606 nm verschoben ist.

Nach der Bromierung zu Monomer **39** ist in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren ein bathochromer Shift zu erkennen. Das Absorptionsmaximum ist, im Vergleich zur hydrosilylierten Verbindung **38**, um 19 nm auf 568 nm verschoben. Auch für zweite Bande, vorher bei 339 nm, ist nach der Bromierung eine Verschiebung auf 355 nm zu erkennen. In der Emission beträgt die Verschiebung des Maximums 14 nm auf 579 nm. Die Seitenbande, welche vor der Bromierung bei 606 nm zu finden ist, wird durch die Bromierung um 20 nm auf ca. 626 nm rotverschoben.

Neben der Synthese des DPP-Monomers **39** wird das für die anschließende Polykondensation benötigte Comonomer 3,3'-[(2,7-Diyl-bis[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan]-9*H*-fluoren-9-yliden)di-3,1-propandiyl]bis[1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan] (**40**) mittels Miyaura-Borylierung ausgehend von Monomer **2** unter Verwendung von Bis(pinacolato)diboron, PdCl<sub>2</sub>(dppf) als Katalysator und Kaliumacetat (KOAc) als Base hergestellt.



**Abbildung 92:** Synthese des Comonomers **40**.

Für einen späteren Vergleich der siloxanhaltigen DPP-Polymere, wird neben dem oben gezeigten DPP-Monomer zusätzlich noch das alkylierte Monomer 3,6-Bis(5-brom-2-thienyl)-2,5-dihydro-2,5-dioctyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**42**) synthetisiert, das über zwei Octyl-Seitenketten verfügt.

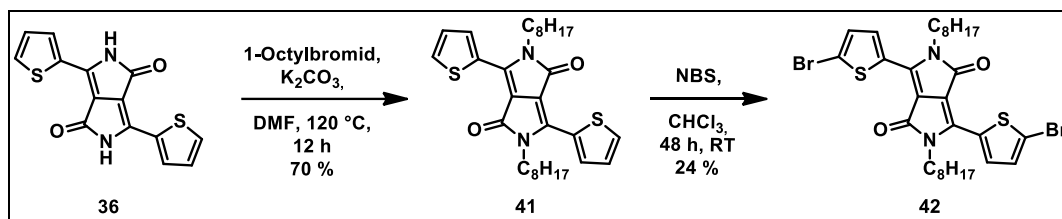


Abbildung 93: Synthese des DPP-Bausteins **43** mit Octyl-Seitenketten.

Für die Synthese wird der bereits zuvor hergestellte DPP-Kern **36** mit Hilfe von Octylbromid unter basischen Bedingungen zweifach zu 2,5-Dihydro-2,5-dioctyl-3,6-di-2-thienylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**41**) alkyliert und anschließend mit Hilfe von NBS zu 3,6-Bis(5-brom-2-thienyl)-2,5-dihydro-2,5-dioctyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**42**) umgesetzt.

### 3.4.4. Synthese und Eigenschaften der Polymere

#### Synthese der CPDT-haltigen Polymere **P14**, **P15** und **P16**

Abbildung 94 zeigt die Synthese der Polymere **P14** – **P16** sowie die des Vergleichspolymers **PCPDTBT**.

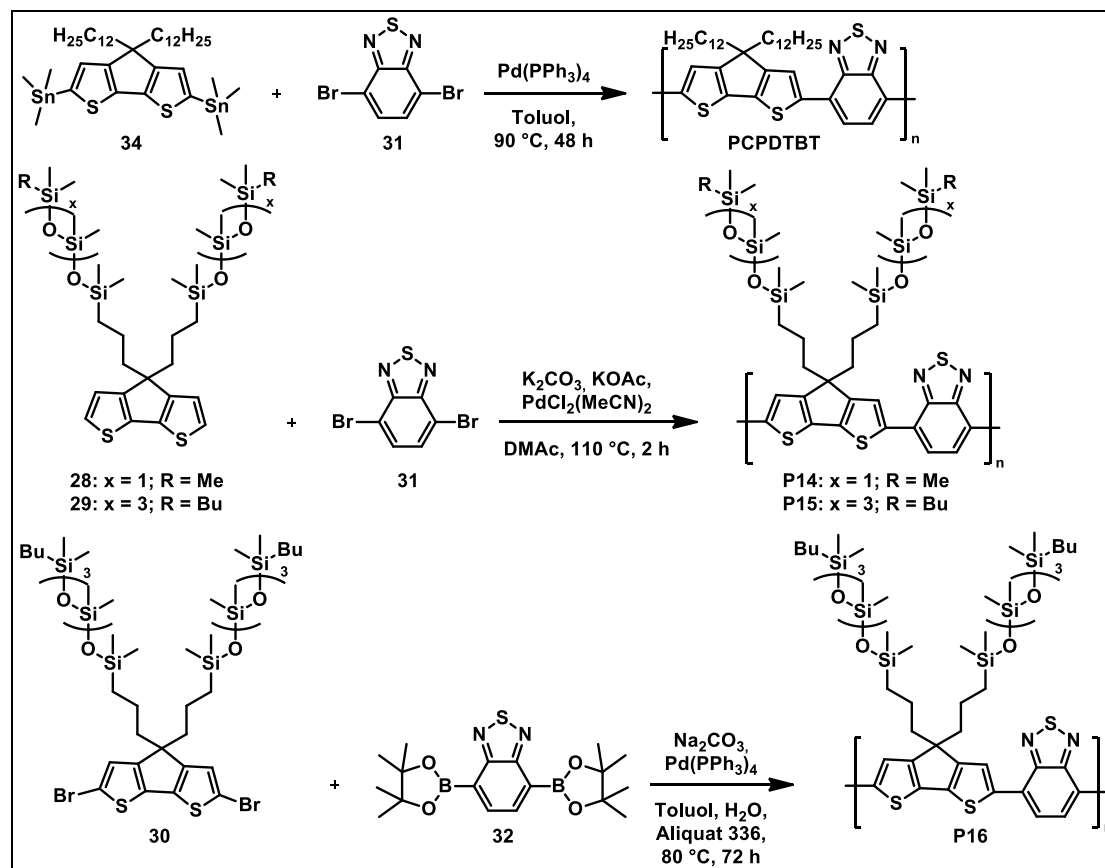


Abbildung 94: Synthese des Vergleichspolymers **PCPDTBT** sowie der Polymere **P14** – **P16** über Stille-Kupplung (oben), Direkt-Arylierungs-Polykondensation (DAP; mittig) und Suzuki-Kupplung (unten).

**PCPDTBT** wird über eine Stille-Kupplung unter Verwendung der Monomere **34** und **31** sowie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) als Katalysator hergestellt. Die beiden Polymere **P14** und **P15** werden mit Hilfe der Monomere **28**, **29** und **31** mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation (DAP) hergestellt. Das Polymer **P16** wird mit Hilfe der Suzuki-Kupplung unter Verwendung der Monomere **30** und **32** hergestellt.

Tabelle 20 zeigt tabellarisch die Ausbeuten und GPC-Ergebnisse der Polymere **P14**, **P15**, **P16** und **PCPDTBT**. Für die Synthese der Polymere **P14** und **P15** werden Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) ( $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ ) als Katalysator, Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), Kaliumacetat ( $\text{KOAc}$ ) und Dimethylacetamid ( $\text{DMAc}$ ) als Lösungsmittel verwendet. Für **P14a** und **P15a** wird bei einer Reaktionszeit von 4 h bzw. 24 h lediglich unlösliches Polymer erhalten. Aufgrund dessen wird bei den darauffolgenden Ansätzen die

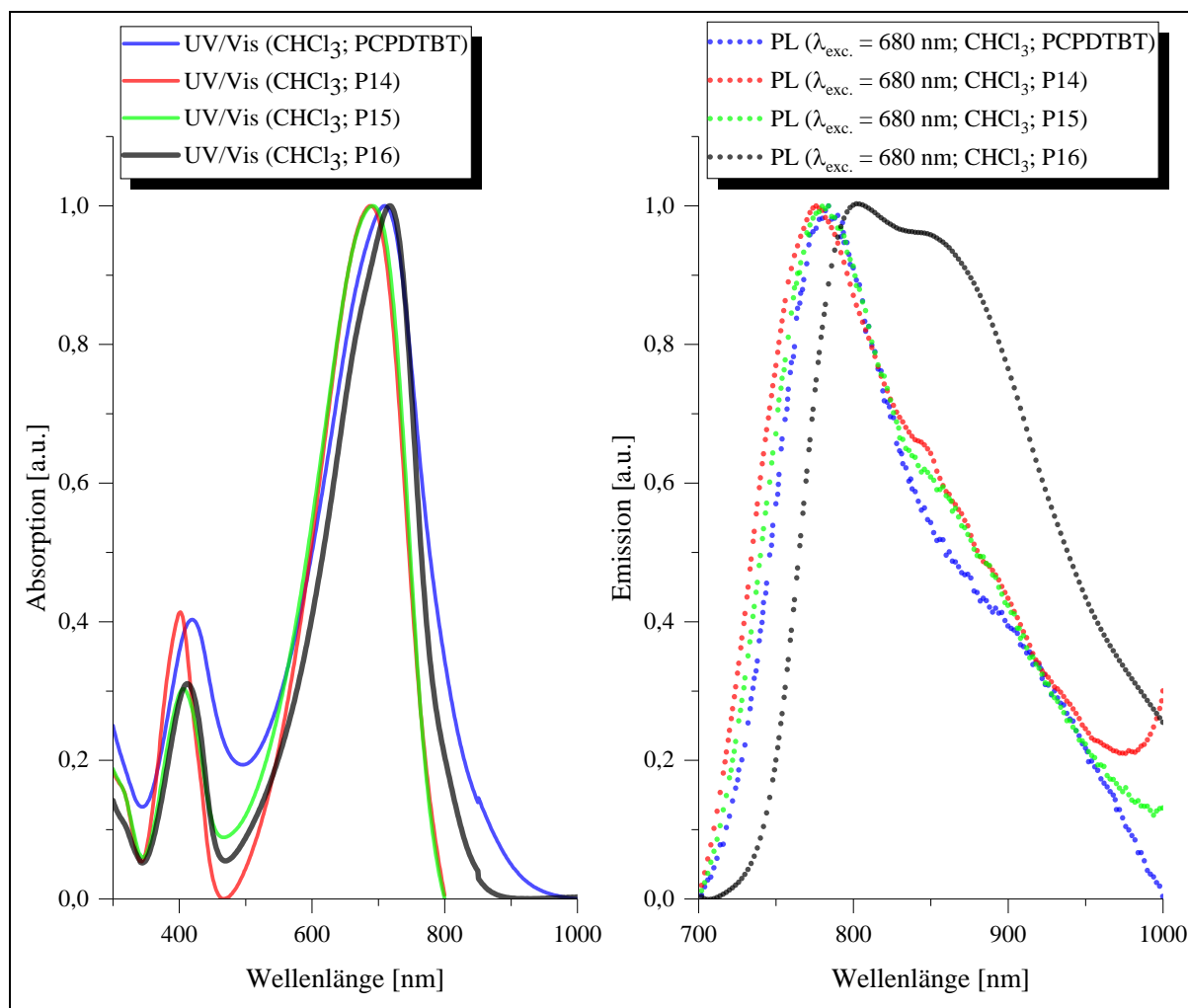
Reaktionszeit für beide Ansätze auf 2 h verringert und damit eine Hexan- (**P14b**)- bzw. Propanol-Fraktion (**P15b**) erhalten.

*Tabelle 20: Ausbeuten und Ergebnisse der GPC-Untersuchungen der hochmolekularen Fraktionen der Polymere PCPDTBT, P14, P15 und P16 sowie unterschiedliche Reaktionszeiten für die DAP der Polymere P14 und P15.*

Polymer	Lösungsmittel	Zeit [h]	Fraktion (Ausbeute [%])	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI
<b>P14b</b>	DMAc	2	Hexan (30)	16.400	97.900	5,97
<b>P15b</b>	DMAc	2	Propanol (58)	27.400	246.600	9,00
<b>P16</b>	Toluol/H <sub>2</sub> O	72	Propanol (29)	35.500	260.600	7,34
<b>PCPDTBT</b>	Toluol	48	Chloroform (61)	15.400	118.700	7,71

Für die Hexan-Fraktion von **P14b** wird ein zahlenmittleres Molekulargewicht von M<sub>n</sub> = 16.400 g/mol mit einem PDI von 5,97 erhalten. Das Molekulargewicht der Propanol-Fraktion von **P15b** ist mit 27.400 g/mol und einem PDI von 9,00 höher als das von **P14b**. Zusätzlich zu diesen beiden Polymeren wird **P16** über eine Kupplung nach Suzuki hergestellt. Hierbei wird ebenfalls eine Propanol-Fraktion erhalten, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von M<sub>n</sub> = 35.500 g/mol und einen PDI von 7,34 besitzt. Für den späteren Vergleich der Löslichkeit sowie der optischen und thermischen Eigenschaften wird das Referenzpolymer **PCPDTBT** hergestellt. Für die Chloroform-Fraktion wird hier ein Molekulargewicht von 15.400 g/mol mit einem PDI von 7,71 erhalten. Beim Vergleich der Molekulargewichte ist zu erkennen, dass das Referenzpolymer mit der Dodecyl-Seitenkette das geringste Molekulargewicht und **P16** das größte Molekulargewicht besitzt. Grund hierfür könnte sein, dass die siloxanhaltigen Polymere eine deutlich bessere Löslichkeit besitzen als das Polymer mit den Dodecyl-Seitenketten.

Abbildung 95 zeigt die normierten UV/Vis- und PL-Spektren der hergestellten Polymere. Es ist zu erkennen, dass die langwelligeren Absorptionsmaxima sowohl von **PCPDTBT** als auch von **P16** im Vergleich zu **P14** und **P15** leicht bathochrom verschoben sind. Grund hierfür könnte sein, dass das Molekulargewicht von **P16** größer ist als das von **P14** und **P15** und es durch die längere effektive Konjugationslänge zu einer bathochromen Verschiebung kommt. Bei der Messung der Emission ist zu erkennen, dass sich die Spektren von **PCPDTBT**, **P14** und **P15** ähneln, während die Photolumineszenz von **P16** bathochrom verschoben und die Bande deutlich breiter ist als das der anderen Polymere. Grund hierfür könnte eine Aggregation des Polymers schon in Lösung sein.



**Abbildung 95:** UV/Vis- (links) und PL-Spektren (rechts) der Polymere **PCPDTBT** (blau), **P14** (rot); **P15** (grün) und **P16** (schwarz) in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ).

Tabelle 21 zeigt zusammengefasst die Absorptions- und Emissionsmaxima der einzelnen Polymere.

**Tabelle 21:** Absorptions- und Emissionsmaxima (absolute Maxima sind kursiv geschrieben, Schultern sind in Klammern gesetzt) in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) der Polymere **PCPDTBT**, **P14**, **P15** und **P16**.

<b>Polymer</b>	<b>UV/Vis [nm]</b>	<b>PL [nm]</b>
<b>PCPDTBT</b>	419; 710	784; (900)
<b>P14</b>	400; 689	776; (846)
<b>P15</b>	404; 692	784; (856)
<b>P16</b>	412; 718	803; (851)

Für das Referenzpolymer **PCPDTBT** liegt das Absorptionsmaximum in Lösung bei 710 nm mit einem lokalen Maximum bei etwa 419 nm. Im Vergleich dazu ist zu erkennen, dass die

Absorptionsmaxima von **P14** und **P15** um 21 bzw. 18 nm hypsochrom auf 689 (**P14**) bzw. 692 nm (**P15**) verschoben sind und sich damit recht deutlich vom Referenzpolymer unterscheiden. In den Emissionsspektren ist nur ein geringer Unterschied zwischen den Maxima von **P14** und **P15** im Vergleich zum Referenzpolymer zu erkennen, für welches ein Maximum bei 784 nm erhalten wird. Das Emissionsmaximum von **P14** ist um 8 nm hypsochrom auf 776 nm verschoben, während das Maximum von **P15** ebenfalls bei 784 nm zu finden ist. Für **P16** wird ein Absorptionsmaximum bei 718 nm erhalten und ist damit im Vergleich zum Referenzpolymer um 8 nm bathochrom verschoben. Im Emissionsspektrum ist eine Verschiebung von 19 nm zu erkennen und das Emissionsmaximum wird bei 803 nm erhalten. Zusätzlich zu diesem Maximum ist noch eine deutliche Schulter bei 851 nm zu erkennen, welche bei den anderen Polymeren nur relativ gering ausgebildet ist.

#### 3.4.4.1. Löslichkeitstests der Polymere P14b und P15b im Vergleich zu PCPDTBT

Für einen Vergleich der Löslichkeit der einzelnen Polymere werden an **P14b** (Abbildung 96 mittig), **P15b** (rechts) und **PCPDTBT** (links) Löslichkeitstests durchgeführt. Als Lösungsmittel werden, wie auch schon bei den Tests zuvor, THF (links), Hexan (mittig) und *n*-Butanol (rechts) verwendet.

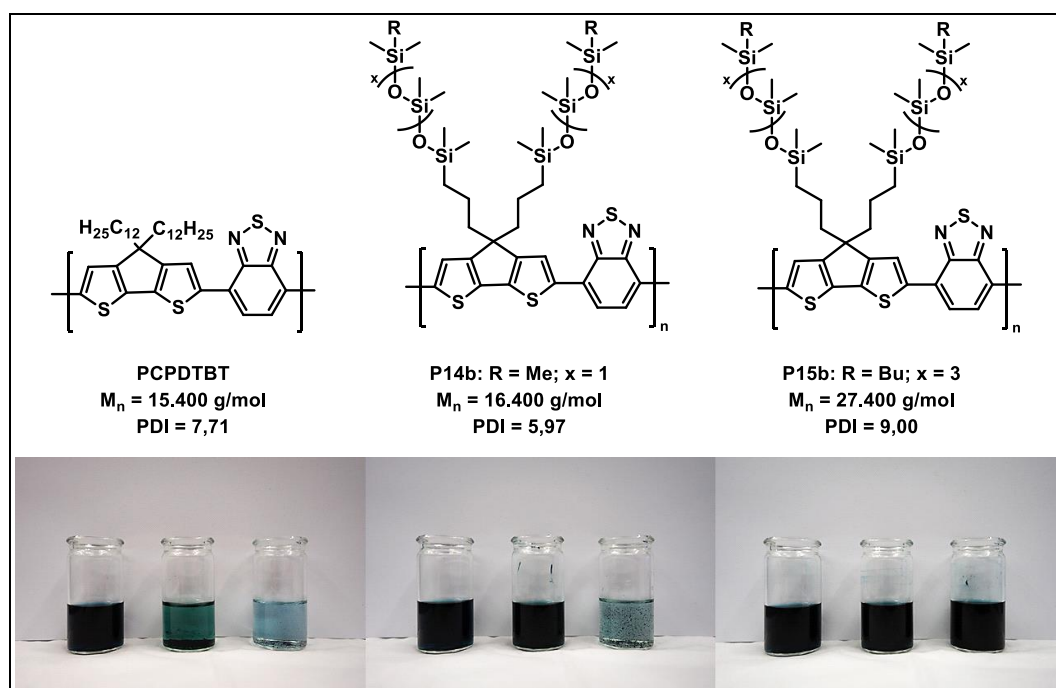


Abbildung 96: Löslichkeitstests (1 mg/ml) von **PCPDTBT** (links), **P14b** (mittig) und **P15b** (rechts) in THF, Hexan und Butanol (gesättigte Lösungen, Absorption).

Es ist zu erkennen, dass das Vergleichspolymer **PCPDTBT** nur in THF vollständig löslich ist. Sowohl in Hexan als auch in Butanol ist die Färbung der Lösung auf feine Polymer-Partikel



zurückzuführen. Bei **P14b** ist zu erkennen, dass das Polymer neben THF auch in Hexan bei Raumtemperatur vollständig löslich ist, während es in *n*-Butanol sowohl bei Raumtemperatur als auch nach Erhitzen auf 100 °C unlöslich ist. **P15b** hingegen ist sowohl in THF als auch in Hexan und Butanol bereits bei Raumtemperatur löslich. Damit stimmen die Ergebnisse mit dem bereits zuvor diskutierten Trend überein. Der Einbau der Siloxankette verbessert die Löslichkeit der Polymere, je länger die Siloxankette ist, desto besser ist die Löslichkeit der entsprechenden Polymere in Hexan und *n*-Butanol.

### 3.4.5. Synthese der DPP-haltigen Polymere **P17**, **P18** und **P19** und des Referenzpolymers **PDPP**

In Abbildung 97 ist die Synthese des Referenzpolymers **PDPP** sowie der Polymere **P17**, **P18** und **P19** dargestellt. Die Polymere **P17** und **P18** sowie das Referenzpolymer **PDPP** werden mit Hilfe einer Suzuki-Kreuzkupplung unter Verwendung der Fluoren-Bausteine **40** bzw. **14** und der DPP-Monomere **39** bzw. **42** hergestellt. Die Synthese des Polymers **P19** erfolgt über eine Stille-Kupplung unter Verwendung des bisstannylierten CPDT-Monomers **43** und des siloxanhaltigen Monomers **39**.

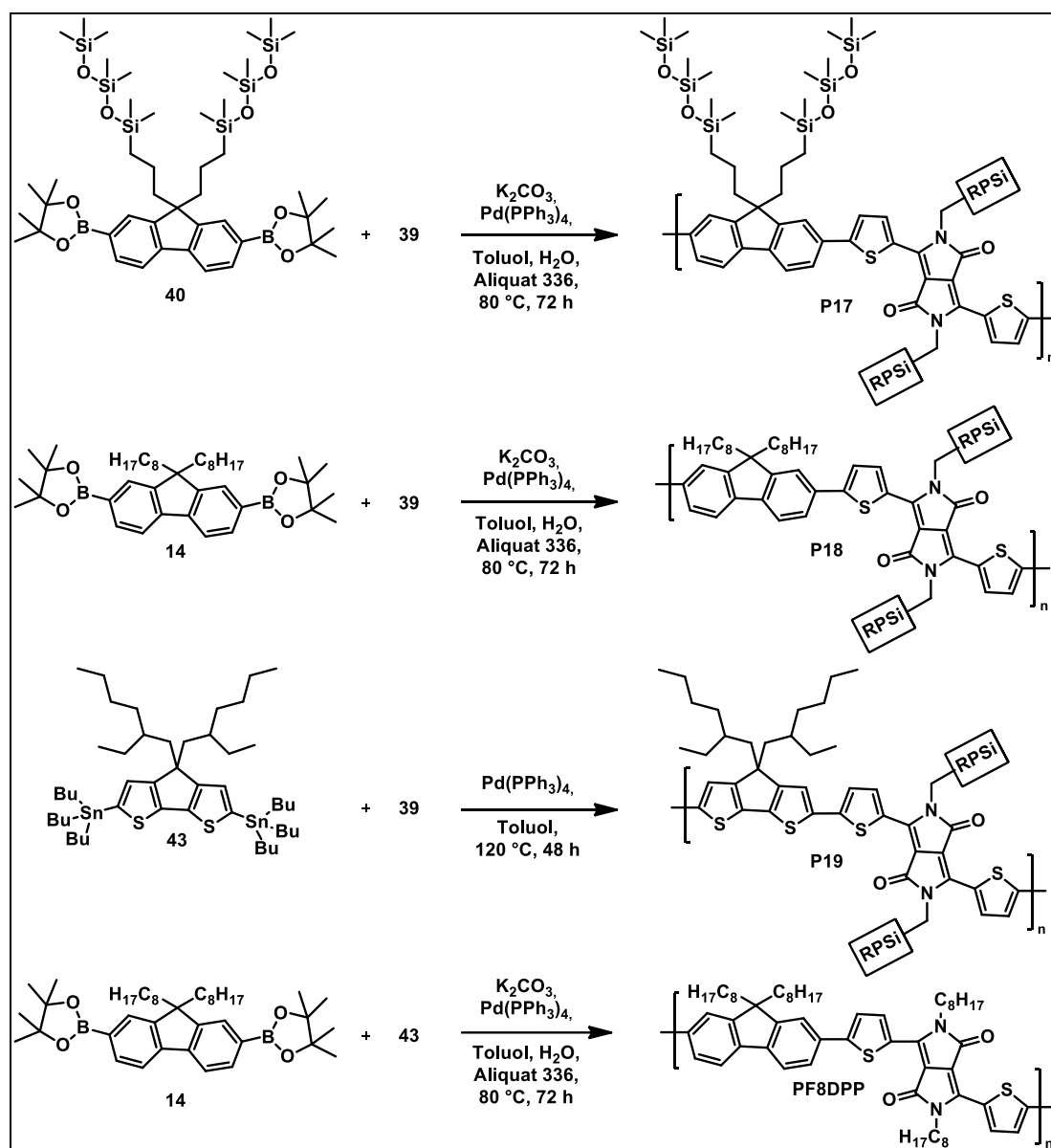


Abbildung 97: Synthese der DPP-haltigen Polymere **P17** – **P19** und des Referenzpolymers **PF8DPP**.

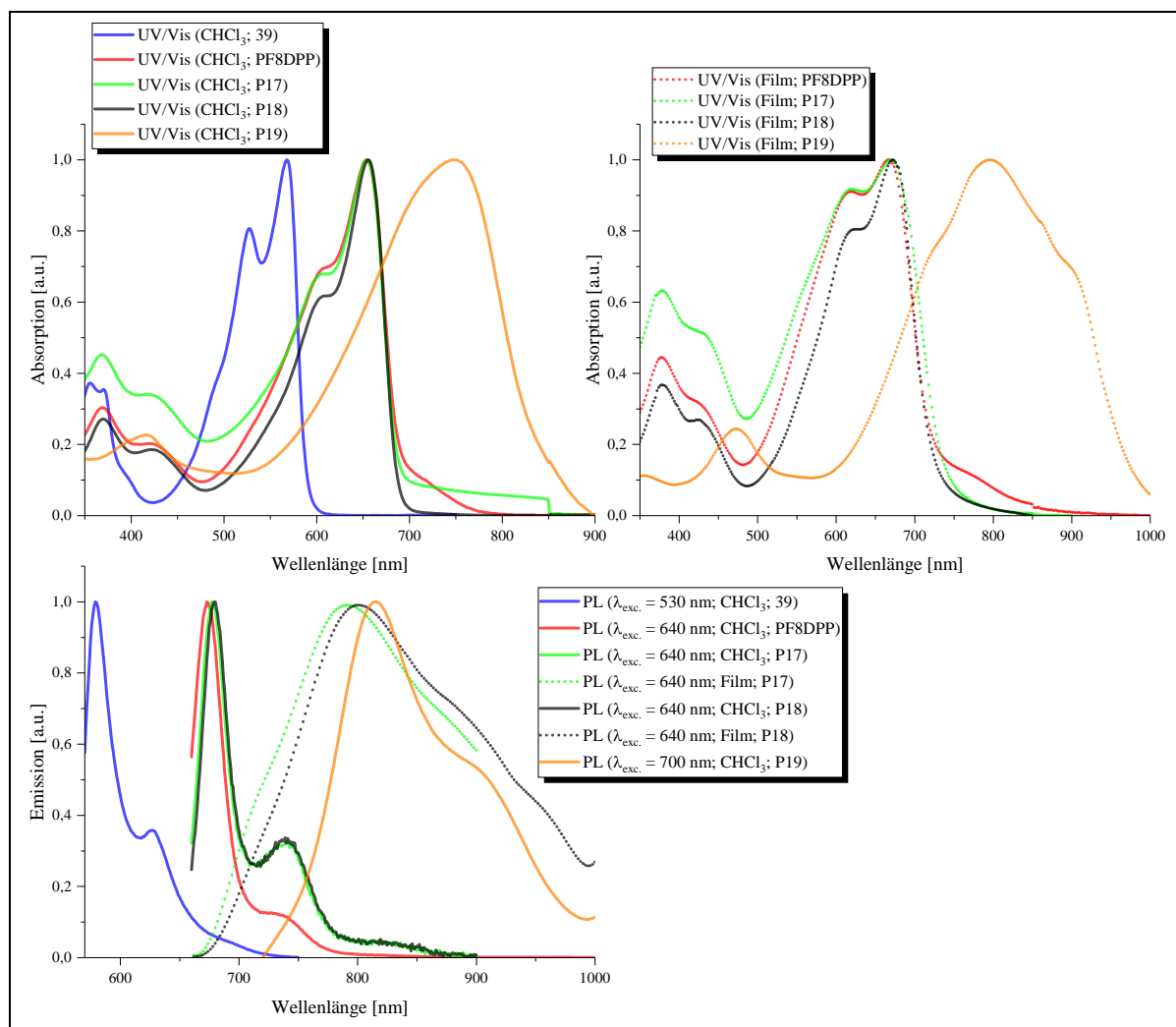
Tabelle 22 zeigt die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen sowie die Ausbeuten der hochmolekularen Fraktionen. Für das Referenzpolymer **PF8DPP** wird eine Chloroform-

Fraktion mit einer Ausbeute von 71 % erhalten. Die GPC-Untersuchungen liefern ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 29.700$  g/mol mit einem PDI von 2,03. Für die Polymere **P17** und **P19** werden mit 23.100 g/mol bzw. 25.500 g/mol Molekulargewichte erhalten, die im Bereich des Referenzpolymers liegen. Mit 48.200 g/mol wird für **P18** das höchste Molekulargewicht der vier Polymere erhalten.

*Tabelle 22: Ergebnisse der GPC-Messungen sowie Ausbeuten der hochmolekularen Fraktionen von PF8DPP, P17, P18 und P19.*

Polymer	Fraktion (Ausbeute [%])	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
<b>PF8DPP</b>	Chloroform (71)	29.700	60.300	2,03
<b>P17</b>	Butanol (66)	23.100	37.000	1,60
<b>P18</b>	Hexan (73)	48.200	84.800	1,76
<b>P19</b>	Hexan (17)	25.500	31.100	1,22

Abbildung 98 zeigt die normierten UV/Vis- (oben) und PL-Spektren (unten) der DPP-haltigen Polymere sowie die des Monomers **39** in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) und im Film.



**Abbildung 98:** Optische Eigenschaften von Monomer **39** (blau) und der Polymere **PF8DPP** (rot), **P17** (grün); **P18** (schwarz) und **P19** (orange) in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ; --) und im Film (---).

Es ist zu erkennen, dass sich durch die Umsetzung des Monomers **39** sowohl die Absorption als auch die Emission bathochrom verschieben. Die Stärke der Verschiebung ist hierbei abhängig von der verwendeten Donor-Einheit. Die Polymere **P17** und **P18** sowie das Referenzpolymer **PF8DPP** verfügen über einen Fluoren-Baustein als Donor-Einheit und unterscheiden sich lediglich durch die unterschiedlichen Seitenketten, weshalb sie nur geringe Verschiebungen untereinander aufweisen. Das Polymer **P19** verfügt über einen CPDT-Baustein als Donor-Einheit und unterscheidet sich deshalb deutlicher von den drei anderen Polymeren, da aufgrund der unterschiedlichen Donor-Einheit eine stärkere Rotverschiebung in den Spektren zu erkennen ist. Grund hierfür ist, dass CPDT im Vergleich zu Fluoren einen stärkeren Donorcharakter besitzt und dadurch die beobachtete Rotverschiebung zu Stande kommt.

Tabelle 23 zeigt tabellarisch zusammengefasst die Absorptions- und Emissionsmaxima der einzelnen Polymere.

**Tabelle 23:** Absorptions- und Emissionsmaxima (absolute Maxima sind kursiv geschrieben, Schultern sind in Klammern gesetzt) der Polymere **P17**, **P18** und **P19** und des Referenzpolymers **PF8DPP**.

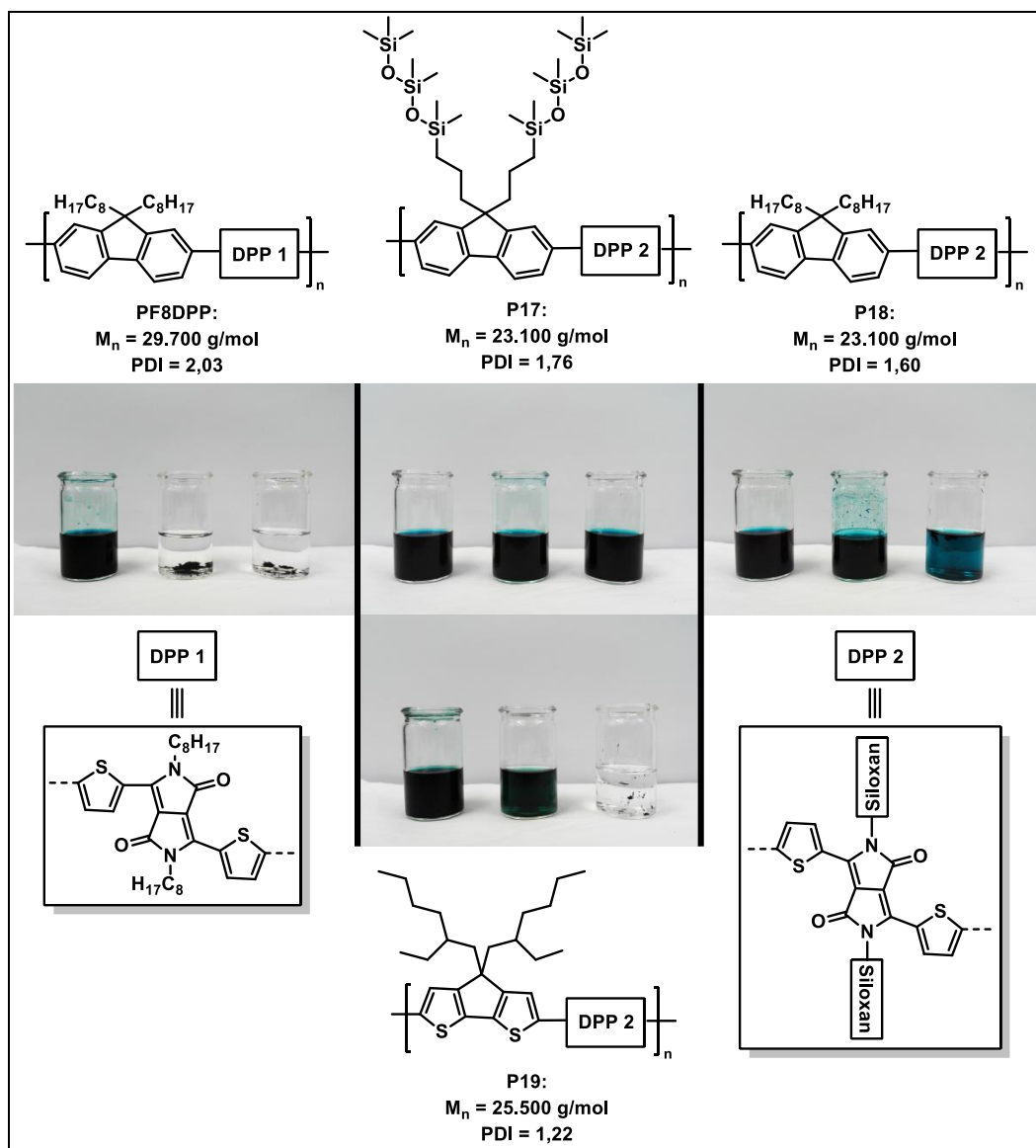
Polymer	UV/Vis [nm]		PL [nm]	
	CHCl <sub>3</sub>	Film	CHCl <sub>3</sub>	Film
<b>PF8DPP</b>	304; 369; (424); (600); 654	306, 377; (427); 615; 667	673; (738)	-
<b>P17</b>	369; (428); (599); 654	308, 378; (437); 618; 670	677; 741	791
<b>P18</b>	369; (426); (607); 656	310, 378; (422); (614); 672	680; 739	801
<b>P19</b>	415; 749	472; (720); 796; (905)	815; (898)	-

Für das Referenzpolymer **PF8DPP** wird in Lösung ein Absorptionsmaximum bei 654 nm mit weiteren Maxima bei 304 und 369 nm erhalten. Im Film ist das Maximum um 13 nm auf 667 nm bathochrom verschoben. Für die Emission ist in Lösung ein Maximum bei 673 nm zu erkennen. Für die Polymere **P17** und **P18** sind nur geringe Unterschiede im Vergleich zum Referenzpolymer zu erkennen. Für **P17** wird in Lösung ein Absorptionsmaximum bei 654 nm und im Film bei 670 nm erhalten. Damit unterscheidet sich das Maximum in Lösung nicht vom Referenzpolymer, während das Maximum im Film nur um 3 nm rotverschoben ist. In der Emission ist in Lösung eine Rotverschiebung von 4 nm im Vergleich zum Referenzpolymer auf 677 nm zu erkennen, während im Film das Maximum bei 791 nm zu erkennen ist. Für **P18** ist in Lösung ein Absorptionsmaximum bei 656 nm zu erkennen und ist damit im Vergleich zu **PF8DPP** um 2 nm bathochrom verschoben. Im Film liegt das Maximum bei 672 nm und ist damit um 5 nm rotverschoben. Das Emissionsmaximum von **P18** liegt in Lösung bei 680 nm und im Film bei 801 nm. Die leicht vergrößerte bathochrome Verschiebung von **P18** im Vergleich zu **P17** könnte auf das höhere Molekulargewicht von **P18** zurückzuführen sein. Der im Polymer **P19** verwendete CPDT-Baustein hat, aufgrund seines stärkeren Donorcharakters, eine starke Rotverschiebung der Spektren zur Folge. Für die Absorption ist in Lösung eine Verschiebung von 95 nm auf 749 nm zu erkennen. Im Film ist das Maximum bei 796 nm zu erkennen, was einer Verschiebung von 109 nm im Vergleich zu **PF8DPP** entspricht. Auch im Fluoreszenzspektrum ist eine deutlichere Verschiebung zu

erkennen. Hier liegt das Maximum von **P19** bei 815 nm was einer Rotverschiebung von 155 nm zu **PF8DPP** entspricht.

#### **3.4.5.1. Löslichkeitstests der von P17, P18 und P19 im Vergleich zu PF8DPP**

Abbildung 99 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Löslichkeitstests der Polymere **P17**, **P18** und **P19** im Vergleich zum Referenzpolymer **PF8DPP**. Die erhaltenen Ergebnisse sind hierbei sehr ähnlich zu denen der vorherigen Polymere. Das Referenzpolymer **PF8DPP** ist lediglich in THF löslich, während es in Hexan und Butanol komplett unlöslich ist. Durch den Austausch des DPP-Blocks **DPP 1** gegen den siloxanhaltigen DPP-Block **DPP 2** verbessert sich die Löslichkeit der Polymere **P18** und **P19**. Beide Polymere sind neben THF auch in Hexan bei Raumtemperatur löslich. Allerdings ist zu erkennen, das **P19** sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100 °C in *n*-Butanol unlöslich ist, während **P18** durch Erhitzen auf 100 °C teilweise in *n*-Butanol gelöst werden kann. Bei **P17** wird zusätzlich zum siloxanhaltigen DPP-Block **DPP 2** auch die Alkylkette des Fluoren-Bausteins gegen eine Siloxankette ausgetauscht. Dadurch findet eine weitere Verbesserung der Löslichkeit statt und **P17** ist bei Raumtemperatur sowohl in THF und Hexan, als auch in *n*-Butanol löslich. Somit ist auch hier der positive Einfluss der Siloxanketten auf die Löslichkeit der entsprechenden Polymere in Hexan und *n*-Butanol zu erkennen.



**Abbildung 99:** Löslichkeitstest (1 mg/ml) von **PF8DPP** (links), **P18** (mittig, oben), **P19** (mittig, unten) und **P17** (rechts) in THF, Hexan und *n*-Butanol (gesättigte Lösungen, Absorption).

### 3.4.6. Thermische Eigenschaften

In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen der hergestellten Donor-Akzeptor-Copolymere dargestellt. Für das Referenzpolymer **PCPDTBT** wird eine Zersetzungstemperatur von 398 °C erhalten. Mit einer Zersetzungstemperatur von 396 °C weicht **P15b** nur gering vom Referenzpolymer ab. Im Gegensatz dazu beginnt die Zersetzung des Polymers **P14b** erst oberhalb von 415 °C. Die Polymere **PF8DPP**, **P17** und **P18** verfügen alle über einen Fluoren-Baustein als Donor-Einheit, weshalb sich die Zersetzungstemperaturen der drei Polymere nur gering voneinander unterscheiden (414 °C – 420 °C). Für **P19**, welches über einen CPDT-Baustein als Donor-Einheit verfügt, wird eine Zersetzungstemperatur von 397 °C erhalten.

**Tabelle 24:** Zersetzungstemperaturen (5 %-Zersetzung) der hergestellten Donor-Akzeptor-Polymere.

Polymer	Einsetzen der Zersetzung
	(Wendepunkt) [°C]
<b>PCPDTBT</b>	443
<b>P14b</b>	455
<b>P15b</b>	452
<b>PF8DPP</b>	414
<b>P17</b>	449
<b>P18</b>	441
<b>P19</b>	429

Zusätzlich zu den TGA-Untersuchungen werden DSC-Messungen der Polymere durchgeführt. Für die Polymere **PCPDTBT**, **P14b**, **P15b** und **P19** werden hierbei weder in den Heizkurven noch in den Kühlkurven Übergänge erhalten, weshalb sie in Tabelle 25 nicht aufgeführt sind. Lediglich für die Polymere **PF8DPP**, **P17** und **P18** werden thermische Übergänge in den DSC-Spektren erhalten.

Für das Referenzpolymer **PF8DPP** wird in der zweiten Heizkurve ein Glasübergang bei  $T_g = 104$  °C erhalten mit einem rückläufigen Glasübergang bei  $T_g = 100$  °C in der Kühlkurve. Neben dem rückläufigen Glasübergang wird in der Kühlkurve noch ein zweiter exothermer Übergang bei 54 °C beobachtet.

**Tabelle 25:** DSC-Daten der Polymere **PF8DPP**, **P17** und **P18**.

Polymer	DSC	
	Heizkurve [°C]	Kühlkurve [°C]
<b>PF8DPP</b>	$T_g = 104$	$T_g = 100$ ; $T_{2/exo} = 54$
<b>P17</b>	$T_{1/endo} = 148$	$T_{1/exo} = 118$
<b>P18</b>	$T_g = 85$	$T_g = 92$

Für **P17** wird in der zweiten Heizkurve ein endothermer Übergang bei 148 °C erhalten. In der Kühlkurve wird ein exothermer Übergang bei 118 °C erhalten. Für **P18** wird in der zweiten Heizkurve ein Glasübergang bei  $T_g = 85$  °C mit einem rückläufigen Glasübergang bei  $T_g = 92$  °C in der Kühlkurve erhalten.



### 3.4.7. Zusammenfassung und Ausblick

#### Zusammenfassung

Zusammenfassend konnten erfolgreich sechs neuartige, siloxanhaltige Donor-Akzeptor-Copolymere hergestellt werden. Bei den Polymeren **P14**, **P15** und **P16** handelt es sich um CPDTBT-artige Copolymere, welche über die DAP (**P14** und **P15**) als auch über eine Suzuki-Kreuzkupplung (**P16**) erfolgreich synthetisiert werden konnten (siehe Abbildung 100).

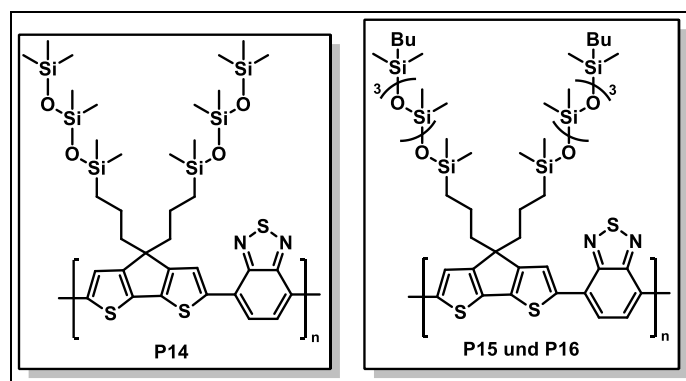


Abbildung 100: Strukturen der Polymere **P14**, **P15** und **P16**.

Hierbei konnten zahlenmittlere Molekulargewichte zwischen  $M_n = 16.400$  g/mol und  $M_n = 35.500$  g/mol erhalten werden. Bei den Untersuchungen der optischen Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass zwischen dem alkylierten und den siloxanhaltigen Polymeren nur geringe Abweichungen vorhanden sind. Mit Hilfe von Löslichkeitstests konnte gezeigt werden, dass die siloxanhaltigen Polymere in THF, Hexan und *n*-Butanol löslich sind, während das Vergleichspolymer **PCPDTBT** trotz einem geringen Molekulargewicht nur in THF löslich ist. Bei den thermischen Untersuchungen konnten in den DSC-Spektren keine thermischen Übergänge beobachtet werden, weshalb eine Aussage über den Einfluss der Siloxan-Seitenketten auf die thermischen Eigenschaften in diesem Fall nicht möglich ist.

Bei den Polymeren **P17**, **P18** und **P19** handelt es sich um DPP-haltige Copolymere, bei denen Fluoren- (**P17** und **P18**) bzw. CPDT-Bausteine (**P19**) als Donor-Einheiten verwendet werden (siehe Abbildung 101).

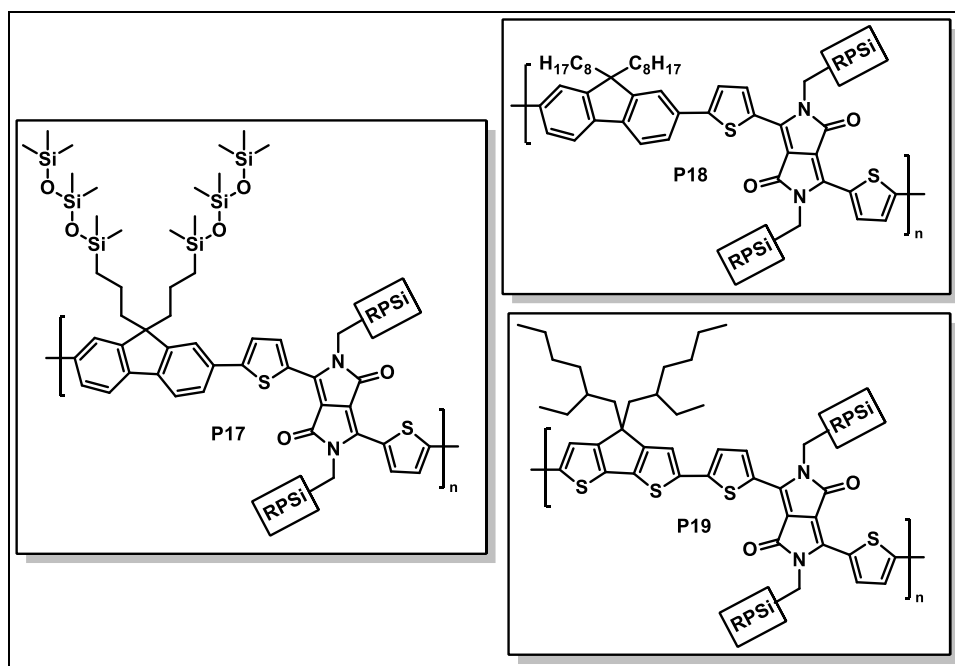


Abbildung 101: Strukturen der Polymere **P17**, **P18** und **P19**.

Die gewünschten Polymere konnten über Suzuki- (**P17** und **P18**) und Stille-Kupplungen (**P19**) erfolgreich hergestellt werden. Für die beiden fluorenhaltigen Polymere **P17** und **P18** konnten Molekulargewichte von 23.100 g/mol für **P17** und von 48.200 g/mol für **P18** erhalten werden. Für das CPDT-haltige Polymer **P19** konnte ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 25.500$  g/mol erhalten werden. Durch Verknüpfung des DPP-Bausteins mit dem entsprechenden Donor-Baustein konnte sowohl in der Absorption als auch in der Emission eine starke Rotverschiebung im Vergleich zum DPP-Monomer beobachtet werden, wobei die Stärke der Verschiebung vom eingesetzten Donor-Baustein abhängig ist. Mit Hilfe von Löslichkeitstests konnte der Einfluss der Siloxankette auf die Polymerlöslichkeit untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass alle siloxanhaltigen Polymere in THF und Hexan löslich sind, während nur **P17** auch vollständig in *n*-Butanol löslich ist. **P18** ist auch nach Erhitzen auf 100 °C nur teilweise in *n*-Butanol löslich, während **P19** in *n*-Butanol auch bei 100 °C komplett unlöslich ist. Bei den thermischen Eigenschaften konnten für **P17** und **P18** keine Übergänge unterhalb von 0 °C beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass hier der Einfluss der Siloxan-Substituenten auf die thermischen Eigenschaften deutlich geringer ausfällt als bei den Polymeren in den Kapiteln zuvor.

**Ausblick**

Neben den bereits durchgeführten Untersuchungen sollten die hergestellten Polymere **P17** – **P19** in OFETs eingebaut werden, um die Loch- und Elektronenmobilitäten zu bestimmen, da in der Literatur für die siloxanhaltigen Polymere sehr gut Werte erhalten wurden.<sup>(140)</sup> Anhand dieser Untersuchungen könnte auch ein Vergleich zwischen dem in der Literatur verwendeten verzweigten Siloxanen und dem im Rahmen der Arbeit verwendeten linearen Siloxan erstellt werden und möglicherweise ein Rückschluss darauf gezogen werden, welches dieser Siloxane sich besser für den Einsatz in Feldeffekttransistoren eignet.

### 3.5. Einbau von Polymeren in PDMS-Filme

#### 3.5.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird auf den Einbau von konjugierten Polymerblöcken in PDMS-Netzwerke eingegangen. Kubo *et al.* verwendeten hierfür ein fluorenhaltiges Polymer, welches über Ethoxysilyl-Einheiten verfügt. <sup>(24)</sup> Über diese Gruppen konnten Kubo *et al.* das Polymer mit Hilfe einer Sol-Gel-Reaktion in ein PDMS-Netzwerk einbauen. Das erhaltene Netzwerk besitzt nach dem Einbau des Polymerblocks die identischen optischen Eigenschaften wie das Polymer, was darauf schließen lässt, dass die  $\pi$ -konjugierte Struktur des Polymers auch nach dem Einbau erhalten bleibt. <sup>(24)</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die entsprechenden PDMS-Filme allerdings nicht über eine Sol-Gel-Reaktion hergestellt werden, sondern über eine Hydrosilylierung. Hierfür wurde das kommerziell erhältliche Sylgard 184 verwendet. Abbildung 102 zeigt schematisch den Einbau von Polymerblöcken in ein PDMS-Netzwerk.

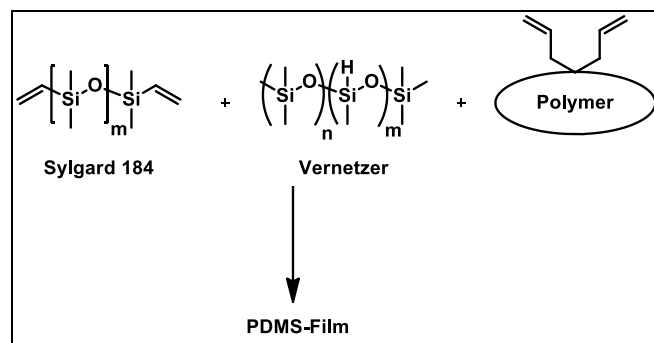
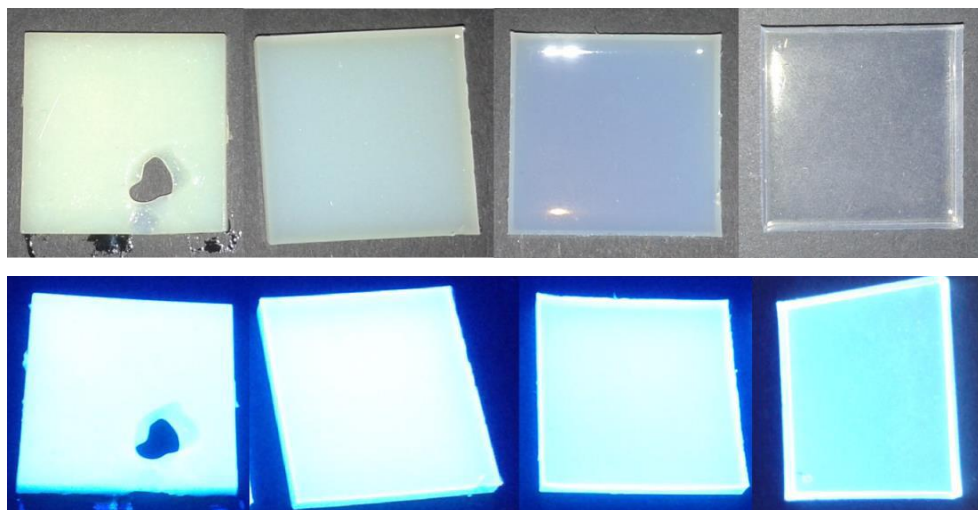


Abbildung 102: Einbau von Polymeren in PDMS-Filme.

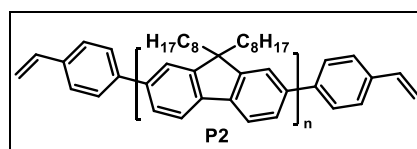
Beim hier eingesetzten Sylgard 184 handelt es sich um ein Divinyl-terminiertes PDMS als Vinylkomponente der Reaktion. Als Vernetzer fungieren funktionalisierte PDMS-Ketten mit Si-H-Einheiten in der Hauptkette. Die Vernetzung erfolgt in Gegenwart eines Platin-Katalysators. Wichtig für den Einbau von Polymeren in einen PDMS-Film ist, dass das gewünschte Polymer über Vinyl- oder Allylgruppen verfügt, welche bei der Vernetzung mit dem Vernetzer reagieren.

Bereits bei früheren Untersuchungen wurde festgestellt, dass je nach Konzentration des eingebauten konjugierten Polymerblocks die erhaltenen Filme eine unterschiedliche Färbung bzw. Trübung besitzen (siehe Abbildung 103).



**Abbildung 103:** oben: PDMS-Filme mit 3,3 %, 0,22 %, 0,05 % und 0,0005 % eingebautem Polymer (von links nach rechts);  
unten: Fluoreszenz der einzelnen PDMS-Filme unter der UV-Lampe.

Es ist zu erkennen, dass bereits eine geringe Konzentration von nur 0,0005 Gew% des konjugierten Polymers im PDMS-Film ausreicht, um einen klaren, fluoreszierenden Film zu erhalten (siehe Abbildung 103 rechts). Für den Einbau wurde hier das in Abbildung 104 dargestellte Polymere **P2** verwendet, bei dem der Einbau in den PDMS-Film über die beiden Styryl-Endgruppen erfolgt. Wie auch schon bei Kubo *et al.* blieben die optischen Eigenschaften des Polymers auch nach dem Einbau in den PDMS-Film erhalten.



**Abbildung 104:** Beispiel eines geeigneten Polymers für den Einbau in PDMS-Filme.

### 3.5.2. Motivation und Strategie

Im Rahmen dieses Kapitels sollten unterschiedliche PDMS-Netzwerke unter Verwendung verschiedener konjugierter Polymerblöcke hergestellt werden. Diese Blöcke sollten hierbei wie bei den Polymeren von Kubo *et al.* <sup>(24)</sup> über eine Suzuki-Kreuzkupplung synthetisiert werden. Strukturell sollten die eingesetzten konjugierten Polymerblöcke **PFBT-Allyl** ähneln, da im Gegensatz zur Veröffentlichung von Kubo *et al.*, der Einbau in das PDMS-Netzwerk über die Doppelbindungen mittels Additionsvernetzung erfolgt (siehe Abbildung 102). Als Bausteine sollten zum Einen alkyl- und siloxanhaltige Fluorene und zum anderen Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-Derivate und Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol-Derivate verwendet werden (siehe Abbildung 105).

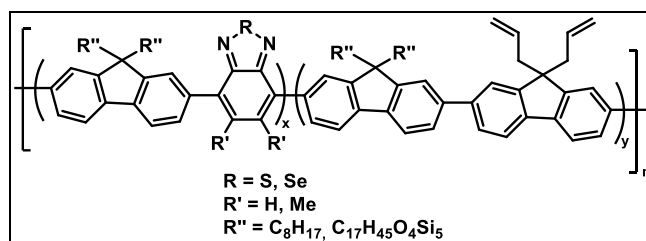


Abbildung 105: Struktur der Zielpolymere für den Einbau in PDMS-Filme.

Die hergestellten Filme sollten anschließend in Zug-Dehnungs-Messungen untersucht werden, um eine mögliche Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der mechanischen Beanspruchung zu untersuchen. Abbildung 106 zeigt die retrosynthetische Planung für die Synthese der Zielpolymere. Für die Herstellung der Polymere sollten zwei dibromierte Spezies und eine diborylierte Spezies eingesetzt werden.

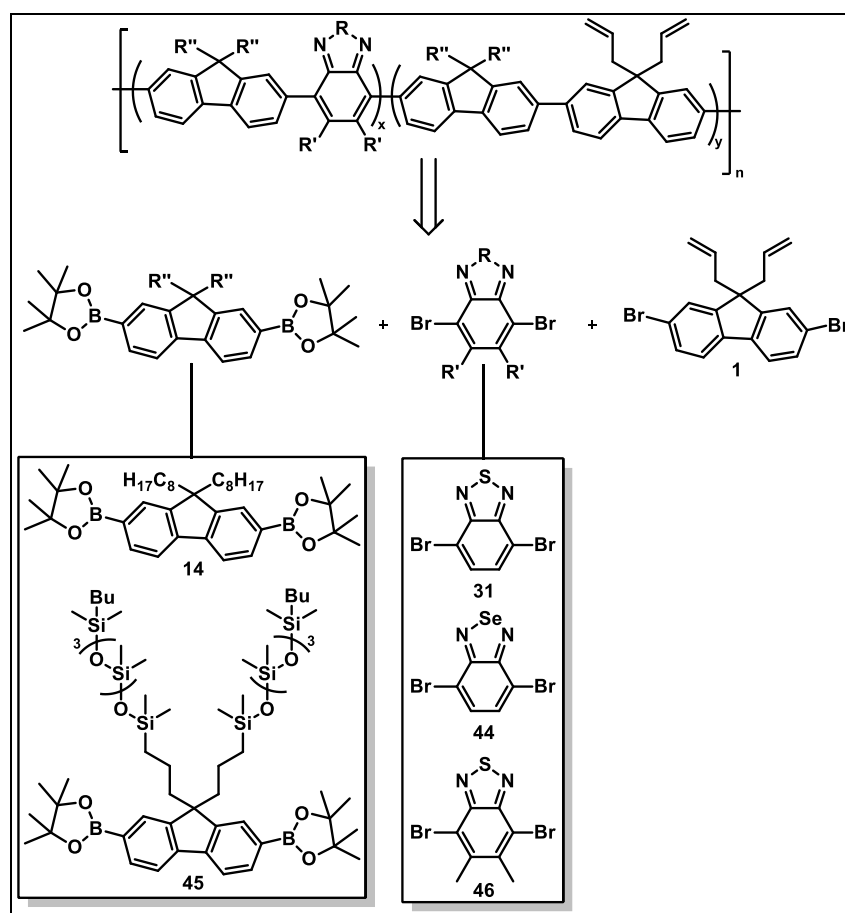


Abbildung 106: Retrosynthetische Planung der Synthese der Zielpolymere.

### 3.5.3. Synthese der Monomere

Die Synthesen der Monomere **1**, **14** und **31** wurden bereits in den Kapiteln zuvor beschrieben. Das Monomer **46** wurde freundlicherweise von Dr. Kim-Julia Kass zur Verfügung gestellt.

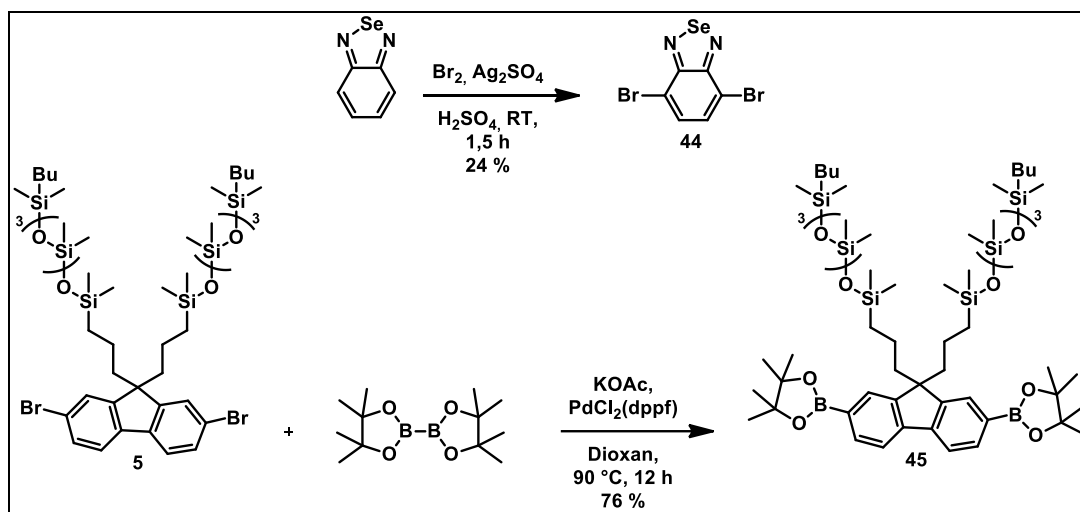


Abbildung 107: Synthese der Monomere **44** und **45**.

Abbildung 107 zeigt die Synthese der Monomere **44** und **45**. 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (**44**) wird ausgehend von Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol unter Verwendung von elementarem Brom und Silbersulfat ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) in Schwefelsäure hergestellt. Für die Synthese von 9,9'-((2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9*H*-fluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (**45**) wird das bereits zuvor hergestellte 9,9'-((2,7-Dibrom-9*H*-fluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (**5**) in einer Miyaura-Borylierung unter Verwendung von Bis(pinacolato)diboron,  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  als Katalysator und Kaliumacetat ( $\text{KOAc}$ ) als Base umgesetzt.

### 3.5.4. Synthese und Eigenschaften der Polymere

Abbildung 108 zeigt die Synthese der einzelnen konjugierten Polymerblöcke, welche im Anschluss in die PDMS-Netzwerke eingebaut werden sollen. Alle hergestellten Polymere verfügen über Diallylfluoren-Bausteine, über welche der Einbau in die PDMS-Matrix erfolgt. Bei der Synthese der Polymere werden 10 mol% des Allylbausteins verwendet.

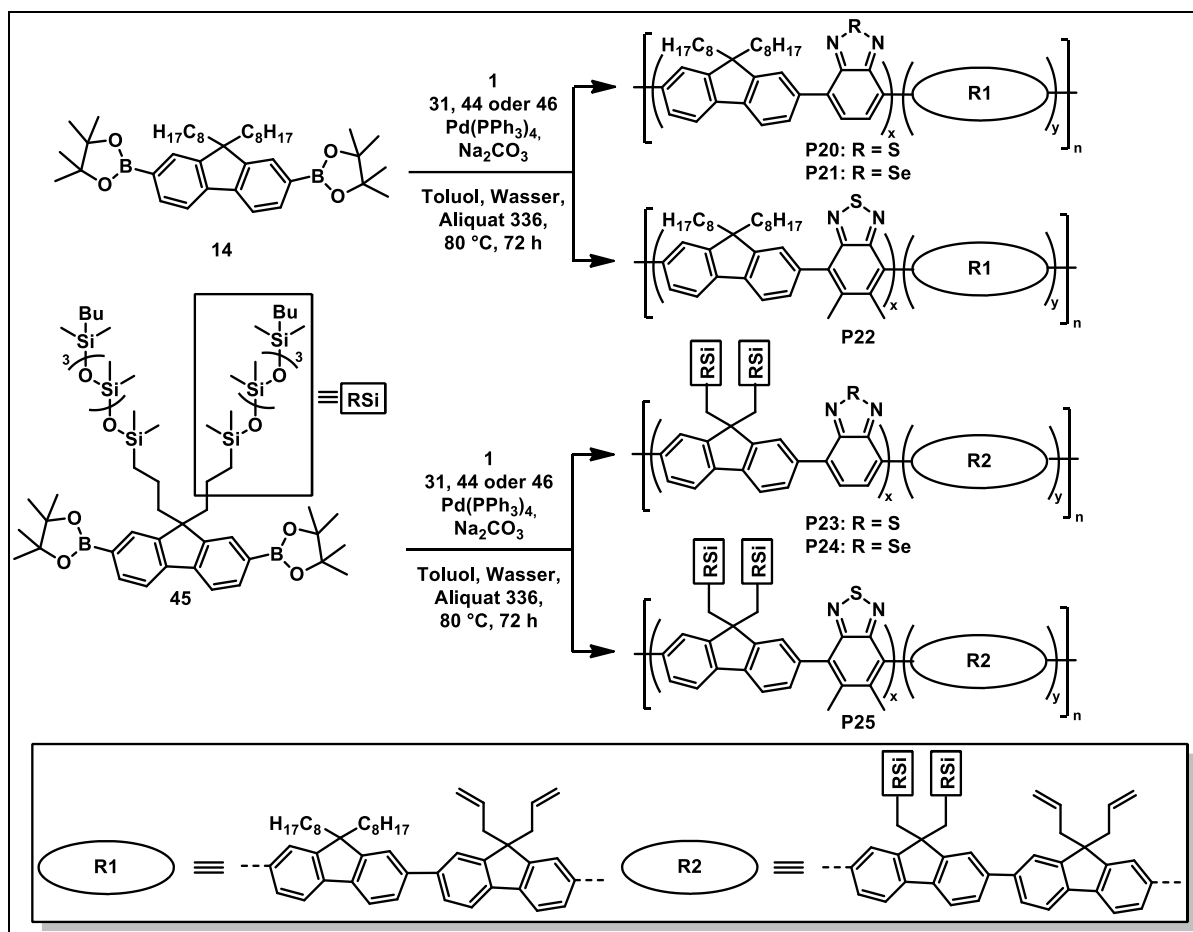


Abbildung 108: Synthese der Polymere für den Einbau in PDMS-Filme.

Die erhaltenen Polymere werden anschließend mittels NMR-, GPC-, UV/Vis-, PL-, TGA-, und DSC-Messungen untersucht.

Tabelle 26: Ergebnisse der GPC-Messungen sowie Ausbeuten der hochmolekularen Fraktionen von P20 – P25.

Polymer	Fraktion (Ausbeute [%])	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
P20	Chloroform (37)	30.400	90.300	2,97
P21	Ethylacetat (7)	2.800	3.700	1,29
P22	Chloroform (22)	13.600	25.300	1,86
P23	Hexan (17)	9.200	13.800	1,51
P24	Hexan (22)	3.500	5.800	1,65
P25	Hexan (19)	10.000	17.200	1,71

Für P20 wird mit  $M_n = 30.400$  g/mol das höchste zahlenmittlere Molekulargewicht der sechs Polymere erhalten. Für die Polymere P21 und P24, welche beide über



Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol-Einheiten verfügen, werden mit 2.800 g/mol für **P21** und 3.500 g/mol für **P24** nur sehr geringe Molekulargewichte erhalten. Für **P22** wird ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 13.600$  g/mol erhalten. Für **P23** und **P25** werden mittlere Molekulargewichte im Bereich zwischen 9.000 g/mol und 10.000 g/mol erhalten. Insgesamt werden damit für die Polymere, welche über den alkylierten Fluorenbaustein verfügen, höhere Molekulargewichte erhalten, als für die siloxanhaltigen Polymere.

In Abbildung 109 ist beispielhaft das Protonenspektrum von **P20** in deuteriertem Chloroform dargestellt. Im Bereich zwischen 6,9 ppm und 5,2 ppm sind die Signale der Doppelbindungen zu erkennen. Das Multiplett zwischen 7,87 ppm und 7,29 ppm wird den aromatischen Wasserstoffatomen zugeordnet. Im aliphatischen Bereich sind zwei Signale zu erkennen. Den zum Brückenkohlenstoffatom *alpha*-ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen wird das Singulett bei 2,13 ppm zugeordnet, während das Multiplett zwischen 1,06 ppm und 0,49 ppm dem Signal für die restlichen Methyl- und Methylengruppen der Alkylketten entspricht. Die Protonenspektren der Polymere **P21** und **P22** sind ähnlich zum hier dargestellten und diskutierten Spektrum von **P20**. Für die Polymere **P23**, **P24** und **P25** ist zusätzlich zu den beschriebenen Signalen im Bereich zwischen 0,12 ppm und -0,15 ppm ein Multiplett zu erkennen, welches den Methylgruppen der Siloxanketten zugeordnet werden kann.

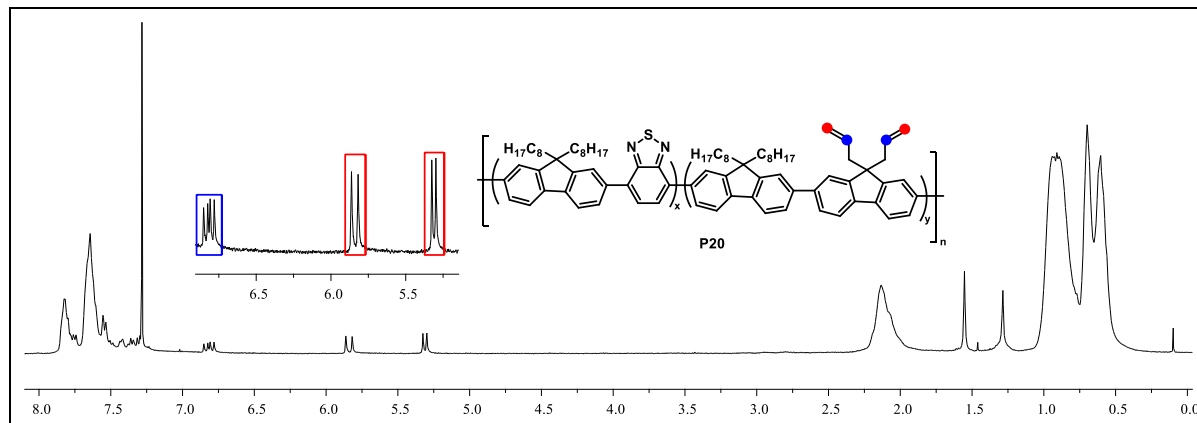


Abbildung 109: Protonenspektrum von **P20** in deuteriertem Chloroform.

Abbildung 110 zeigt die normierten UV/Vis- und PL-Spektren der einzelnen konjugierten Polymere in Lösung und im Film, wobei die entsprechenden alkyl- und siloxanhaltigen Polymere immer in einem Diagramm abgebildet sind. Es ist zu erkennen, dass zwischen den alkyl- und siloxanhaltigen Polymeren erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede vorhanden sind. Erwartungsgemäß ist zu erkennen, dass in der Absorption die typischen zwei Absorptionspeaks zu erkennen sind, die bei Kombination der Fluorenbausteine mit den

Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol- bzw. Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazolbausteinen zu alternierenden Copolymeren beobachtet werden.

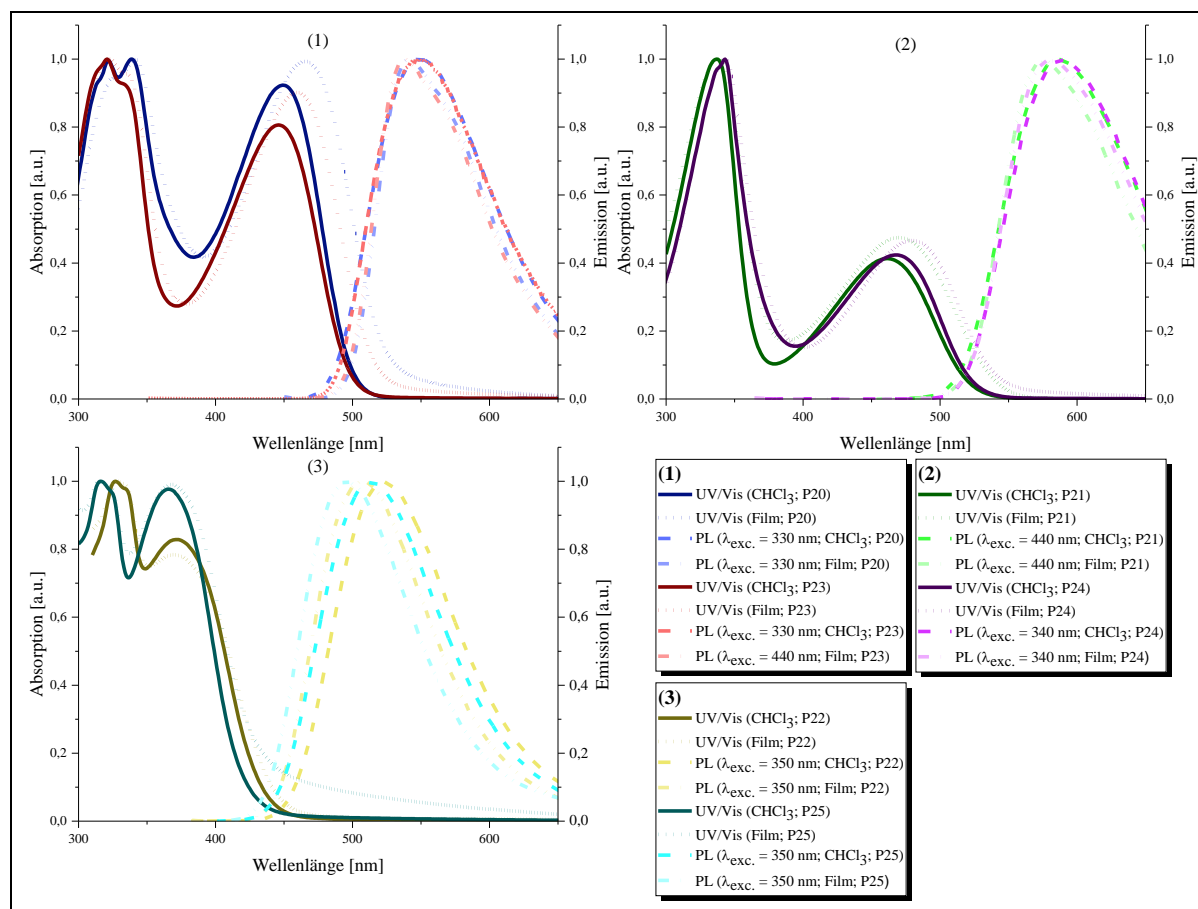


Abbildung 110: UV-Vis- und PL-Spektren der einzelnen Polymere (oben links: **P20** und **P23**; oben rechts: **P21** und **P24**; unten links: **P22** und **P25**).

Da es zwischen den optischen Eigenschaften der einzelnen Polymere nur geringe Unterschiede gibt, wird im Folgenden nur auf die optischen Eigenschaften der Polymere **P20** und **P23** eingegangen. Beide Polymere verfügen neben dem alkyl- bzw. siloxanhaltigen Fluorenbaustein über Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol als zweiten Baustein in den alternierenden Copolymeren. Für **P20** ist ein Absorptionsmaximum in Lösung bei 339 nm und im Film bei 340 nm zu erkennen. Neben diesem Maximum ist bei 321 nm in Lösung eine weitere Bande zu erkennen, welche im Film lediglich als Schulter bei etwa 324 nm beobachtet wird. Zusätzlich ist für die alternierenden Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-Fluoren-Copolymere ein weiteres Maximum bei 448 nm in Lösung und bei 465 nm im Film zu erkennen. Ein Vergleich mit dem siloxanhaltigen Polymer **P23** zeigt, dass sich die optischen Eigenschaften nur gering von **P20** unterscheiden. Das Absorptionsmaximum in Lösung liegt für **P23** bei 321 nm und im Film bei 323 nm. Damit ist sowohl in Lösung als auch im Film eine geringfügige hypsochrome Verschiebung zu erkennen. Wie auch bei **P20** ist oberhalb von

400 nm ein weiteres Maximum vorhanden. Für **P23** ist es in Lösung bei 446 nm und im Film bei 460 nm zu finden. Das Fluoreszenzmaximum von **P20** liegt in Lösung bei 549 nm und im Film bei 541 nm. Das Emissionsmaximum von **P23** ist im Vergleich zu **P20** in Lösung um 1 nm und im Film um 2 nm leicht blauverschoben und liegt bei 548 bzw. 539 nm. Da sich die optischen Eigenschaften der anderen Polymere nur gering von den hier beschriebenen abweichen, wird darauf nicht näher eingegangen. In Tabelle 27 sind neben den Werten von **P20** und **P23** auch die Werte der restlichen Copolymere zusammengefasst.

*Tabelle 27: Absorptions- und Emissionsmaxima (absolute Maxima sind kursiv geschrieben, Schultern sind in Klammern gesetzt) der Polymere P20 – P25.*

Polymer	UV/Vis [nm]		PL [nm]	
	CHCl <sub>3</sub>	Film	CHCl <sub>3</sub>	Film
<b>P20</b>	(313); 321; 339; 448	(324); 340; 465	549	541
<b>P23</b>	(312); 321; (335); 446	(315); 323; (336); 460	548	539
<b>P21</b>	337; 461	338; 470	587	578
<b>P24</b>	(337); 343; 469	(337); 344; 481	590	580
<b>P22</b>	327; (336); 372	329; 370	523	507
<b>P25</b>	316; (325); 365	315; (325); 368	515	496

### 3.5.5. Synthese und Eigenschaften der PDMS-Netzwerke mit konjugierten Polymerblöcken

Wie bereits erwähnt wird für die Synthese der PDMS-Netzwerke das kommerziell erhältliche Sylgard 184 mit dem entsprechenden Vernetzer verwendet. Für die durchgeführten Reaktionen wird Sylgard 184, der Vernetzer und 0,2 ml des in Toluol gelösten konjugierten Polymers (1 mg/ml) in einem Kunststoffgefäß, das als Form für den PDMS-Film dient, vermischt und dieses in einen Vakuumofen gelegt. Danach wird über Nacht eine Temperatur von 60 °C eingestellt und damit die Vernetzung gestartet. Nachdem die Probe abgekühlt ist, kann der PDMS-Film vorsichtig aus dem Kunststoffgefäß gelöst werden.

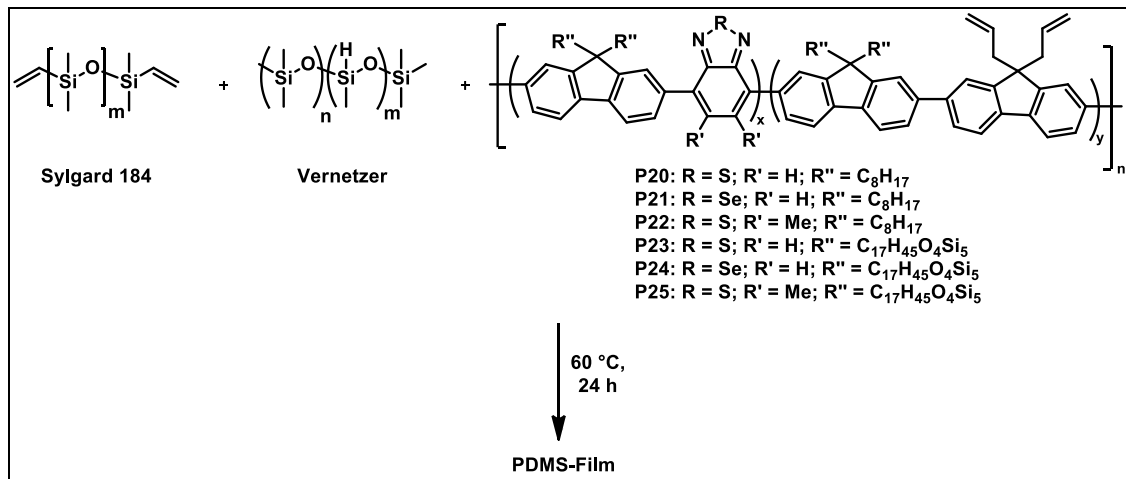


Abbildung 111: Schematische Synthese der PDMS-Filme.

Abbildung 112 zeigt sowohl die Absorption (oben) als auch die Fluoreszenz (unten) der hergestellten PDMS-Filme. Es ist zu erkennen, dass es sich bei allen hergestellten Filmen um transparente Filme handelt, was aufgrund früherer Untersuchungen zu erwarten war. Bei den Filmen, die aus **P20**, **P23**, **P21** und **P24** hergestellt wurden, ist eine leichte gelbliche bis orangene Färbung zu erkennen, während die beiden restlichen Filme nahezu farblos sind.

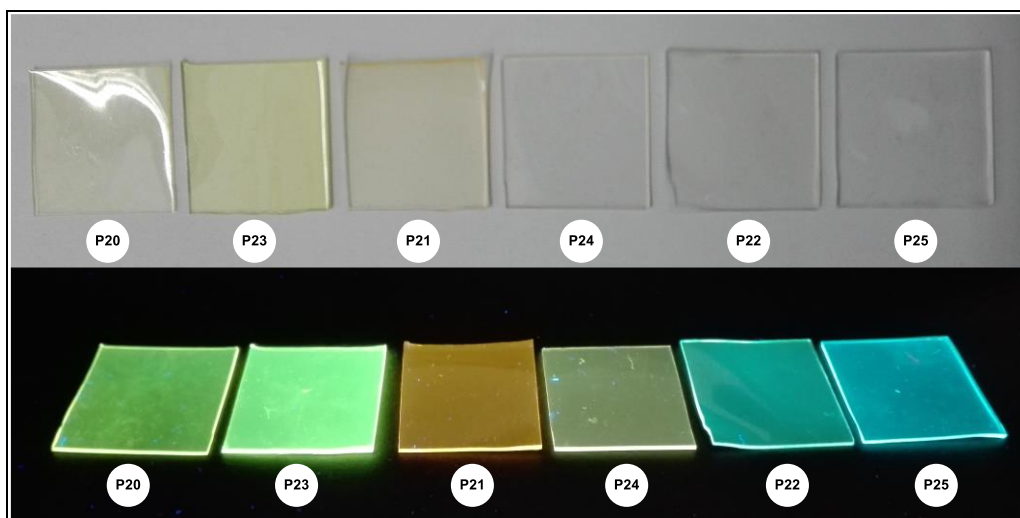
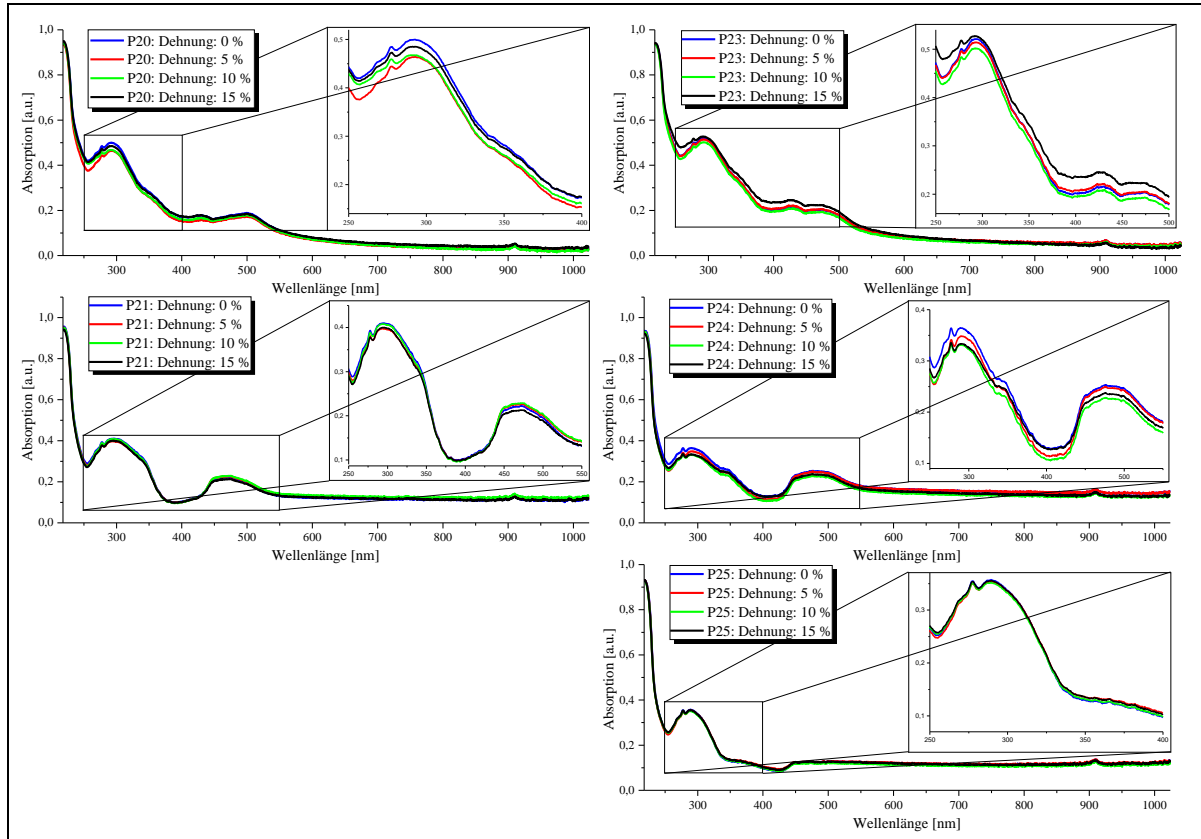


Abbildung 112: Hergestellte PDMS-Filme von **P20**, **P23**, **P21**, **P24**, **P22** und **P25** (von links nach rechts; oben: Absorption; unten: Fluoreszenz).

Die hergestellten Filme werden für weitere optische Untersuchungen unter Zug-Dehnungsbeanspruchung eingesetzt, um eine mögliche Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der mechanischen Beanspruchung zu untersuchen. Hierfür wird die Absorption der Filme sowohl im ungedehnten Zustand, als auch nach einer Dehnung von 5 %, 10 % und 15 % gemessen. Es ist zu erwarten, dass sich mit steigender Dehnung die Absorption des Films verringert, da durch die Dehnung der Film dünner wird. Demzufolge sollte der ungedehnte

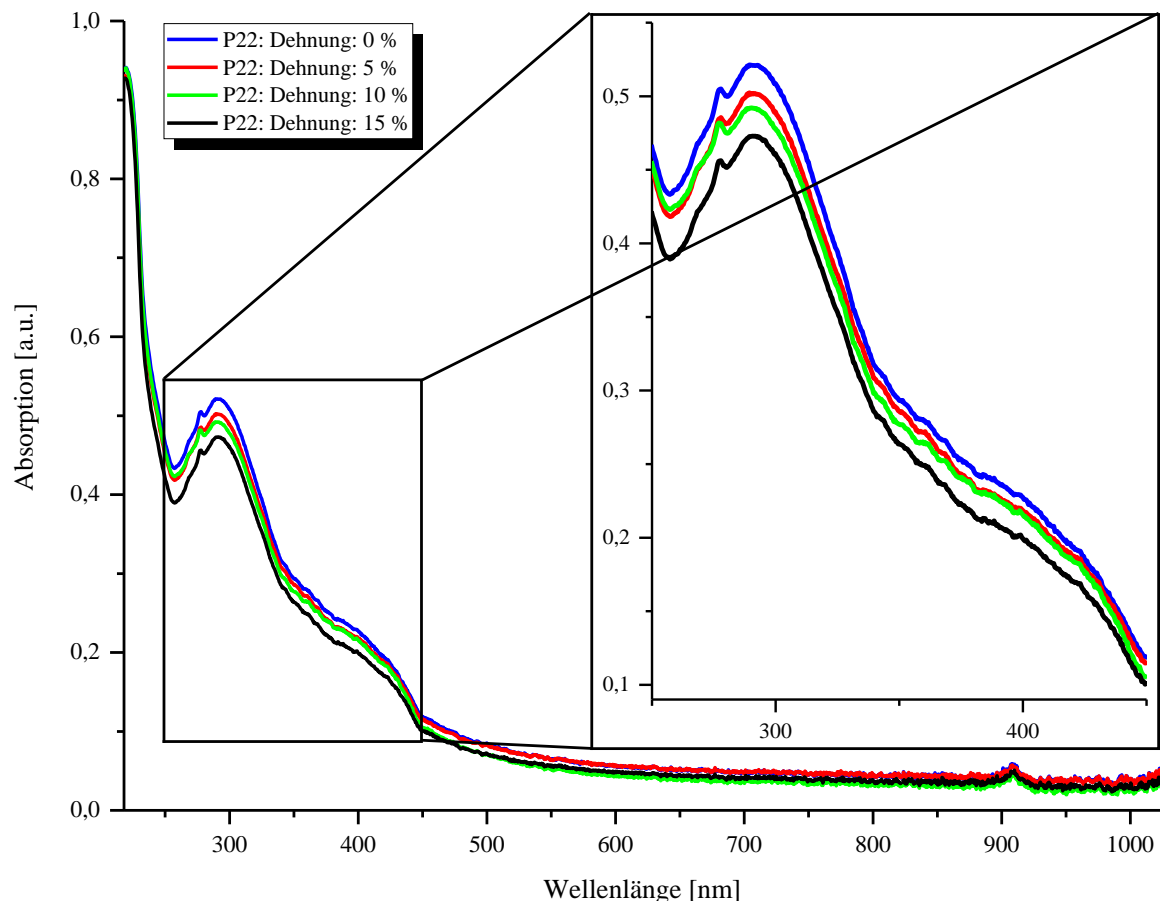
Film am stärksten und der Film mit 15 %igen Dehnung am geringsten absorbieren. In Abbildung 113 sind die Ergebnisse der optischen Messungen der PDMS-Netzwerke unter Zug-Dehnungs-Bearbeitung für die Polymere **P20**, **P21** und **P23 – P25** dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung werden die Bereiche des Maximums im Spektrum vergrößert.



**Abbildung 113:** Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Messungen der PDMS-Filme der Polymere **P20**, **P21** und **P23 – P25** ungedehnt (blau) und bei 5 %iger (rot), 10 %iger (grün) und 15 %iger (schwarz) Dehnung.

Für **P20** ist zu erkennen, dass der ungedehnte Film am stärksten absorbiert und durch Dehnung die Absorption des Films abnimmt. Allerdings weist hier nicht, wie erwartet, der am stärksten gedehnte Film die niedrigste Absorption auf, sondern der Film mit nur 5 %iger Dehnung. Ein Blick auf das Spektrum von **P23** zeigt, dass hier der Film mit 15 %iger Dehnung die höchste Intensität besitzt und nicht der ungedehnte Film. Allerdings nimmt auch hier die Intensität der Absorption bei 5 %iger und 10 %iger Dehnung ab, wobei bei einer 10 %igen Dehnung die geringste Intensität erhalten wird. Damit unterscheiden sich die Auswirkungen der Dehnungen auf die Absorption der beiden PDMS-Filme, obwohl die eingebauten Polymere bis auf die Seitenketten identisch sind. Für die Polymere **P21** und **P24** ist zu erkennen, dass der ungedehnte PDMS-Film die höchste Intensität besitzt und diese durch die Dehnung abnimmt. Bei **P24** ist eine deutlichere Abnahme zu erkennen als bei **P21**. Allerdings folgt hier die Abnahme der Absorption auch nicht den zu erwartenden Trends. Bei

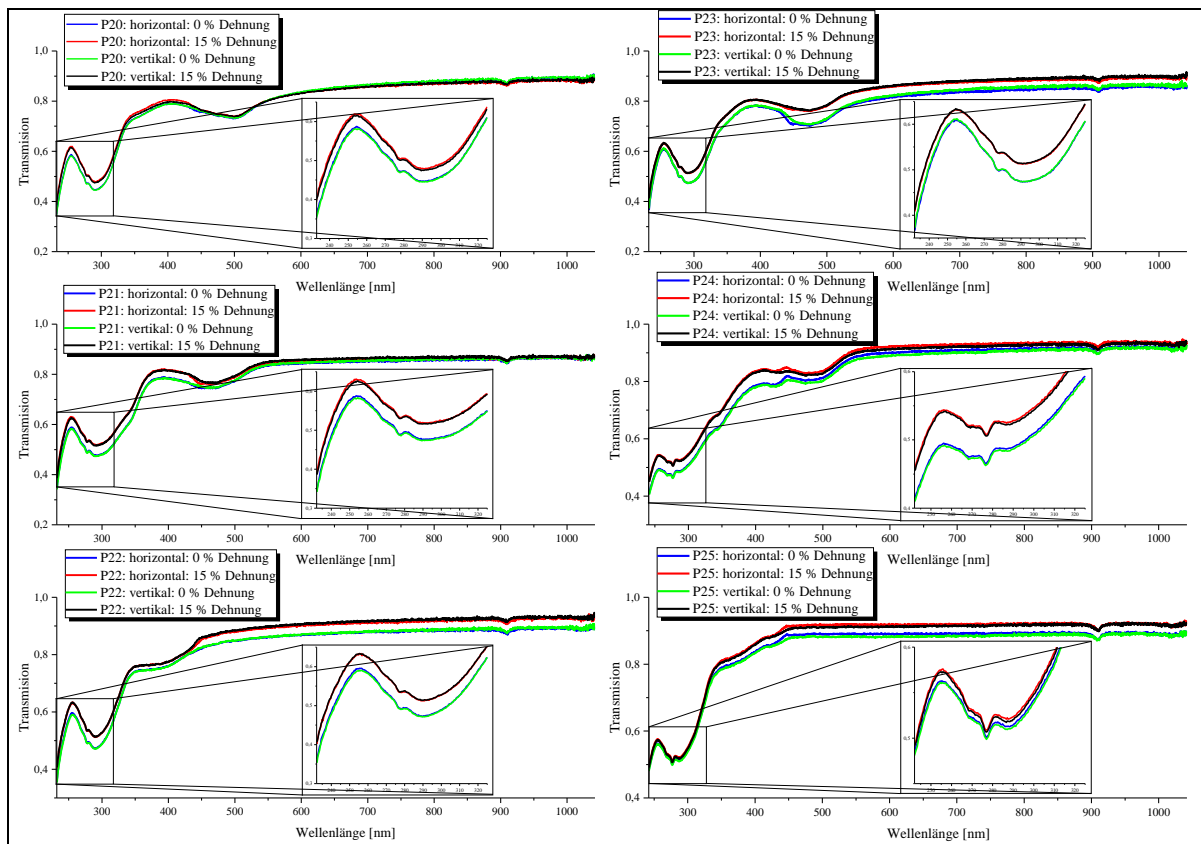
**P25** ist fast kein Einfluss durch die Dehnung auf die Absorption des Films zu erkennen. Damit ist bei diesen fünf Filmen zwar eine Abnahme der Absorption zu erkennen, allerdings ist kein eindeutiger Trend zwischen der Stärke der Dehnung und der Abnahme der Absorption zu erkennen. Abbildung 114 zeigt die Ergebnisse für das PDMS-Netzwerk **P22**. Im Gegensatz zu den anderen Filmen ist hier der erwartete Trend der Abnahme der Absorption zu erkennen. Die höchste Absorption wird im ungedehnten Zustand (blau) erhalten. Durch die Dehnung des PDMS-Films nimmt die Absorption wie erwartet von 5 % über 10 % zu 15 % ab.



*Abbildung 114: Ergebnis der Zug-Dehnungs-Messung des PDMS-Films von P22.*

Diese Untersuchungen zeigen, dass eine mechanische Belastung der Filme einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der PDMS-Filme hat. Aufgrund der geringen Menge an eingebautem Polymer werden bei den Messungen nur sehr geringe Intensitäten erhalten, was unter Umständen zu Fehlern und den in Abbildung 113 gezeigten, uneinheitlichen Ergebnissen führt. Diese Fehler könnten durch eine Erhöhung des Polymergehalts im PDMS-Netzwerk verringert werden. Zusätzlich könnte auch die Polarisation des eingestrahlt Lichts eine Rolle spielen, weshalb sowohl Messungen mit vertikal als auch mit horizontal polarisiertem Licht durchgeführt wurden. Abbildung 115 zeigt die Ergebnisse dieser

Untersuchungen, wobei hier die Transmissionsspektren der einzelnen Filme dargestellt sind. Zusätzlich sind auch hier die Bereiche um das Maximum vergrößert dargestellt.



**Abbildung 115:** Ergebnisse der Messungen der Filme mit vertikal oder horizontal polarisiertem Licht.

Wie auch schon bei den Ergebnissen, die in den Abbildung 113 und 114 dargestellt sind, besitzt auch hier der ungedehnte Film die stärkste Absorption bzw. in diesem Fall die geringste Transmission. Durch die Dehnung des Films um 15 % ist hier eine Zunahme der Transmission und somit eine Abnahme der Absorption zu erkennen. Auch dies entspricht den vorher beobachteten Resultaten. Allerdings hat eine vertikale oder horizontale Polarisierung keinen nennenswerten Einfluss auf die Transmission bzw. Absorption der PDMS-Filme. Dies konnte auch anhand von Transmissionmessungen unter Verwendung von unpolarisiertem Licht gezeigt werden. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 116 dargestellt und liefern die gleichen Ergebnisse wie die Messungen mit polarisiertem Licht.

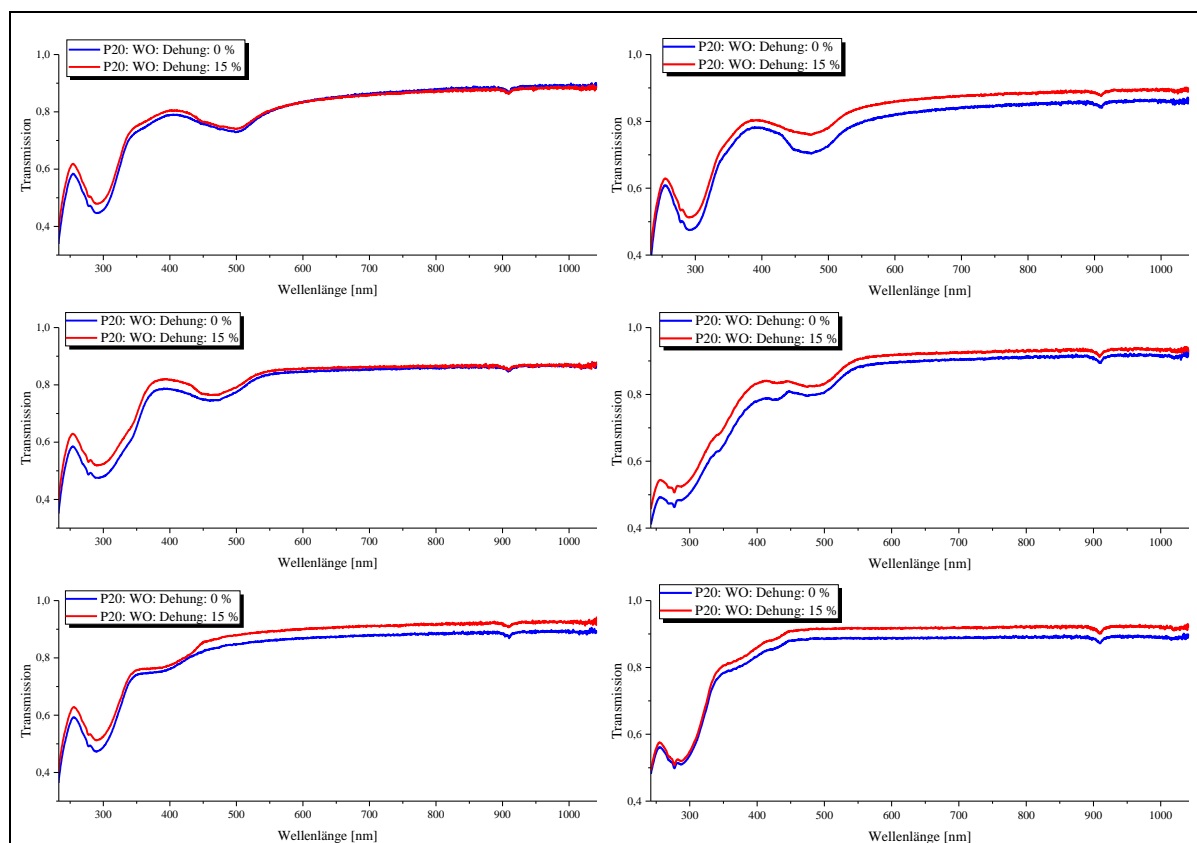


Abbildung 116: Ergebnisse der Messungen der Filme mit unpolarisiertem Licht.

### 3.5.6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels konnten erfolgreich die konjugierten Polymere **P20** – **P25** synthetisiert werden. Hierbei konnten mittlere Molekulargewichte zwischen 2.800 g/mol (**P21**) und 30.400 g/mol (**P20**) erhalten werden (siehe Abbildung 117).

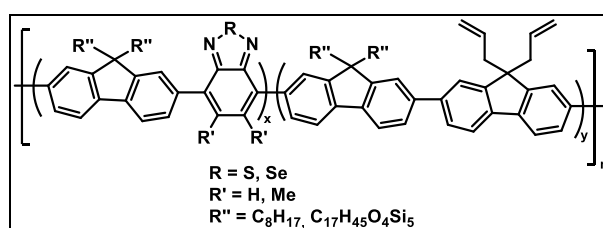


Abbildung 117: Synthetisierte Polymere **P20-P25**.

Es konnte gezeigt werden, dass diese Polymere erfolgreich über eine Additionsvernetzung in PDMS-Netzwerke eingebaut werden können. Mit Hilfe optischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die typischen Absorptionssignaturen der Polymere auch nach dem Einbau in die Netzwerke erhalten bleiben. Aufgrund der geringen Menge an im PDMS-Film eingebautem Polymer sind in den Absorptionsspektren (siehe Abbildung 113 und Abbildung 114) die Peaks im Vergleich zum reinen Polymer nur relativ schwach. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch Dehnen des Films die Intensität der Absorption verringert wird, da



aufgrund der Dehnung zu vermuten ist, dass die Filmdicke verringert und die Durchlässigkeit der PDMS-Filme erhöht wird (siehe Abbildung 115 und Abbildung 116). Zur Untersuchung des Einflusses von polarisiertem Licht auf die optischen Eigenschaften des PDMS-Films wurden Transmissionsmessungen mit vertikal und horizontal polarisiertem Licht durchgeführt. Hierbei konnte allerdings kein nennenswerter Unterschied im Vergleich zur Verwendung von unpolarisiertem Licht gefunden werden (Vgl. Abbildung 115 und Abbildung 116).

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Materialien

Alle für die Reaktionen benötigten, kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Die Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln erfolgte – wenn nötig – entsprechend den Standardmethoden. Alle Reaktionen wurden, falls nicht anders beschrieben, unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Siloxane, außer das 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan, wurden von Momentive Performance Materials zur Verfügung gestellt.

### 4.2. Geräte

#### Präparative Kieselgel Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0,06–0,2 mm, 60 Å) der Firma Acros durchgeführt. Neben der „klassischen“ präparativen Säulenchromatographie wurde ein Isolera One Flash Purification System der Firma Biotage mit SNAP Ultra cartridges (Firma Biotage) und Grace Resolv Silica Cartridges (Firma Grace) verwendet.

#### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen wurden an einem Avance 400 bzw. Avance III 600 Spektrometer der Firma BRUKER durchgeführt. Als Referenz wurden deuterierte Lösungsmittel verwendet. Die jeweils verwendeten Messfrequenzen, Temperaturen und Lösungsmittel können den nachfolgenden Durchführungen entnommen werden. Für die Charakterisierung der gemessenen NMR-Spektren werden dabei folgende Abkürzungen verwendet: „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett und „m“ für Multiplett.

#### GC/MS-Spektrometrie

Zur Identifizierung der Massen wurden Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS) -Experimente an einem GC17AQP5050 oder einem 7890GC Gaschromatographen der Firma Shimadzu mit einem 5975C MS Detektor der Firma Agilent Technologies aufgenommen.

#### Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)

Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl. Atmospheric pressure chemical ionization, APCI) Messungen wurden an einem microTOF der Firma Bruker Daltronik aufgenommen.

**Gel-Permeations-Chromatographie**

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)-Messungen wurden mit Hilfe eines PSS/Agilent SECurity GPC Systems unter Verwendung einer Vorsäule (8x50 mm, Partikelgröße 5 µm) und zweier PSS SDV analytischen, linearen M Säulen (8x300 nm, Partikelgröße 5 µm) durchgeführt. Für die Messungen mit THF wurden ALS G1328A (DAD) und RID G1362A als Detektor verwendet. A VWD G1329A ALS (UV) und RID C1362A (RI) wurden bei den Messungen in Toluol und Chloroform verwendet.

**UV/Vis-Spektroskopie:**

Die Ultraviolett/Visible (UV/Vis) Absorptions-Messungen wurden an einem Jasco V-670 UV/Vis Spektrometer durchgeführt. Für die Charakterisierung werden die absoluten Maxima kursiv geschrieben und die Schultern in Klammern gesetzt.

**Fluoreszenz-Spektroskopie**

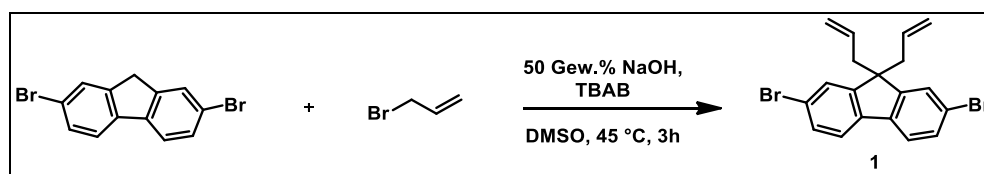
Die Fluoreszenz-Messungen wurden an einem Horiba FluoroMax4 durchgeführt. Für die Charakterisierung werden die absoluten Maxima kursiv geschrieben und die Schultern in Klammern gesetzt.

**Thermische Analyse**

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden an ein einem TGA/DSC1 STAR System von Mettler Toledo und dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) an einem DSC1 STAR System von Mettler Toledo aufgenommen. Als Heizrate wurden 10 K/min und als Trägergas wurde Argon verwendet.

### 4.3. Synthese der Monomere

#### 9,9'-Diallyl-2,7-dibromfluoren (**1**)



In einem 500 ml Zweihalskolben werden 2,7-Dibromfluoren (25 g, 77 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (TBAB, 7,46 g, 23,15 mmol) vorgelegt und in DMSO (150 ml) gelöst. Das Gemisch wird anschließend auf 45 °C erhitzt, ehe eine 50 Gew.% wässrige NaOH-Lösung (40 ml, 77 mmol) zugegeben und für 20 min gerührt wird. Danach wird dem Reaktionsgemisch Allylbromid (14,69 ml, 170 mmol) zugetropft und nach beendeter Zugabe weitere 3 h bei 45 °C gerührt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser (150 ml) abgebrochen. Die Reaktionslösung wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) gereinigt und anschließend aus Hexan umkristallisiert. Das Produkt wird in Form weißer, nadelförmiger Kristalle erhalten.

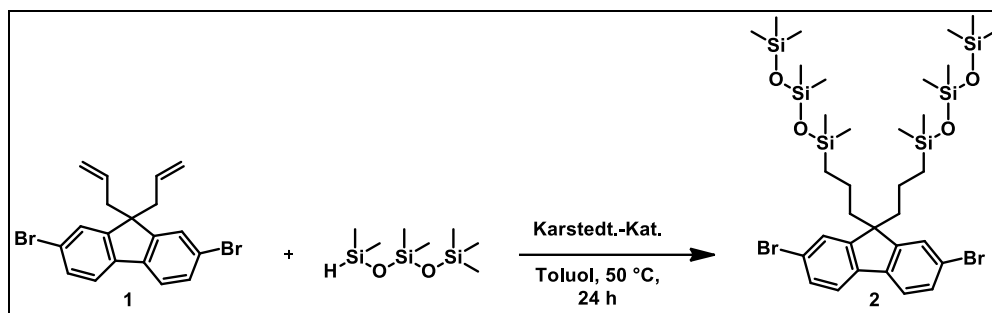
**Ausbeute:** 26,7 g (66,1 mmol); 86 %

#### Charakterisierung:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,58 – 7,40 (m, 6 Ar-H); 5,30 – 5,14 (m, 2H); 4,92 – 4,75 (m, 4H); 2,73 – 2,61 (d, *J* = 7,3 Hz, 4H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,2; 138,8; 132,6; 130,6; 127,0; 121,3; 118,6; 54,7; 43,2; 30,9.

**GC-MS:** *m/z* [M<sup>+</sup>] = 403,8.

**5,5'-((2,7-Dibromfluoren-9,9-diyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan) (2)**



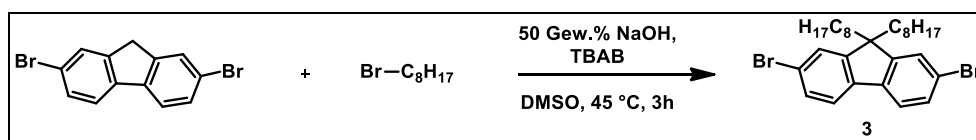
In einem 250 ml Zweihalskolben wird 9,9-Diallyl-2,7-dibromfluoren (**1**) (5 g, 12,37 mmol) in Toluol (100 ml) gelöst. Anschließend werden 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan (7,39 ml, 27,2 mmol) und der Karstedt-Katalysator (0,15 ml; 7,79  $\mu$ mol) nacheinander zugetropft und bei 50 °C über Nacht gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Chloroform, 0-50 % Chloroform) gereinigt. Das Produkt wird in Form einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 8 g (9,42 mmol), 76 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,46 (m, 6H, aromatische H); 1,96 (m, 4H); 0,67 (m, 4H); 0,34 (dd, 4H,  $J = 20,6$  Hz,  $J = 12,4$  Hz), 0,03 (m, 18H); -0,11 (m, 24H).  
 **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,7; 139,3; 130,4; 126,5; 121,7; 121,4; 56,3; 44,2; 18,8; 17,7; 2,2; 2,0; 1,4; 0,4. **APCI:**  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] = 848,15.

**2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9H-fluoren (3)**



In einem 250 ml Zweihalskolben werden 2,7-Dibromfluoren (10 g, 30,9 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (0,38 g, 1,67 mmol) vorgelegt und in DMSO (30 ml) gelöst. Das Gemisch wird anschließend auf 45 °C erhitzt, ehe eine 50 Gew.% wässrige NaOH-Lösung (10 ml, 30,9 mmol) zugegeben und für 20 min gerührt wird. Danach wird dem Reaktionsgemisch 1-Bromooctan (12,87 ml, 74 mmol) zugetropft und nach Zugabe weitere 3 h bei 45 °C gerührt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser (150 ml)

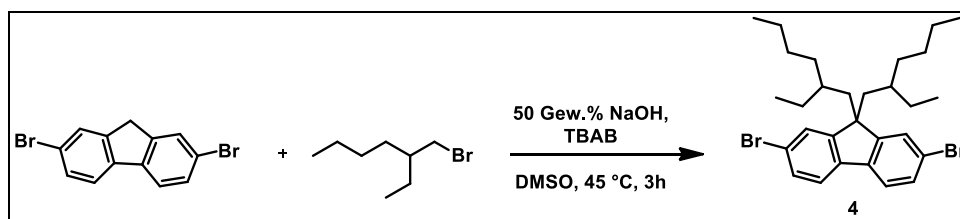
abgebrochen. Die Reaktionslösung wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird in Form weißer, nadelförmiger Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 11,2 g (20,42 mmol); 66 %.

### Charakterisierung:

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,53 – 7,43 (m, 6 aromatische H); 1,94 – 1,88 (m, 4H); 1,27 – 1,18 (m, 4H); 1,18 – 1,07 (m, 8H); 1,07 – 1,02 (m, 8H); 0,83 (t,  $J = 7,3$  Hz, 6H); 0,63 – 0,55 (m, 4H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,7; 139,2; 130,3; 126,4; 121,63; 121,3; 55,8; 40,3; 31,9; 30,0; 29,3; 23,8; 22,7; 14,2. **GC-MS:**  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] = 548,3.

### 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluoren (4)



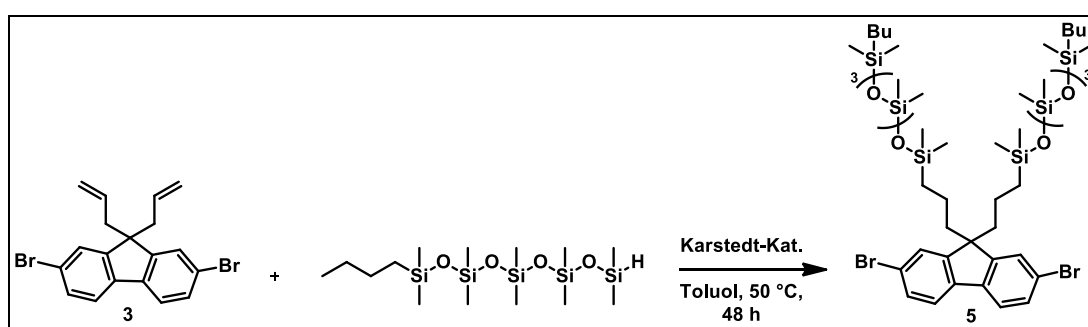
In einem 250 ml Zweihalskolben werden 2,7-Dibromfluoren (10 g, 30,9 mmol) und TBAB (0,38 g, 1,67 mmol) vorgelegt und in DMSO (30 ml) gelöst. Das Gemisch wird anschließend auf 45 °C erhitzt, ehe eine 50 Gew.% wässrige NaOH-Lösung (10 ml, 30,9 mmol) zugegeben und für 20 min gerührt wird. Danach wird dem Reaktionsgemisch 2-Ethylhexylbromid (12,87 ml, 74 mmol) zugetropft und nach beendeter Zugabe weitere 3 h bei 45 °C gerührt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser (150 ml) abgebrochen. Die Reaktionslösung wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird in Form weißer, nadelförmiger Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 12,7 g (23,15 mmol); 75 %

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,53 – 7,41 (m, 6 aromatische H); 1,99 – 1,88 (m, 4H); 1,63 (d,  $J = 6,8$  Hz, 2H); 1,26 – 1,18 (m, 4H); 0,98 – 0,76 (m, 8H); 0,83 (t,  $J = 7,3$  Hz, 12H); 0,63 – 0,55 (m, 4H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 150,0; 137,4; 129,4; 127,6; 126,7; 122,4; 55,6; 43,7; 38,2; 34,7; 29,9; 29,4; 23,4; 14,0; 11,6. **GC-MS**:  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] = 548,3.

**5,5'-((2,7-Dibromfluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan)**

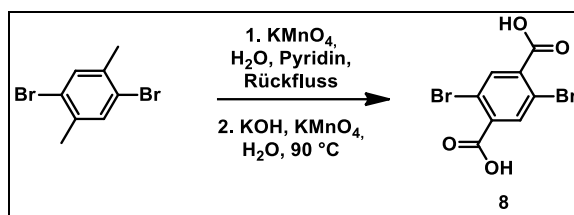


In einem 250 ml Zweihalskolben wird 9,9-Diallyl-2,7-dibrom-9H-fluoren (**3**) (5 g, 12,37 mmol) vorgelegt und in Toluol (100 ml) gelöst. Anschließend werden 1,1,1-Tributyl-3,3,5,5-tetramethyltrisiloxan (9,49 g, 27,2 mmol) und der Karstedt-Katalysator (0,15 ml, 7,79  $\mu\text{mol}$ ) nacheinander zugegeben und danach bei 50 °C über Nacht gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Chloroform, 0-50 % Chloroform) gereinigt. Das Produkt wird in Form einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 12,7 g, (11,53 mmol); 93 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,56 – 7,36 (m, 6 aromatische H); 1,98 (dd,  $J = 21,9$  Hz,  $J = 13,8$  Hz); 1,39 – 1,25 (m, 8H); 0,90 (m,  $J = 6,8$  Hz, 6H); 0,73 – 0,61 (m, 4H); 0,61 – 0,49 (m, 4H); 0,39 – 0,28 (m, 4H); 0,16 - -0,03 (m, H-Siloxan); -0,06 - -0,12 (m, H-Siloxan).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,4; 139,0; 130,2; 126,2; 121,5; 121,1; 56,1; 43,9; 26,3; 25,4; 18,5; 17,9; 17,4; 13,8; 0,9; 0,2. **APCI**:  $m/z$  [ $\text{M}-2\text{H}^+$ ] = 1230,31.

**2,5-Dibromterephthalsäure (8)**

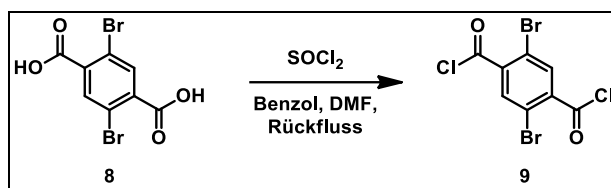
Zu einer Lösung von 2,5-Dibrom-*p*-xylol (40 g, 152 mmol) in Pyridin (445 ml) wird unter Rückfluss über eine Stunde eine Lösung von Kaliumpermanganat (108 g, 682 mmol) in Wasser (300 ml) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird so lange gerührt, bis die lila Färbung nicht mehr zu erkennen ist. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und anschließend mit Wasser und Ethylacetat gewaschen, bevor die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert wird. Danach wird die wässrige Phase mit Hilfe von 3 N Salzsäure auf pH = 1 gestellt und der entstandene Feststoff mit Ethylacetat extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und erneut ein weißer Feststoff erhalten, welcher im Anschluss in Wasser (100 ml) suspendiert wird, ehe Kaliumhydroxid (10,29 g, 183 mmol) zugefügt wird. Die erhaltene Reaktionslösung wird auf 90 °C erhitzt, ehe eine Lösung von KMnO<sub>4</sub> (33,5 g, 212 mmol) in Wasser (345 ml) zugefügt wird. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde gerührt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und Methanol zugegeben. Die Lösung wird im Anschluss so lange gerührt, bis die lila Färbung nicht mehr zu erkennen ist. Das Gemisch wird filtriert, das Filtrat mit 3 N HCl auf pH = 1 eingestellt, der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird in Form eines weißen Feststoffs erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

**Ausbeute:** 21,4 g, (66,1 mmol); 44 %.

**Charakterisierung:**

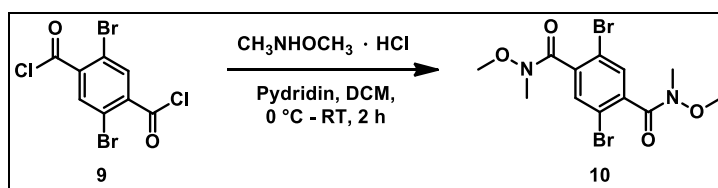
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ [ppm] = 13,91 (s, 2H); 8,01 (s, 2H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 165,5; 137,0; 134,9; 118,7. **APCI:** m/z [M<sup>+</sup>] = 323,9.



**2,5-Dibrom-1,4-benzoldicarbonsäurechlorid (9)**

In einem 50 ml Dreihalskolben wird 2,5-Dibromterephthalsäure (**8**) (7 g, 21,61 mmol) vorgelegt und in Benzol (15 ml) und DMF (0,1 ml) gelöst. Danach wird langsam Thionylchlorid (16,30 g, 137 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss unter Rückfluss solange gerührt, bis sich die Lösung komplett entfärbt hat. Nachdem das Gemisch abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert. Das Produkt wird in Form eines gelben Feststoffs erhalten und ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt.

**Ausbeute:** 7,41 g (20,53 mmol); 95 %.

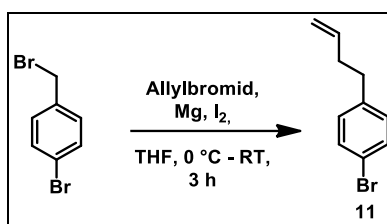
**2,5-Dibrom-*N,N*-dimethoxy-*N,N*-dimehyl-1,4-benzoldicarboxamid (10)**

In einem 100 ml Schlenkcolben wird 2,5-Dibrom-1,4-benzoldicarbonsäurechlorid (**9**) (4,51 g, 12,5 mmol) und *N*-Methoxy-*N*-methylaminhydrochlorid (2,93 g, 30 mmol) vorgelegt und in DCM (50 ml) gelöst. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und Pyridin (4,85 ml, 60 mmol) zugetropft. Die erhaltene Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1M wässriger HCl-Lösung und wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wird ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

**Ausbeute:** 4,84 g (11,80 mmol); 94 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,51 (s, 2 aromatische H); 3,90 (s, 1H); 3,50 (s, 5H); 3,39 (s, 5H); 3,14 (s, 1H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 131,4; 118,1; 61,6; 32,3. **GC-MS**:  $m/z$  ( $\text{M}^+ - 2\text{OMe}$ ) = 349,9.

***1-Brom-4-(3-buten-1-yl)benzol (11)***

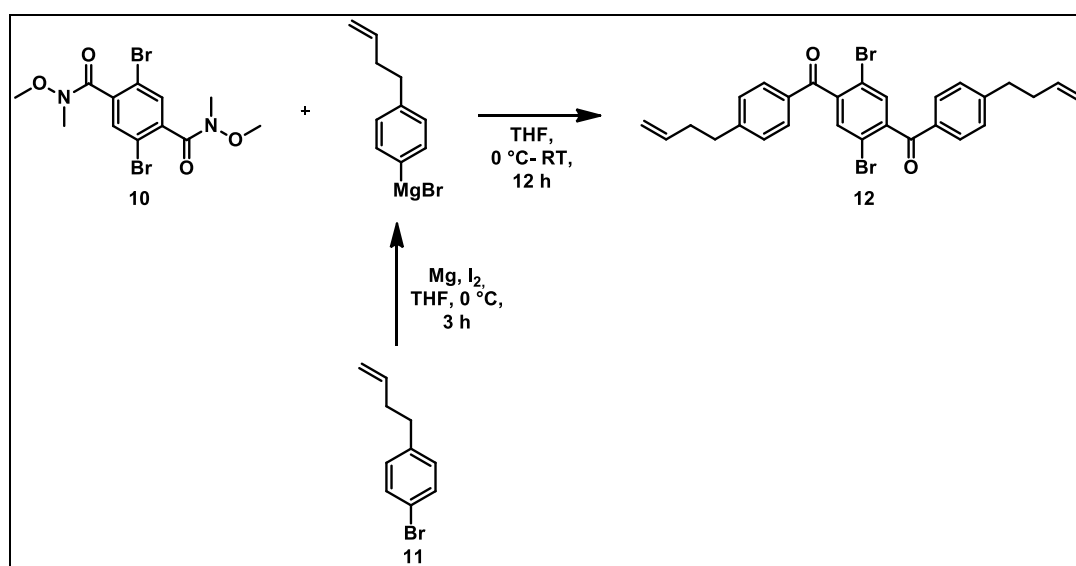
In einem 250 ml Dreihalskolben werden Magnesium (2,12 g, 87 mmol) und Iod (50 mg, 0,2 mmol) unter Argon vorlegt und mit THF (20 ml) versetzt. Anschließend wird eine Lösung von Allylbromid (3,38 ml, 39,1 mmol) in THF (50 ml) zugetropft. Nachdem die Reaktion begonnen hat (Farbwechsel von gelb zu grau) wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt.

In einem 100 ml Dreihalskolben wird 4-Brombenzylbromid (3,44 g, 13,77 mmol) vorgelegt und in THF (20 ml) gelöst. Anschließend wird die hergestellte Allylmagnesiumbromid-Lösung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird erneut für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, ehe die Reaktion durch Zugabe von gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung abgebrochen wird. Die erhaltene wässrige Phase wird mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 6,4 g (30,3 mmol); 76 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,48 – 7,40 (m, 2 aromatische H); 7,10 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2 aromatische H); 5,92 – 5,82 (m, 1H); 5,13 – 5,01 (m, 2H); 2,75 – 2,66 (m, 2H); 2,45 – 2,35 (m, 2H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 140,6; 137,5; 130,9; 130,1; 119,5; 115,2; 34,9; 34,5. **GC-MS**:  $m/z$  [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> = 210.

*(2,5-Dibrom-1,4-phenylen)bis((4-(but-3-en-1-yl)phenyl)methanon (12)*

In einem 100 ml Dreihalskolben werden Magnesium (1,27 g, 52,1 mmol) und Iod (20 mg, 0,08 mmol) vorgelegt und mit THF (20 ml) versetzt. Anschließend wird eine Lösung aus 1-Brom-4-(but-3-en-1-yl)benzol (**11**) (5 g, 23,69 mmol) in THF (40 ml) langsam zugetropft. Nachdem die Reaktion begonnen hat (Farbwechsel von gelb zu grau) wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt.

In einem 100 ml Zweihalskolben wird 2,5-Dibrom-*N,N*-dimethoxy-*N,N*-dimehtyl-1,4-benzoldicarboxamid (**10**) (3,28 g, 8,00 mmol) vorgelegt, in THF (15 ml) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird die frisch hergestellte Grignard-Lösung zugetropft und nach beendeter Zugabe bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt, die wässrige Phase mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, DCM/Hexan, 8:2) mit anschließender Umkristallisation aus Aceton. Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

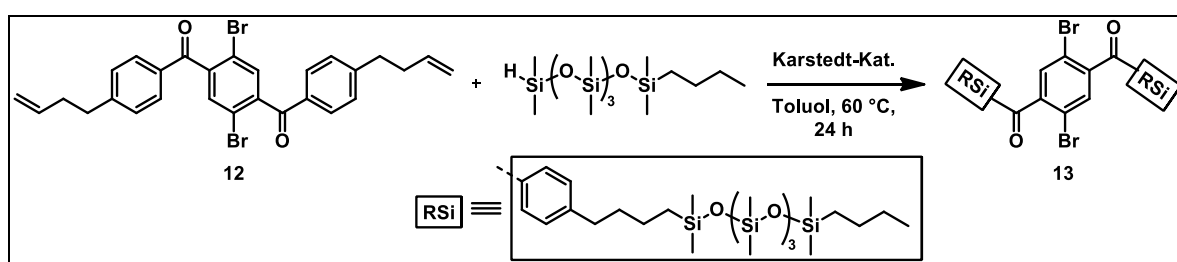
**Ausbeute:** 3,38 g (6,12 mmol); 76 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,81 – 7,72 (m, 4 aromatische H); 7,58 (s, 2 aromatische H); 7,33 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4 aromatische H); 5,91 – 5,77 (m, 2H); 5,12 – 4,96 (m, 4H); 2,86 – 2,76 (m, 4H); 2,48 – 2,37 (m, 4H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 193,3; 149,3; 143,3; 137,2; 133,1; 132,9; 130,5; 129,1; 118,4; 115,6; 35,5; 34,8.

**APCI:**  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 553,02$ .

**(2,5-Dibrom-1,4-phenylen)bis((4-(4-(9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan)butyl)phenyl)methanon (13)**



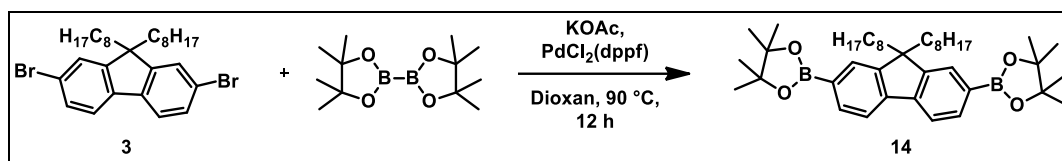
In einem 100 ml Zweihalskolben wird (2,5-Dibrom-1,4-phenylen)bis((4-(but-3-enyl)phenyl)methanon **12** (3 g, 5,43 mmol) vorgelegt und in Toluol (40 ml) gelöst. Anschließend werden 1-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan (4,93 g, 11,95 mmol) und der Karstedt-Katalysator (1,64  $\mu\text{l}$ , 3,42  $\mu\text{mol}$ ) zugetropft und für 12 h bei 60 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan:EE, 20:1). Das Produkt wird in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 4,1 g (2,98 mmol); 55 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,78 – 7,75 (m, 4 aromatische H); 7,58 (s, 2 aromatische H); 7,32 (d,  $J = 8,3$  Hz, 4 aromatische H); 2,75 – 2,67 (m, 4H); 1,74 – 1,64 (m, 4H); 1,47 – 1,37 (m, 4H); 1,35 – 1,24 (m, 8H); 0,88 (t,  $J = 7,0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,64 – 0,50 (m, 8H); 0,11 – 0,01 (m, 60H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 193,3; 150,5; 143,4; 132,9; 130,5; 128,9; 118,4; 35,9; 34,7; 26,3; 25,4; 23,0; 18,0; 13,8; 1,2; 1,1; 0,2.

**APCI:**  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1377,37$ .

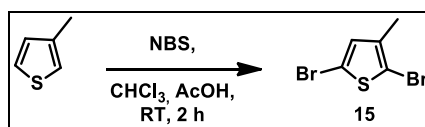
**2,2'-(9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (14)**

In einem 250 ml Zweihalskolben werden 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9H-fluoren (**3**) (7 g, 12,93 mmol), Bis(pinacolato)diboron (8,54 g, 33,6 mmol), Kaliumacetat (KOAc, 5,71 g, 58,2 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(dppf) (0,47 g, 0,65 mmol) in trockenem Dioxan (100 ml) gelöst und unter Rückfluss über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur werden Wasser und Chloroform hinzugefügt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat; 8:2) mit anschließender Umkristallisation aus Hexan. Das Produkt wird in Form eines beigen Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 7,27 g (11,31 mmol); 88 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,84 – 7,73 (m, 6 aromatische H); 2,05 – 2,00 (m, 4H); 1,41 (s, 24H); 1,25 – 1,18 (m, 4H); 1,17 – 1,11 (m, 4H); 1,10 – 1,06 (m, 8H); 1,06 – 1,00 (m, 8H); 0,83 (t, *J* = 7 Hz, 6H); 0,63 – 0,54 (m, 4H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,9; 133,6; 128,9; 119,3; 83,7; 55,2; 40,1; 31,8; 29,9; 29,1; 24,9; 23,6; 22,6; 14,0. **APCI:** *m/z* [M+H]<sup>+</sup> = 643,51.

**2,5-Dibrom-3-methyl-thiophen (15)**

In einem 250 ml Zweihalskolben wird 3-Methylthiophen (10 g, 102 mmol) vorgelegt und in Chloroform (80 ml) und Essigsäure (80 ml) gelöst. Anschließend wird NBS (39,9 g, 224 mmol) zugegeben und die Lösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck

entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) gereinigt. Das Produkt wird in Form eines gelblichen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 21,6 g (102 mmol); 83 %.

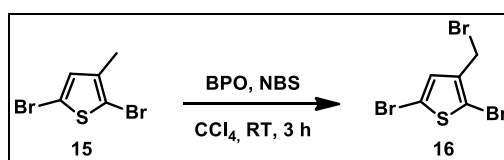
**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,76 (s, 1 aromatische H); 2,16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 137,9; 131,8; 110,1; 108,4; 29,7; 15,1.

**GC-MS:** m/z [M]<sup>+</sup> = 255,8

**2,5-Dibrom-3-(brommethyl)-thiophen (16)**



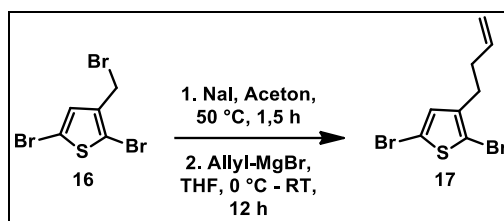
In einem 100 ml Zweihalskolben wird 2,5-Dibrom-3-methylthiophen (**15**) (5 g, 19,53 mmol) vorgelegt und in CCl<sub>4</sub> (30 ml) gelöst. Anschließend werden BPO (0,24 g, 0,98 mmol) und NBS (3,48 g, 19,53 mmol) zugegeben und danach für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines gelblichen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 3,73 g (11,14 mmol); 57 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,00 (s, 1 aromatische H); 4,36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 137,8; 130,9; 112,1; 111,8; 24,9.

**GC-MS:** m/z [M]<sup>+</sup> = 335,8.

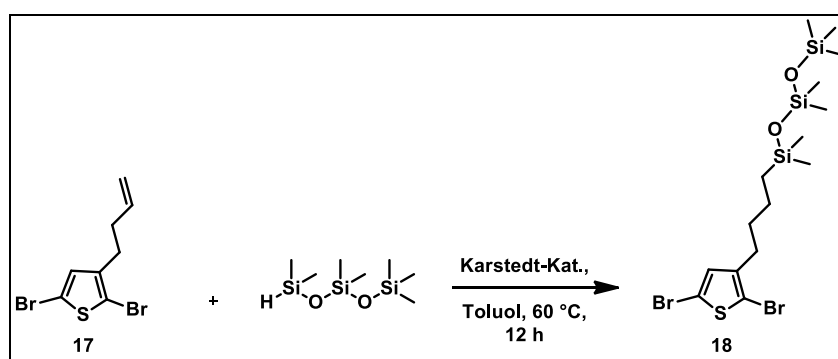
**2,5-Dibrom-3-(3-buten-1-yl)-thiophen (17)**

In einem 50 ml Zweihalskolben wird 2,5-Dibrom-3-(bromomethyl)thiophen (**16**) (1 g, 2,99 mmol) vorgelegt und in Aceton (6 ml) gelöst. Anschließend wird Natriumiodid (0,99 g, 5,97 mmol) zugegeben und die Lösung für 1,5 h unter Rückfluss gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird der Feststoff abfiltriert und das Filtrat eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wird in einem 100 ml Zweihalskolben vorgelegt und in THF (30 ml) gelöst. Anschließend wird auf 0 °C gekühlt, ehe Allylmagnesiumbromid in Diethylether (1M, 2,99 ml, 2,99 mmol) zugetropft wird. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt ehe es auf Eiswasser gegeben wird. Danach wird mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 0,36 g (1,22 mmol); 41 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,79 (s, 1 aromatische H); 5,83 (ddt, *J* = 16,9 Hz; *J* = 10,2 Hz; *J* = 6,6 Hz, 1H); 5,11 – 4,98 (m, 2H); 2,62 (dd, *J* = 8,5, *J* = 6,9, 2H); 2,35 – 2,26 (m, 2H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 141,9; 137,0; 130,9; 115,6; 110,4; 108,3; 33,4; 28,9. **GC-MS:** m/z [M]<sup>+</sup> = 295,9.

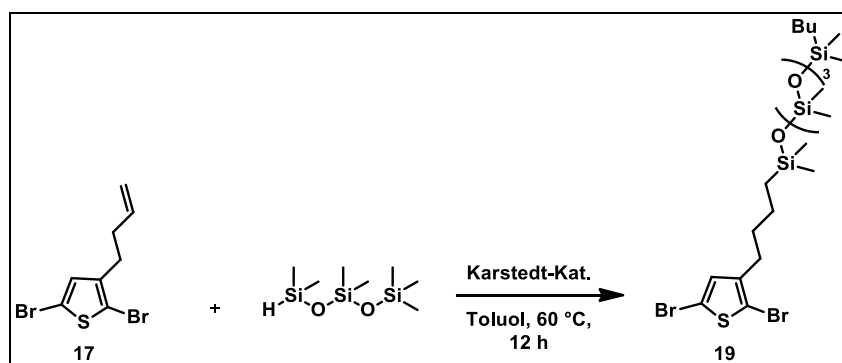
*1-[4-(2,5-Dibrom-3-thienyl)butyl]-1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan (18)*

In einem 50 ml Zweihalskolben wird 2,5-Dibrom-3-(but-3-en-1-yl)thiophen (**17**) (1,5 g, 5,07 mmol) vorgelegt und in Toluol (30 ml) gelöst. Anschließend werden 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan (1,13 g, 5,07 mmol) und der Karstedt-Katalysator (0,08 ml, 3,19  $\mu$ mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss bei 60 °C 24 h gerührt. Nachdem das Gemisch abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 2,36 g (4,55 mmol); 90 %.

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 6,77 (s, 1 aromatisches H); 2,56 – 2,45 (m, 2H); 1,62 – 1,52 (m, 2H); 1,43 – 1,23 (m, 5H); 0,92 – 0,84 (m, 4H); 0,62 – 0,51 (m, 4H); 0,11 – 0,02 (m, 30H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 142,9; 130,9; 110,3; 107,9; 33,2; 29,7; 29,2; 26,4; 25,5; 22,8; 17,9; 13,8; 1,2; 1,1; 0,2. APCI: m/z [M-H]<sup>+</sup> = 518,96.

*1-Butyl-9-[4-(2,5-dibrom-3-thienyl)butyl]-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan (19)*

In einem 50 ml Zweihalskolben wird 2,5-Dibrom-3-(but-3-en-1-yl)thiophen **17** (1,5 g, 5,07 mmol) vorgelegt und in Toluol (30 ml) gelöst. Anschließend werden



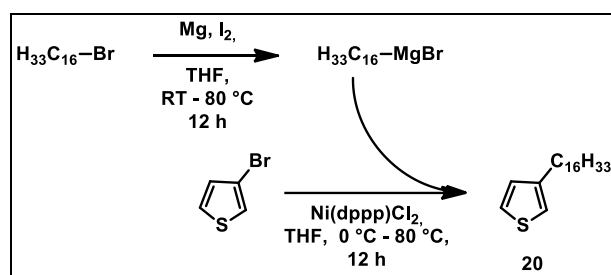
1-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan (2,09 g, 5,07 mmol) und der Karstedt-Katalysator (0,08 ml, 3,19  $\mu\text{mol}$ ) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss bei 60 °C 3 Tage gerührt. Nachdem das Gemisch abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form eines farblosen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 2,99 g (4,22 mmol); 83 %.

### Charakterisierung:

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 6,77 (s, 1 aromatisches H); 2,56 – 2,45 (m, 2H); 1,62 – 1,52 (m, 2H); 1,43 – 1,23 (m, 5H); 0,92 – 0,84 (m, 4H); 0,62 – 0,51 (m, 4H); 0,11 – 0,02 (m, 30H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 142,9; 130,9; 110,3; 107,9; 33,2; 29,7; 29,2; 26,3; 25,4; 22,8; 17,9; 13,8; 1,2; 1,1; 0,2. **APCI:**  $m/z$   $[\text{M}]^+ = 709,05$ .

### 3-Hexadecylthiophen (20)



In einem 250 ml Zweihalskolben werden Magnesium (1,74 g, 71,5 mmol) und eine katalytische Menge Iod vorgelegt und anschließend trockenes THF (20 ml) zugegeben, ehe eine Mischung aus 1-Bromhexadecan (20,25 ml, 66,24 mmol) in THF (130 ml) langsam zugetropft wird. Die erhaltene Lösung wird anschließend bei 70 °C über Nacht gerührt.

In einem zweiten 500 ml Zweihalskolben werden 3-Bromthiophen (5,03 ml, 53,7 mmol) und  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  (0,29 g, 0,55 mmol) vorgelegt, in THF (120 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wird das oben hergestellte Grignard-Reagenz mit Hilfe eines Tropftrichters langsam zugegeben. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und 1 M wässrige HCl zum Abbruch der Reaktion zugefügt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere

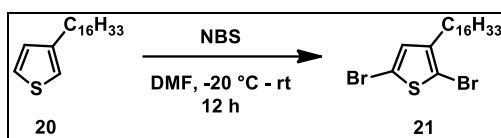
Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 14,24 g (46,2 mmol); 86 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,77 (s, 1 aromatisches H); 2,56 – 2,45 (m, 2H); 1,62 – 1,52 (m, 2H); 1,43 – 1,23 (m, 5H); 0,92 – 0,84 (m, 4H); 0,62 – 0,51 (m, 4H); 0,11 – 0,02 (m, 30H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 142,9; 130,9; 110,3; 107,9; 33,2; 29,7; 29,2; 26,4; 25,5; 22,8; 17,9; 13,8; 1,2; 1,1; 0,2. **GC-MS:** m/z [M] = 308,2.

**2,5-Dibrom-3-hexadecylthiophen (21)**

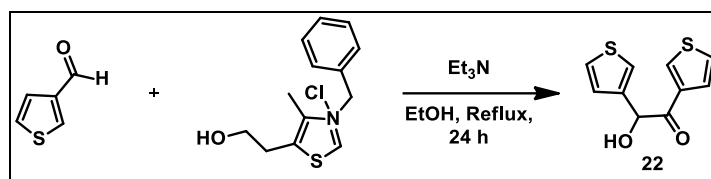


In einem 250 ml Zweihalskolben wird 3-Hexadecylthiophen **20** (10 g, 32,4 mmol) vorgelegt, in DMF (60 ml) gelöst und auf -20 °C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus *N*-Bromsuccinimid (12,69 g, 71,3 mmol) in DMF (45 ml) zugegeben und die Reaktion wird weitere 30 min bei -20 °C gerührt, ehe auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt wird. Danach wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form eines leicht gelben Öls erhalten.

**Ausbeute:** 13,45 g (28,8 mmol); 89 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,77 (s, 1 aromatisches H); 2,53 – 2,48 (m, 2H); 1,58 – 1,48 (m, 2H); 1,34 – 1,28 (m, 6H); 1,29 (s, 20H); 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,0; 130,9; 110,3; 107,9; 31,9; 29,6; 29,1; 22,7; 14,1. **GC-MS:** m/z = 466,07.

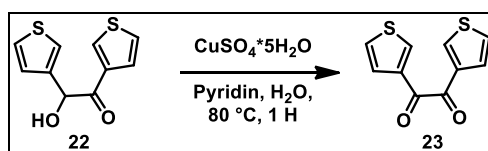
**2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon (22)**

In einem 500 ml Zweihalskolben werden Thiophen-3-carbaldehyd (80 g, 713 mmol), 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumchlorid (9,55 g, 35,4 mmol), Ethanol (220 ml) und Triethylamin (29,7 ml, 214,3 mmol) gegeben und für 2,5 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf Eiswasser gegossen, der entstandene Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt über Umkristallisation aus Ethanol. Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 54,4 g (243 mmol); 68 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,07 (dd, J = 2,9, 1,3 Hz, 1H); 7,51 (dd, J = 5,1, 1,3 Hz, 1H); 7,45 – 7,19 (m, 3H); 7,01 (dd, J = 4,9, 1,4 Hz, 1H); 5,84 (d, J = 5,9 Hz, 1H); 4,28 (d, J = 6,1 Hz, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 192,4; 139,9; 138,0; 134,2; 127,2; 127,0; 126,5; 126,2; 124,2; 72,4. **GC-MS:** m/z [M]<sup>+</sup> = 224.

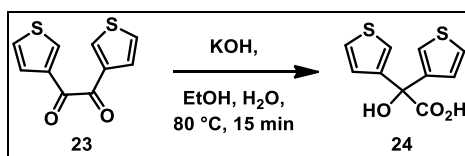
**1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (23)**

In einem 500 ml Dreihalskolben wird CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O (132 g, 530 mmol) in einem Gemisch aus Pyridin (216 ml) und Wasser (108 ml) gelöst und auf 60 °C erwärmt. Anschließend wird Ethanon **22** (54 g, 241 mmol) zugegeben und nach beendeter Zugabe 1 h bei 80 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird es auf 10 %ige wässrige HCl gegeben. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, in Diethylether gelöst, mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Isopropanol gereinigt. Das Produkt wird in Form gelber Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 49,3 g (222 mmol); 92 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,35 (dd,  $J = 2,9, 1,2$  Hz, 2H); 7,68 (dd,  $J = 5,1, 1,2$  Hz, 2H); 7,42 (dd,  $J = 5,1, 2,9$  Hz, 2H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 186,2; 137,9; 137,7; 127,7; 127,5. **GC-MS**:  $m/z$   $[\text{M}]^+ = 221,9$ .

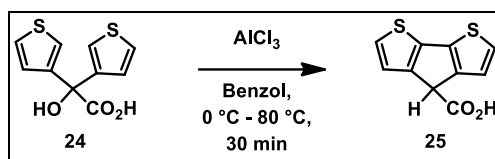
**2-Hydroxy-2,2-di(thiophen-3-yl)essigsäure (24)**

In einem 500 ml Dreihalskolben wird KOH (40,3 g, 719 mmol) in einem Gemisch aus Ethanol (120 ml) und Wasser (120 ml) gelöst. Anschließend wird Dion **23** (47 g, 211 mmol) zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt und für 15 min gerührt. Danach wird mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und die Lösung durch Zugabe von konz. HCl auf pH 1 eingestellt. Im Anschluss wird das Ethanol entfernt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird aufgefangen und mit 10 %iger wässriger HCl versetzt, wobei das Produkt ausfällt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und in Diethylether aufgenommen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird in Form eines beigen Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 34,4 g (143 mmol); 68 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, MeOD, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,39 – 7,37 (m, 2H); 7,17 (dd,  $J = 4,7, 1,7$  Hz, 2H); 4,88 (s, 2H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 175,9; 145,4; 128,2; 126,2; 123,2; 77,9. **GC-MS**:  $m/z$   $[\text{M-OH}]^+ = 224,0$ .

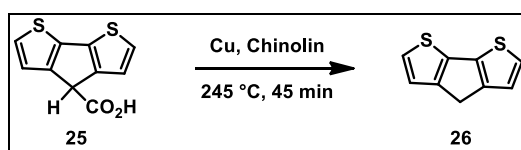
**4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure (25)**

In einem 1000 ml Dreihalskolben wird Säure **24** (34,4 g, 127 mmol) vorgelegt und in Benzol (400 ml) gelöst. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt und frisch gemörseretes AlCl<sub>3</sub> (59,2 g, 444 mmol) zugegeben. Anschließend wird das Gemisch langsam erhitzt und für 30 min am Sieden gehalten. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit Wasser und 4 N HCl versetzt, mit Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel entfernt. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt aus Diisopropylether umkristallisiert. Das Produkt wird in Form eines schwach violetten Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 19,8 g (89 mmol); 62 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 300 K): δ [ppm] = 11,24 (s, 1H); 7,40 (d, J = 4,9 Hz, 2H); 7,28 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 4,78 (s, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 300 K): δ [ppm] = 170,6; 149,7; 139,7; 126,9; 125,3; 50,5. **GC-MS:** m/z [M-COOH]<sup>+</sup> = 178,0.

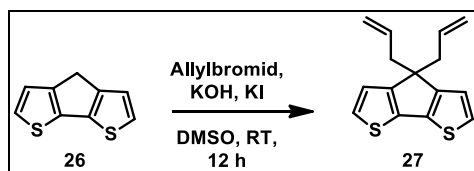
**4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (CPDT) (26)**

In einem 250 ml Dreihalskolben werden Carbonsäure **25** (19,8 g, 89 mmol) und Cu-Pulver (4,25 g, 66,8 mmol) vorgelegt, in frisch destilliertem Chinolin (125 ml) gelöst und für 45 min bei 245 °C gerührt. Danach wird die Suspension auf ein Gemisch aus Eis und konz. HCl gegossen, mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen mit 10 %iger wässriger HCl und gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form beiger Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 11,15 g (62,5 mmol); 70 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,18 (d,  $J = 4,9$  Hz, 2 aromatische H); 7,09 (d,  $J = 4,9$  Hz, 2 aromatische H); 3,53 (s, 2H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 149,7; 138,7; 124,4; 122,9; 31,8. **GC-MS:**  $m/z$   $[\text{M}]^+ = 178,0$ .

**4,4-Diallyl-4H-cyclopenta[1,2-b;5,4-b']dithiophen (27)**

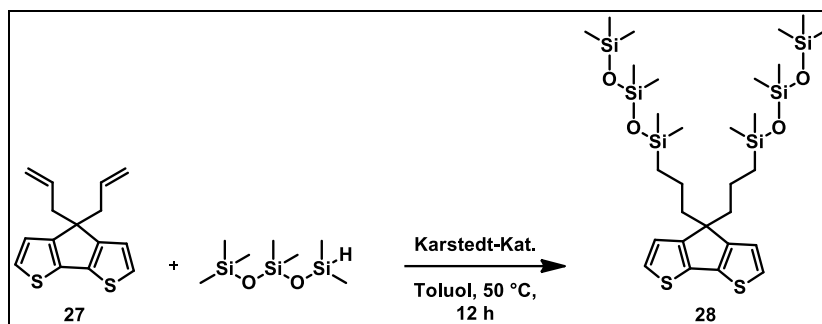
In einem 250 ml Zweihalskolben werden CPDT **26** (10 g, 56,1 mmol), KOH (12,59 g, 224 mmol), und KI (0,372 g, 2,24 mmol) unter Argon vorgelegt und in DMSO (150 ml) gelöst. Anschließend wird Allylbromid (10,25 ml, 118 mmol) zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, auf gesättigte, wässrige NaCl-Lösung gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines rötlichen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 11,95 g (46,2 mmol); 82 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,16 (d,  $J = 4,9$  Hz, 2 aromatische H); 7,00 (d,  $J = 4,9$  Hz, 2 aromatische H); 5,55 (ddt,  $J = 17,3; 10,1; 7,2$  Hz, 2H); 5,02 – 4,91 (m, 4H); 2,59 (d, 4H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 156,8; 136,7; 133,9; 124,5; 121,9; 117,7; 53,4; 52,0; 40,9. **GC-MS:**  $m/z$   $[\text{M}]^+ = 258,0$ .

**5,5'-((4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan) (28)**



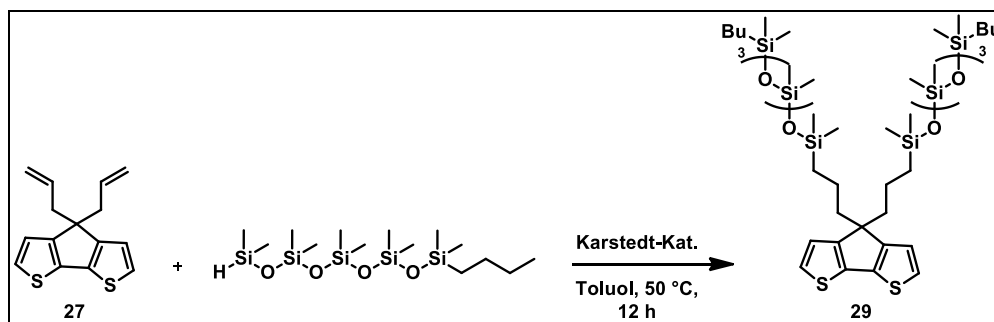
In einem 250 ml Zweihalskolben werden Diallyl **27** (3 g, 11,61 mmol) und 1,1,1,3,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan (6,93 ml, 25,5 mmol) vorgelegt und in Toluol (94 ml) gelöst. Anschließend wird der Karstedt-Katalysator (0,17 ml, 7,31  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben und für 12 h bei 50 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Chloroform (0-50 %)) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines grünlichen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 6,36 g (9,01 mmol); 78 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,13 (d,  $J = 4,9$  Hz, 2 aromatische H); 6,92 (d,  $J = 4,9$  Hz, 2 aromatische H); 1,86 (dd,  $J = 10,0; 6,5$  Hz, 4H); ,1,11 – 0,94 (m, 4H); 0,45 – 0,31 (m, 4H); 0,08 – 0,04 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ); -0,02 - -0,08 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 157,9; 136,4; 124,4; 121,6; 53,6; 41,5; 18,6; 18,3; 1,8; 1,2; 0,2. **APCI:**  $m/z$  [ $\text{M}$ ] $^+$  = 703,24.

**5,5'-((4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (29)**



In einem 250 ml Zweihalskolben werden Diallyl **27** (5 g, 19,35 mmol) und 1-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan (17,58 g, 42,6 mmol) vorgelegt und in Toluol (156 ml) gelöst. Anschließend wird der Karstedt-Katalysator (0,29 ml, 0,01 mmol) zugegeben und für 12 h bei 50 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Chloroform (0-50 %)) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines grünlichen Öls erhalten.

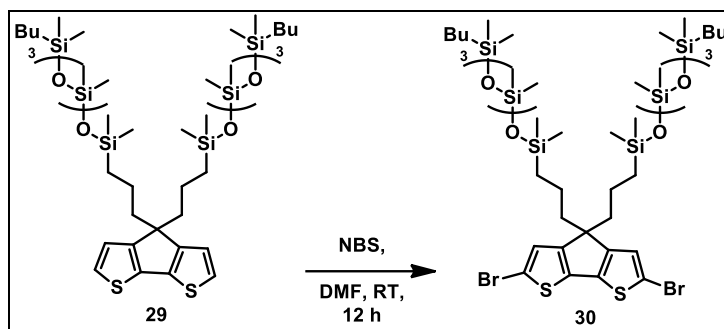
**Ausbeute:** 16,84 g (15,53 mmol); 80 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,13 (d, *J* = 4,9 Hz, 2 aromatische H); 6,92 (d, *J* = 4,9 Hz, 2 aromatische H); 1,90 – 1,83 (m, 4H, 6, 6'); 1,38 – 1,26 (m, 6H); 1,07 – 0,98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,90 (t, *J* = 6,9 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>); 0,59 – 0,51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,43 – 0,37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,12 – 0,00 (m, 42H, CH<sub>3</sub>); 0,00 - -0,12 (m, 18H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 157,9; 136,5; 124,5; 121,6; 53,6; 41,6; 26,4; 25,5; 18,6; 18,3; 17,9; 17,8; 13,8; 1,1; 0,2. **APCI:** *m/z* [M]<sup>+</sup> = 1084,32.



**9,9'-((2,6-Dibrom-4H-cyclopenta[1,2-b;5,4-b']dithiophen-4,4-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (30)**



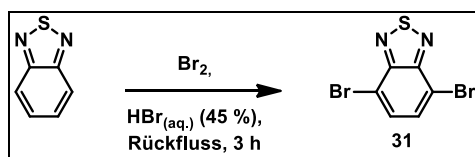
In einem 100 ml Zweihalskolben wird das siloxanhaltige CPDT **29** (2 g, 1,84 mmol) vorgelegt und in DMF (30 ml) gelöst. Anschließend wird eine Lösung aus NBS (0,75 g, 4,24 mmol) in DMF (3 ml) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Danach wird die Lösung mit Diethylether extrahiert, mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form eines gelblichen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 1,5 g (1,21 mmol); 66 %.

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 6,94 (d,  $J$  = 1,8 Hz, 2 aromatische H); 1,91 – 1,73 (m, 4H); 1,41 – 1,25 (m, 6H); 1,06 – 0,95 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 0,91 (td,  $J$  = 6,9 Hz, 3,7 Hz, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 0,61 – 0,52 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 0,44 – 0,354 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 0,27 – -0,17 (m, 60H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 155,7; 136,3; 124,5; 111,2; 55,4; 41,4; 26,4; 25,5; 18,6; 18,2; 17,9; 13,8; 1,1; 0,2. **APCI:**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  = 1242,06.

**4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (31)**



In einem 1 l Zweihalskolben wird Benzo[c][1,2,5]thiadiazol (27 g, 198 mmol) vorgelegt und in 45 %iger, wässriger HBr-Lösung (500 ml) gelöst. Anschließend wird unter Kühlung Brom (95 g, 593 mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 3 h unter Rückfluss gerührt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, die Lösung auf Eis

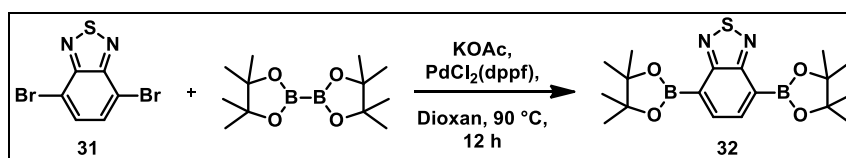
gegeben und das überschüssige Brom mit gesättigter Thiosulfat-Lösung entfernt. Das entstandene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol. Das Produkt wird in Form gelblicher Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 45,1 g (154 mmol); 78 %.

#### Charakterisierung:

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,73 (s, 2H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,9; 132,4; 113,9. **GC-MS:** m/z [M] = 294,0.

#### 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (32)

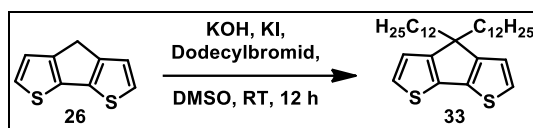


In einem 250 ml Zweihalskolben werden **31** (2,5 g, 8,50 mmol), Bis(pinacolato)diboron (4,75 g, 18,71 mmol), Kaliumacetat (5,01 g, 51 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(dppf) vorgelegt, in Dioxan (50 ml) gelöst und über Nacht bei 90 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Wasser und DCM versetzt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Den vereinigten organischen Phasen wird unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entzogen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan:EtOAc, 8:2). Das Produkt wird in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 1,12 g (2,89 mmol); 34 %.

#### Charakterisierung:

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,10 (d, 2 aromatische H); 1,44 (s, 24H, CH<sub>3</sub>).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 137,9; 84,6; 25,2. **GC-MS:** m/z [M] = 388,1.

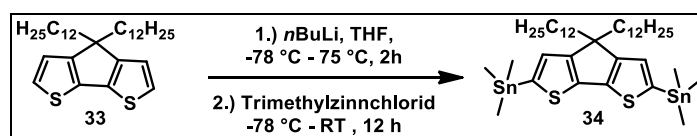
**4,4-Didodecyl-4H-cyclopenta[1,2-b;5,4-b']dithiophen (33)**

In einem 250 ml Zweihalskolben werden CPDT **26** (2 g, 11,22 mmol), Kaliumhydroxid (2,52 g, 44,9 mmol) und Kaliumiodid (74 mg, 0,04 mmol) vorgelegt und in DMSO (60 ml) gelöst. Anschließend wird Dodecylbromid (5,61 g, 22,49 mmol) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, gesättigte wässrige NaCl-Lösung zugegeben und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan). Das Produkt wird in Form eines gelblichen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 2,89 g (5,61 mmol); 50 %.

**Charakterisierung:**

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta$  [ppm] = 7.14 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2 aromatische H); 6.93 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2 aromatische H); 1.95-1.74 (m, 4H); 1.43 (dt,  $J = 14.7, 7.2$  Hz, 4H); 1.38-1.02 (m, 32H); 0.98-0.92 (m, 4H); 0.90-0.87 (m, 6H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 158,8; 137,0; 124,8; 122,0; 53,3; 37,7; 32,8; 31,8; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 28,7; 28,0; 24,4; 22,5; 13,9. **GC-MS:**  $m/z$   $[\text{M}]^+ = 515,4$ .

**(4,4-Didodecyl-4H-cyclopenta[1,2-b;5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) (34)**

In einem 100 ml Zweihalskolben wird **33** (2,91 g, 5,41 mmol) vorgelegt, in trockenem THF (25 ml) gelöst und auf  $-78$  °C gekühlt. Anschließend wird über 20 min *n*-Butyllithium (7,7 ml, 21,65 mmol, 2,8 M) zugegeben und die erhaltene Lösung für weitere 60 min bei  $-78$  °C gerührt und danach zusätzlich 45 min bei  $75$  °C. Im Anschluss wird Trimethylzinnchlorid in Hexan (21,7 ml, 21,65 mmol, 1 M) auf einmal zugespritzt und für 45 min unter Rückfluss und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben, mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt

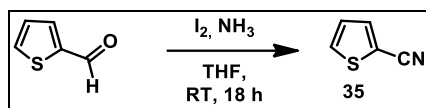
säulenchromatographisch (Alox 10 % H<sub>2</sub>O, Hexan). Das Produkt wird in Form eines gelblichen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 2,89 g (5,61 mmol); 50 %.

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K) δ [ppm] = 6,93-6,84 (m, 2 aromatische H); 1,95-1,74 (m, 4H); 1,75-1,67 (m, 4H); 1,27-1,09 (m, 32H); 1,00-0,97 (m, 4H); 0,81 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H); 0,31 (s, 18H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K) δ [ppm] = 160,9; 142,2; 137,2; 129,9; 52,4; 37,6; 32,2; 30,3; 30,0; 30,0; 29,9; 29,7; 24,9; 23,0; 14,5; -7,6.

**Thiophen-2-carbonitril (35)**

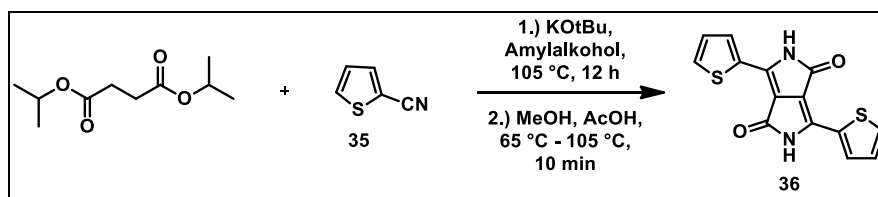


In einem 1 l Dreihalskolben wird Thiophen-2-carbaldehyd (10 g, 89 mmol) in THF (170 ml) vorgelegt und mit einer 33 %igen wässrigen Ammoniaklösung (830 ml) versetzt. Anschließend wird Iod (45,3 g, 178 mmol) zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung mit einer gesättigten Thiosulfat-Lösung versetzt, mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines gelblichen Öls erhalten.

**Ausbeute:** 7,4 g (67,8 mmol); 76 %.

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,62 (ddd, *J* = 6,2 Hz, 4,4 Hz, 1,2 Hz, 2H); 7,13 (dd, *J* = 5,1 Hz, 3,8 Hz, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 137,3; 132,5; 127,6; 114,1; 109,8.

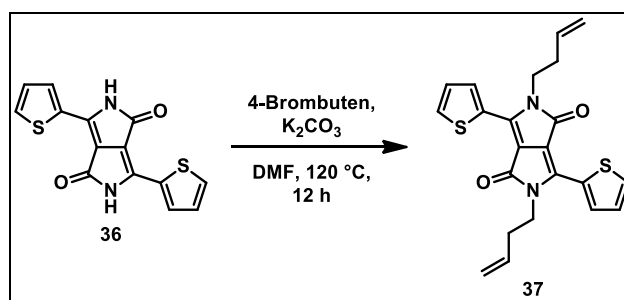
**3,6-Dithien-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (36)**

In einem 100 ml Dreihalskolben wird KO<sup>t</sup>Bu (6,17 g, 55,00 mol) vorgelegt. Anschließend wird eine Lösung aus Thiophen-2-carbonitril **35** (5 g, 45,8 mmol) in Amylalkohol (40 ml) auf einmal in den Kolben gegeben. Dann wird auf 105 °C erwärmt und eine Mischung von Diisopropylsuccinat (4,63 g, 22,90 mmol) in Amylalkohol (18 ml) langsam zutropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Danach wird auf 65 °C abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit Methanol und Essigsäure versetzt. Anschließend wird erneut auf 105 °C erhitzt und für 10 min gerührt. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen. Das Produkt wird in Form eines roten Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 4,1 g (13,65 mmol); 60 %.

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ [ppm] = 11,23 (s, 2H); 8,22 (dd, *J* = 3,8 Hz, 1,1 Hz, 2H); 7,97 (dd, *J* = 4,9 Hz, 1,1 Hz, 2H); 7,31 (dd, *J* = 4,9 Hz, 3,8 Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS, 300 K): δ [ppm] = aufgrund zu geringer Intensität sind keine Signale zu erkennen.

**3,6-Dithien-2-yl-2,5-di(but-3-en-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (37)**

In einem 250 ml Dreihalskolben wird 3,6-Dithien-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion **36** (3 g, 9,99 mmol) und Kaliumcarbonat (3,04 g, 21,97 mmol) vorgelegt und in DMF (90 ml) gelöst. Anschließend wird 4-Brombuten (2,23 ml, 21,97 mmol) zutropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf 120 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel destillativ

entfernt. Im Anschluss wird der Rückstand mit DCM versetzt, mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mehrfach mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird in Form eines dunkellilaenen Feststoffs erhalten.

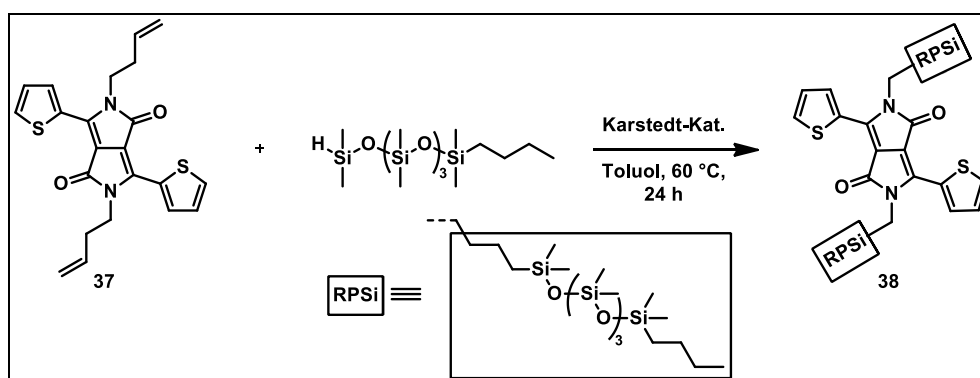
**Ausbeute:** 1,98 g (4,85 mmol); 49 %.

### Charakterisierung:

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,90 (dd, *J* = 3,9 Hz, 1,1 Hz, 2H); 7,65 (dd, *J* = 5,0 Hz, 1,1 Hz, 2H); 7,29 (dd, *J* = 5,0 Hz, 3,9 Hz, 2H); 5,86 (ddt, *J* = 17,1 Hz, 10,2 Hz, 6,8 Hz, 2H); 5,18 – 5,07 (m, 4H); 4,19 – 4,14 (m, 4H); 2,52 (dt, *J* = 11,2 Hz, 6,9 Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 161,3; 135,2; 134,1; 130,7; 128,7; 117,6; 41,4; 34,0. **APCI:** *m/z* [M]<sup>+</sup> = 409,11.

### 3,6-Dithien-2-yl-2,5-bis[4-(9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxanyl)butyl]pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (38)



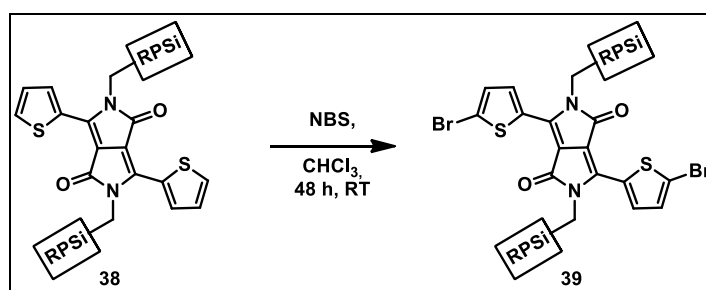
In einem 100 ml Zweihalskolben wird Diallyl **37** (1 g, 2,45 mmol) vorgelegt und in Toluol (40 ml) gelöst. Anschließend werden 1-Butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan (2,22 g; 5,39 mmol) und Karstedt-Katalysator (0,04 ml, 1,54 μmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss auf 60 °C erwärmt und 24 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan:Chloroform, 0 – 50 % Chloroform) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines violetten Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 2,35 g (1,90 mmol); 78 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,92 (dd,  $J = 3,9$  Hz, 1,1 Hz, 2H); 7,62 (dd,  $J = 5,0$  Hz, 1,1 Hz, 2H); 7,28 (dd,  $J = 5,0$  Hz, 3,9 Hz, 2H); 4,10 – 4,03 (m, 4H); 1,78 (dt,  $J = 15,5$  Hz, 7,7 Hz, 4H); 1,46 (ddd,  $J = 12,0$  Hz, 9,7 Hz, 5,1 Hz, 4H); 1,35 – 1,24 (m, 8H); 0,91 – 0,83 (m, 6H); 0,64 – 0,58 (m, 4H); 0,58 – 0,48 (m, 4H); 0,11 – -0,01 (m, 60H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 161,3; 140,0; 135,2; 130,5; 129,8; 128,6; 107,7; 41,9; 33,4; 26,3; 25,4; 20,7; 17,9; 13,8; 1,1; 0,17. **APCI:**  $m/z$   $[\text{M}]^+ = 1234,46$ .

**3,6-Di(2-bromothien-5-yl)-2,5-bis[4-(9-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxanyl)butyl]pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (39)**



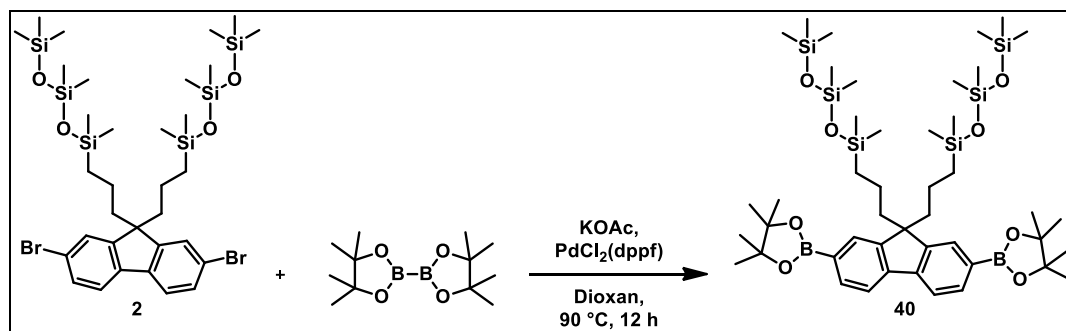
In einem 100 ml Zweihalskolben wird das siloxanhaltige DPP **38** (1,52 g, 1,62 mmol) vorgelegt und in Chloroform (40 ml) gelöst. Anschließend wird unter Lichtausschluss NBS (0,63 g, 3,65 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben und mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan:Chloroform; 0 – 50 % Chloroform) aufgereinigt. Das Produkt wird als lila farbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1,52 g (1,09 mmol); 67 %.

**Charakterisierung:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,67 (d,  $J = 4,1$  Hz, 2H); 7,24 (d,  $J = 4,2$  Hz, 2H); 4,01 – 3,95 (m, 4H); 1,74 (dt,  $J = 15,4$  Hz, 7,7 Hz, 4H); 1,50 – 1,41 (m, 4H); 1,34 – 1,27 (m, 8H); 0,91 – 0,84 (m, 6H); 0,64 – 0,58 (m, 4H); 0,58 – 0,50 (m, 4H); 0,12 – -0,01 (m, 60H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 33,2; 26,3; 25,5; 20,3; 17,9; 13,8; 1,1; 0,18. Aufgrund zu geringer Intensität keine aromatischen Signale zu erkennen. **APCI:**  $m/z$   $[\text{M}]^+ = 1393,27$ .

**5,5'-((2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2yl)-9H-fluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxan) (40)**



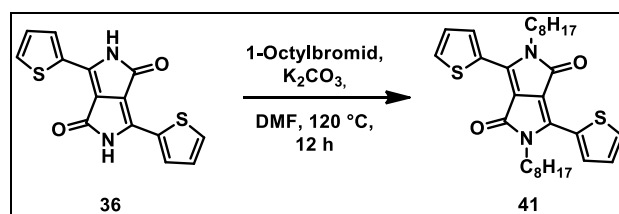
In einem 250 ml Zweihalskolben werden **2** (10 g, 11,78 mmol), Bis(pinacolato)diboron (7,78 g, 30,6 mmol), Kaliumacetat (5,20 g, 53 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(dppf) (0,43 g, 0,58 mmol) vorgelegt und in Dioxan (70 ml) gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 12 h bei 90 °C gerührt. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt ist, wird diese mit Wasser und Chloroform versetzt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan:EE, 8:2) und durch Umkristallisation aus Hexan. Das Produkt wird in Form eines leicht grauen Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 5,4 g, (5,72 mmol); 49 %.

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,84 – 7,67 (m, 6 aromatische H); 2,11 – 1,99 (m, 4H); 1,40 (s, 24H); 0,71 – 0,65 (m 4H); 0,34 – 0,30 (m, 4H); 0,05 – 0,02 (m, 18H); -0,10 - -0,14 (m, 24H). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 150,3; 143,8; 133,6; 129,1; 119,4; 55,4; 43,8; 24,9; 18,5; 17,4; 1,8; 1,1; 0,1. APCI: [M]<sup>+</sup> = 942,48.

**2,5-Dihydro-2,5-dioctyl-3,6-di-2-thienyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (41)**



In einem 250 ml Dreihalskolben werden DPP **36** (3 g, 9,99 mmol) und Kaliumcarbonat (3,04 g, 21,97 mmol) vorgelegt und in DMF (90 ml) gelöst. Anschließend wird



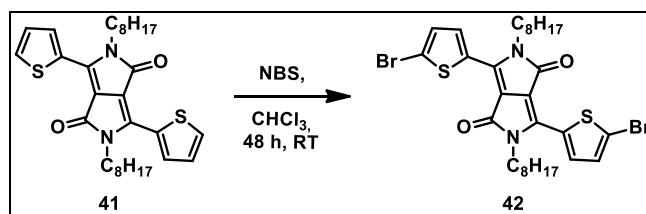
1-Octylbromid (4,24 ml, 21,97 mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe das Reaktionsgemisch auf 120 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Im Anschluss wird mit DCM versetzt, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mehrfach mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird in Form eines dunkelvioletten Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 3,67 g (6,99 mmol); 70 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,92 (dd, *J* = 3,9, 1,1 Hz, 2H); 7,63 (dd, *J* = 5,0, 1,1 Hz, 2H); 7,28 (dd, *J* = 5,0, 3,9 Hz, 2H); 4,10 – 4,02 (m, 4H); 1,78 – 1,71 (m, 4H); 1,45 – 1,38 (m, 4H); 1,37 – 1,22 (m, 16H); 0,87 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 161,4; 135,2; 130,6; 128,6; 42,2; 31,8; 29,9; 29,2; 26,9; 22,6; 14,0. **APCI:** [M]<sup>+</sup> = 525,26.

**3,6-Bis(5-brom-2-thienyl)-2,5-dihydro-2,5-dioctyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (42)**

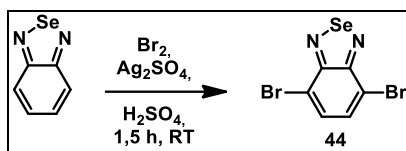


In einem 100 ml Zweihalskolben wird 2,5-Dihydro-2,5-dioctyl-3,6-di-2-thienyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dion **41** (2,5 g, 4,78 mmol) vorgelegt und in Chloroform (100 ml) gelöst. Anschließend wird unter Lichtausschluss NBS (1,86 g, 10,48 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben und mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan:Chloroform; 0 – 50 % Chloroform) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines violetten Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** 0,79 g (1,17 mmol); 24 %.

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,66 (s, 2H); 7,25 (s, 2H); 3,99 (s, 4H); 1,72 (s, 4H); 1,53 (s, 4H); 1,45 – 1,38 (m, 4H); 1,38 – 1,18 (m, 12H); 0,93 – 0,79 (m, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 31,9; 29,2; 26,4; 22,8; 13,9. Aufgrund zu geringer Intensität keine aromatischen Signale zu erkennen. **APCI**:  $[\text{M}]^+ = 683,07$ .

**4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (44)**

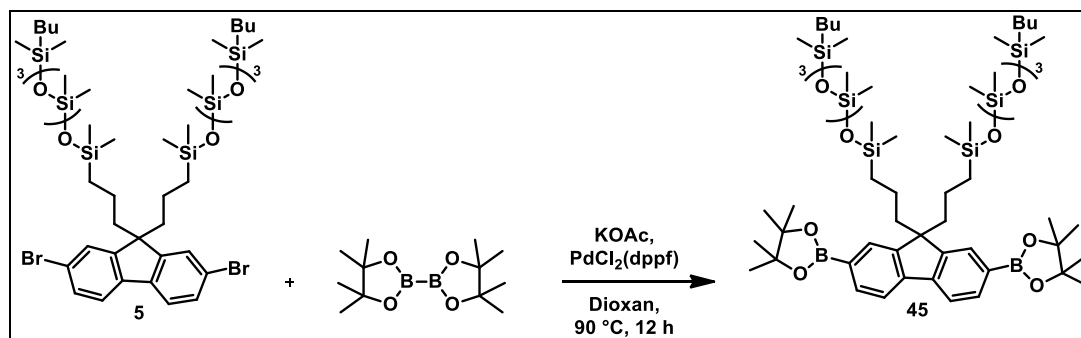
In einem 250 ml Zweihalskolben werden Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (15 g, 82 mmol) und Silbersulfat (25,5 g, 82 mmol) in konz. Schwefelsäure (170 ml) vorgelegt und Brom (8,39 ml, 164 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt, ehe es auf Eiswasser gegeben wird. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethylacetat. Das Produkt wird in Form dunkelgelber Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 0,79 g (1,17 mmol); 24 %.

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,59 (s, 2 aromatische H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 146,7; 136,2; 108,3. **APCI**:  $[\text{M}]^+ = 342,78$ .

**5,5'-((2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (45)**



In einem 100 ml Zweihalskolben werden 5,5'-((2,7-Dibromfluoren-9,9-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1-butyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethylpentasiloxan) (**5**) (5 g, 4,07 mmol), Bis(pinacolato)diboron (2,68 g, 10,57 mmol), Kaliumacetat (1,79 g, 18,29 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(dppf) (0,15 g, 0,20 mmol) vorgelegt und in trockenem Dioxan (25 ml) gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 90 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt ist, wird diese mit Wasser und Chloroform versetzt, die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan:Etyhlacetat, 8:2). Das Produkt wird als gelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 4,07 g (3,07 mmol); 76 %.

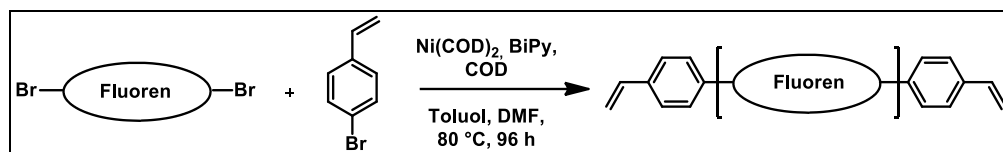
**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,84 – 7,63 (m, 6 aromatische H); 2,06 – 1,99 (m, 4H); 1,37 (s, 24H); 1,35 – 1,25 (m, 8H); 0,91 – 0,84 (m, 6H); 0,70 – 0,60 (m, 4H); 0,56 – 0,49 (m, 4H); 0,35 – 0,25 (m, 4H); 0,12 – -0,06 (m, 40H); -0,09 - -0,19 (m, 20H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 150,3; 143,8; 133,6; 129,0; 119,4; 83,6; 55,4; 43,7; 26,3; 25,4; 24,9; 18,5; 17,9; 17,4; 13,8; 1,1; 0,1. **APCI:** [M]<sup>+</sup> = 1324,67.

## 4.4. Synthese der Polymere

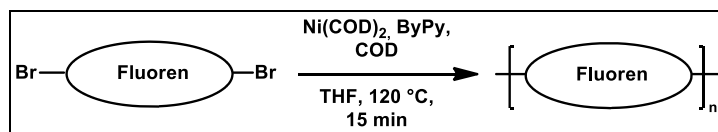
### 4.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### AAV 1a: Synthese der Homopolymere mit Styryl-Endcapper nach Yamamoto



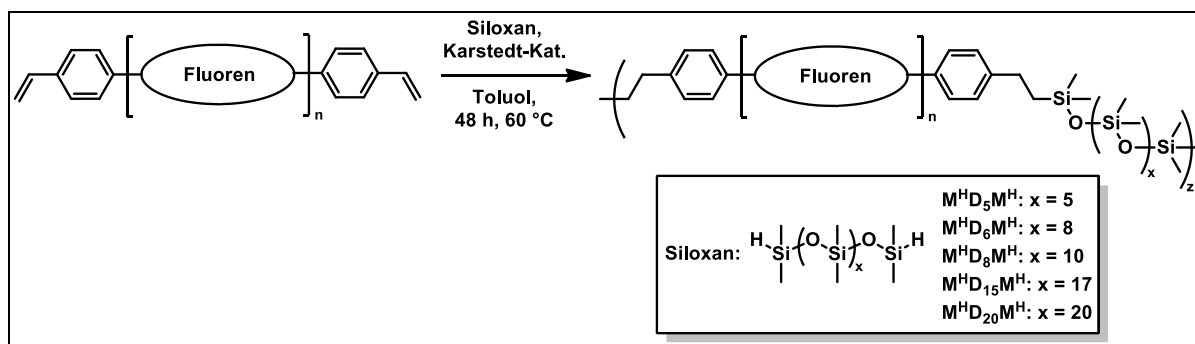
In einem 50 ml Schlenkrohr werden die dibromierte Verbindung (1 Äq.) und 4-Bromostyrol (0,18 Äq.) vorgelegt und in Toluol gelöst. Das erhaltene Gemisch wird unter Argon aufbewahrt. In einem zweiten 100 ml Schlenkcolben werden unter inerten Bedingungen  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (2,8 Äq.) und BiPy (2,8 Äq.) vorgelegt und anschließend in Toluol und DMF gelöst. Zu dieser Lösung wird COD (2,6 Äq.) gespritzt und anschließend für 45 min bei 80 °C gerührt. Danach wird der Katalysatorlösung die zuvor hergestellte Monomer-Lösung zugefügt und 96 h bei 80 °C gerührt. Zur Desaktivierung des Katalysators wird 4 M HCl in Dioxan zugegeben. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird anschließend mit 2 M HCl, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden eingengt und aus kaltem Methanol gefällt. Die weitere Aufreinigung der alkylnhaltigen Polyfluorene erfolgt durch Soxhlett-Extraktion mit MeOH, Aceton, Ethylacetat und Chloroform. Die siloxanhaltigen Polyfluorene werden hingegen mit MeOH, Ethanol, Propanol, *n*-Butanol, Aceton, Hexan, Ethylacetat und Chloroform extrahiert.

#### AAV 1b: Synthese der Homopolymere nach Yamamoto (Mikrowellen assistiert)



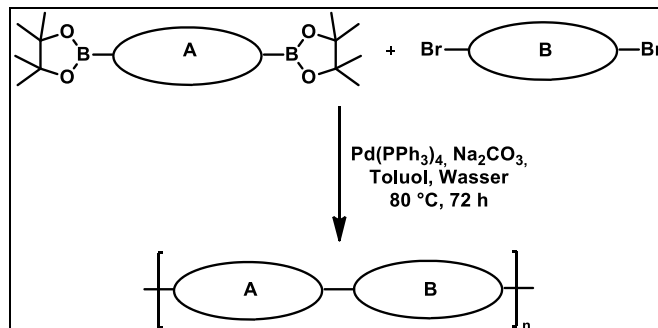
In einem Mikrowellengefäß wird die dibromierte Verbindung (1 Äq.) vorgelegt und anschließend unter inerten Bedingungen  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (2,8 Äq.) und BiPy (2,8 Äq.) zugegeben und in THF gelöst. Zu dieser Lösung wird COD (2,6 Äq.) gespritzt und anschließend in einer Mikrowelle bei 120 °C für 15 min zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird anschließend mit 2 M HCl, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden eingengt und aus kaltem Methanol gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Soxhlett-Extraktion mit MeOH, EtOH, *n*-Propanol, *n*-Butanol, Aceton, Hexan, Ethylacetat und Chloroform als Lösungsmittel.

## AAV 2 : Synthese der Fluoren-Siloxan-Copolymere mittels Hydrosilylierung



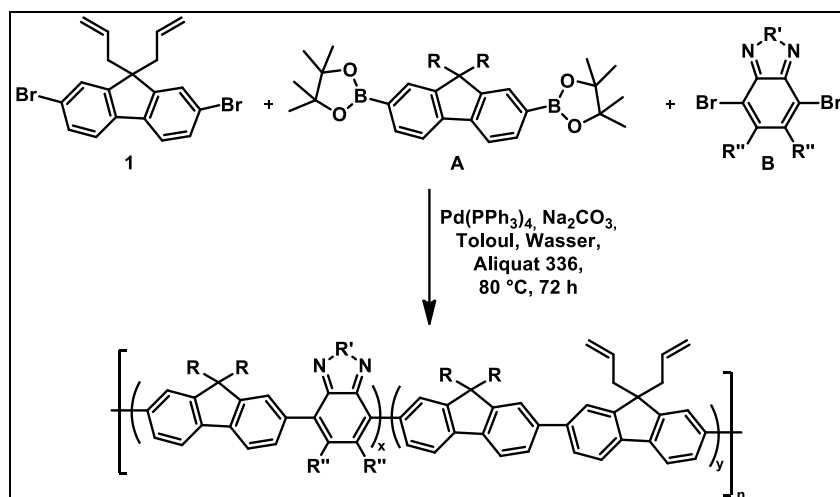
In einem Schlenkcolben wird das bisstyrylterminierte Polymer (1 Äq.) vorgelegt, in Toluol gelöst und das beidseitig Si-H-terminierte Siloxan (0,12 Äq.) sowie der Karstedt-Katalysator (0,005 Äq.) zugegeben. Das Gemisch wird anschließend bei 60 °C für 48 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Polymer aus kaltem Methanol gefällt. Zur Aufreinigung wird eine Soxhlett-Extraktion mit MeOH, EtOH, *n*-Butanol, Aceton, Hexan, Ethylacetat und Chloroform durchgeführt und die hochmolekulare Fraktion aus kaltem Methanol gefällt.

## AAV 3a : Synthese der Copolymere nach Suzuki



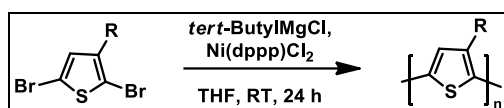
In einem 50 ml Schlenkrohr werden die diborylierte Spezies A (1 Äq.), die dibromierte Spezies B (1 Äq.), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6,4 Äq.) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,011 Äq.) vorgelegt. Anschließend werden Toluol, Wasser und einige Tropfen Aliquat 336 zugegeben und alles gelöst. Danach wird die Lösung auf 80 °C erhitzt und für 72 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Polymerlösung wird in Chloroform aufgenommen und mit 2 M HCl, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Im Anschluss wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohpolymer aus kaltem Methanol gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Soxhlett-Extraktion mit MeOH, EtOH, *i*Propanol, *n*-Butanol, Aceton, Hexan, Ethylacetat und Chloroform als Lösungsmittel.

## AAV 3b: Synthese der Copolymere für den Einbau in die PDMS-Filme



In einem 50 ml Schlenkrohr werden das Monomer **1** (0,2 Äq.) und die Verbindungen **A** (1 Äq.) und **B** (0,8 Äq.), sowie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (6,5 Äq.) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,01 Äq.) vorgelegt. Anschließend werden Toluol, Wasser und einige Tropfen Aliquat 336 zugegeben. Danach wird auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und für 72 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Polymerlösung wird mit Chloroform aufgenommen und mit 2 M wässriger HCl, gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, gesättigter wässriger EDTA-Lösung und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Im Anschluss wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohpolymer aus kaltem Methanol gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Soxhlett-Extraktion mit MeOH, EtOH, *i*-Propanol, *n*-Butanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform als Lösungsmittel.

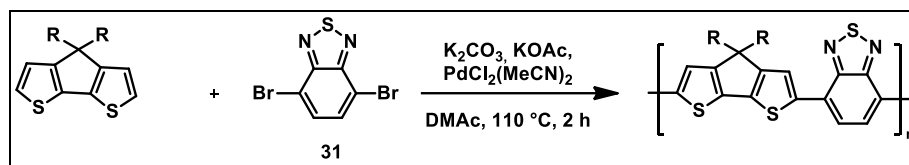
## AAV 4: Synthese der Polythiophene via GRIM-Methode



In einem 50 ml Schlenkrohr wird das dibromierte Thiophen-Monomer (1 Äq.) vorgelegt, in THF gelöst und *tert*-ButylMgCl (1,7 M, 1 Äq.) langsam zugetropft. Die erhaltene Mischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  (0,01 Äq.) zugegeben und für 40 min gerührt, ehe mit 5 M wässriger HCl die Reaktion abgebrochen wird. Die Reaktionslösung wird in Chloroform aufgenommen, mit 2 M HCl, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohpolymer wird aus kaltem

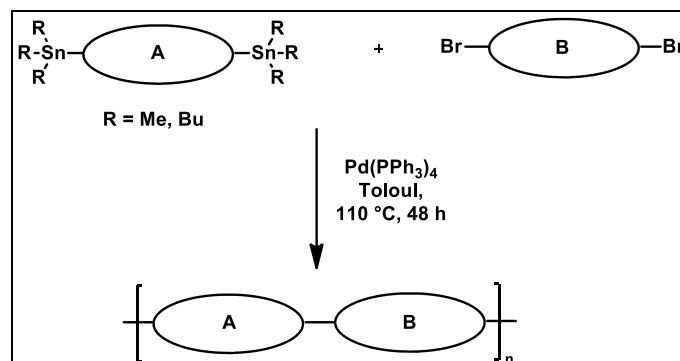
Methanol gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Soxhlett-Extraktion mit MeOH, EtOH, *i*Propanol, *n*-Butanol, Aceton, Hexan, Ethylacetat und Chloroform als Lösungsmittel.

#### AAV 5: Synthese von PCPDTBT mittels Direkt-Arylierungs-Polykondensation (DAP)

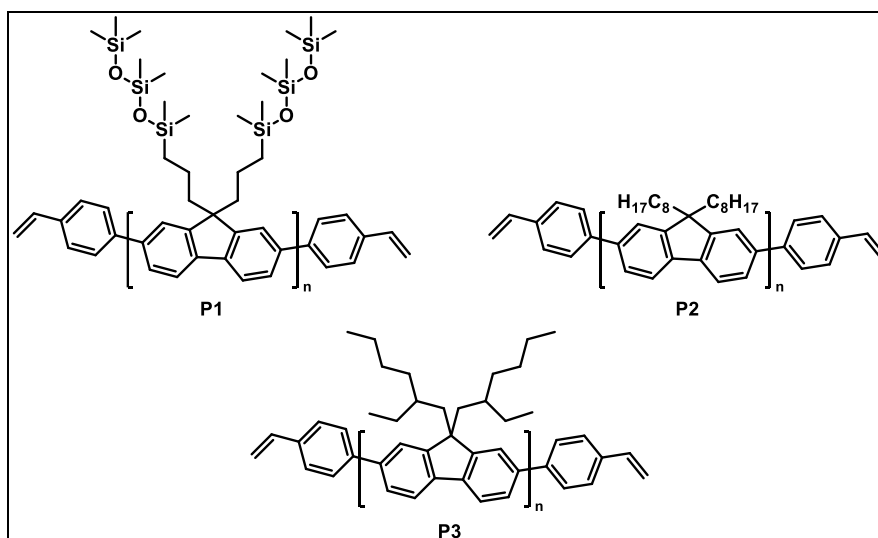


In einem 25 ml Schlenkrohr werden die CPDT-Verbindung (1 Äq.), das dibromierte Monomer **31** (1 Äq.),  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  (0,04 Äq.), Kaliumacetat (1 Äq) und Kaliumcarbonat (3 Äq.) vorgelegt und in DMAc gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei 110 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird die Reaktion mit 50 %iger wässriger HCl abgebrochen. Anschließend wird mit Chloroform extrahiert, das Lösungsmittel destillativ entfernt und aus kaltem Methanol gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgt mit Hilfe einer Soxhlett-Extraktion mit MeOH, EtOH, *i*Propanol, BuOH, Aceton, Hexan, Ethylacetat und Chloroform.

#### AVV 6: Synthese der Copolymere nach Stille



In einem Schlenkcolben werden die bistannylierte Spezies A (1 Äq.), die dibromierte Spezies B (1 Äq.) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,3 Äq.) vorgelegt und in Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 48 h bei 110 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird dieses mit Chloroform extrahiert, das Lösungsmittel destillativ entfernt und aus kaltem Methanol gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgt mit Hilfe einer Soxhlett-Extraktion mit MeOH, EtOH, *i*Propanol, BuOH, Aceton, Ethylacetat, Hexan und Chloroform.

**Synthese der Präpolymere P1, P2 und P3**

Die Präpolymere **P1**, **P2** und **P3** werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1) unter Verwendung der Monomere **2**, **3** und **4** hergestellt.

**Ausbeute:**

**P1:** Butanol-Fraktion: 0,80 g; 30 %.

**P2:** Ethylacetat-Fraktion: 0,86 g; 27 %.

**P3:** Ethylacetat-Fraktion: 1,13 g; 52 %.

**Charakterisierung:****P1:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,92 – 7,44 (m, aromatische H); 6,87 – 6,72 (m, 2H); 5,82 (d,  $J = 18,1$  Hz, 2H); 5,29 (d,  $J = 11,1$  Hz, 2H); 2,15 (s, 4H); 0,92 (s, 4H); 0,41 (s, 4H); 0,15 – -0,29 (m, 48H).

**P2:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,90 – 7,48 (m, aromatische H); 6,79 – 6,72 (m, 2H); 5,87 – 5,76 (m, 2H); 5,34 – 5,24 (m, 2H); 2,24 – 1,95 (m, 4H); 1,33 – 1,02 (m, 24H); 0,92 – 0,70 (m, 6H).

**P3:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,87 – 7,49 (m, aromatische H); 6,85 – 6,72 (m, 2H); 5,87 – 5,76 (m, 2H); 5,33 – 5,23 (m, 2H); 2,24 – 1,96 (m, 4H); 1,06 – 0,75 (m, 16H); 0,74 – 0,49 (m, 14H).



**GPC:**

**P1:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 15.800 g/mol; M<sub>w</sub> = 24.300 g/mol; PDI = 1,54.

**P2:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 6.900 g/mol; M<sub>w</sub> = 34.000 g/mol; PDI = 4,94.

**P3:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 5.300 g/mol; M<sub>w</sub> = 10.200 g/mol; PDI = 1,94.

**TGA:**

**P1:** T<sub>Zers.</sub> = 461 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P2:** T<sub>Zers.</sub> = 453 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P3:** T<sub>Zers.</sub> = 429 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:**

**P1:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>g</sub> = -22 °C; T<sub>2/endo</sub> = 119 °C; T<sub>3/endo</sub> = 137 °C; Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: T<sub>1/exo</sub> = 100 °C; T<sub>g</sub> = -21 °C.

**P2:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>1/endo</sub> = 65 °C; T<sub>2/endo</sub> = 149 °C; Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: T<sub>1/exo</sub> = 94 °C; T<sub>g</sub> = 77 °C.

**P3:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>g</sub> = 61 °C; Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: T<sub>g</sub> = 69 °C.

**UV/Vis:**

**P1:** (Lösung in CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 380. (Film): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 382.

**P2:** (Lösung in CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 384. (Film): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 379.

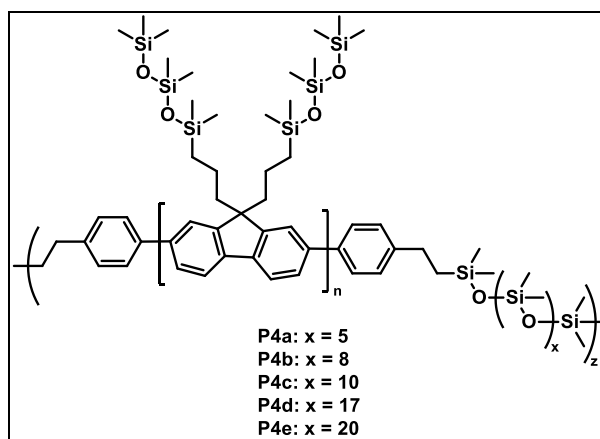
**P3:** (Lösung in CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 377. (Film): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 381.

**PL:**

**P1:** (Lösung in CHCl<sub>3</sub>): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 415; 436; (470). (Film): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 425; 445; (479).

**P2:** (Lösung in CHCl<sub>3</sub>): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 417; 438; (470). (Film): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 437; 461; (494).

**P3:** (Lösung in CHCl<sub>3</sub>): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 415; 434; (466). (Film): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 441; (470).

**Synthese der Copolymere P4a – P4e**

Die Polymere **P4a** – **e** werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 unter Verwendung des Präpolymers **P1** hergestellt.

**Charakterisierung:****P4a**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,91 – 7,51 (m, aromatische H); 2,21 (s, 4H); 0,89 (s, 4H); 0,43 (s, 4H); 0,21 - -0,26 (m,  $\text{CH}_3$ , Siloxan).

Die Verschiebungen der Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere **P4b** – **P4e** entsprechen den hier gezeigten Verschiebungen.

**GPC:**

**P4a:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 26.500$  g/mol;  $M_w = 77.100$  g/mol; PDI = 2,91.

**P4b:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 41.200$  g/mol;  $M_w = 153.600$  g/mol; PDI = 3,73.

**P4c:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 26.400$  g/mol;  $M_w = 89.700$  g/mol; PDI = 3,40.

**P4d:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 21.200$  g/mol;  $M_w = 56.000$  g/mol; PDI = 2,67.

**P4e:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 18.700$  g/mol;  $M_w = 44.100$  g/mol; PDI = 2,36.

**TGA:**

**P4a:**  $T_{\text{Zers.}} = 466$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P4b:**  $T_{\text{Zers.}} = 464$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P4c:**  $T_{\text{Zers.}} = 465$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P4d:**  $T_{\text{Zers.}} = 466$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P4e:**  $T_{\text{Zers.}} = 465$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:**

**P4a:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_g = -46\text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 34\text{ °C}$ ;  $T_{3/endo} = 132\text{ °C}$ ; Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_g = -26\text{ °C}$ ;  $T_{2/exo} = 93\text{ °C}$ ;  $T_{3/exo} = 38$ .

**P4b:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_g = -21\text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 119\text{ °C}$ .

**P4c:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_g = -19\text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 42\text{ °C}$ ;  $T_{3/endo} = 118\text{ °C}$  Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_g = -41\text{ °C}$ ;  $T_{2/exo} = 36\text{ °C}$ .

**P4d:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_g = -16\text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 105\text{ °C}$ ;  $T_{3/endo} = 128\text{ °C}$  Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_g = -44\text{ °C}$ ;  $T_{2/exo} = 75\text{ °C}$ .

**P4e:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_g = -27\text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 38\text{ °C}$ ;  $T_{3/endo} = 123\text{ °C}$  Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_g = -33\text{ °C}$ ;  $T_{2/exo} = 43\text{ °C}$ .

**UV/Vis:**

**P4a:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 383$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 379$ .

**P4b:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 383$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 380$ .

**P4c:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 383$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 382$ .

**P4d:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 382$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 381$ .

**P4e:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 383$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 382$ .

**PL:**

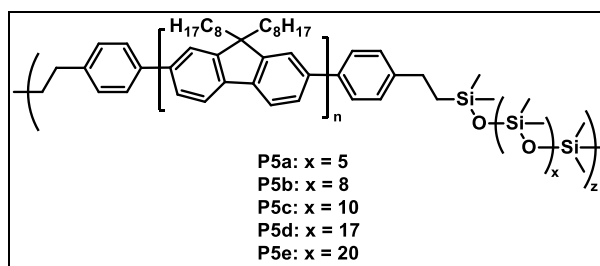
**P4a:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 412; 436; (470)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 424; 447; (479)$ .

**P4b:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 416; 438; (471)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 425; 448; (480)$ .

**P4c:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 414; 435; (469)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 423; 446; (478)$ .

**P4d:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 415; 436; (471)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 425; 446 (477)$ .

**P4e:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 416; 435; (470)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 423; 449; (470)$ .

**Synthese der Copolymere P5a – P5e**

Die Polymere **P5a** – **P5e** werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 unter Verwendung des Präpolymers **P2** hergestellt.

**Charakterisierung:****P5a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,96 – 7,52 (m, aromatische H); 2,27 – 1,90 (m, 4H); 1,36 – 1,02 (m, 24H); 1,02 – 0,62 (m, 6H); 0,21 - -0,02 (m, CH<sub>3</sub>, Siloxan).

Die Verschiebungen der Signale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Polymere **P5b** – **P5e** entsprechen den hier gezeigten Verschiebungen.

**GPC:**

**P5a:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 20.900 g/mol; M<sub>w</sub> = 80.600 g/mol; PDI = 3,86.

**P5b:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 20.300 g/mol; M<sub>w</sub> = 76.300 g/mol; PDI = 3,76.

**P5c:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 21.200 g/mol; M<sub>w</sub> = 72.700 g/mol; PDI = 3,43.

**P5d:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 22.500 g/mol; M<sub>w</sub> = 126.700 g/mol; PDI = 5,63.

**P5e:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 18.700 g/mol; M<sub>w</sub> = 97.200 g/mol; PDI = 5,20.

**TGA:**

**P5a:** T<sub>Zers.</sub> = 455 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P5b:** T<sub>Zers.</sub> = 454 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P5c:** T<sub>Zers.</sub> = 455 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P5d:** T<sub>Zers.</sub> = 455 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P5e:** T<sub>Zers.</sub> = 455 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:**

**P5a:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>g</sub> = 53 °C; T<sub>2/endo</sub> = 119 °C. Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: T<sub>g</sub> = 48 °C.

**P5b:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>1/endo</sub> = 62 °C; T<sub>2/endo</sub> = 116 °C; T<sub>3/endo</sub> = 123. Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: T<sub>1/exo</sub> = 62 °C.

**P5c:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_{1/endo} = 57\text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 110\text{ °C}$ . Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_{1/exo} = 58\text{ °C}$ .

**P5d:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_g = 44\text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 70\text{ °C}$ ;  $T_{3/endo} = 116\text{ °C}$ . Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_g = 45\text{ °C}$ .

**P5e:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_{1/endo} = 65\text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 112\text{ °C}$ . Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_{1/exo} = 48\text{ °C}$ .

**UV/Vis:**

**P5a:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 383$ . (Film):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 379$ .

**P5b:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 383$ . (Film):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 380$ .

**P5c:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 383$ . (Film):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 382$ .

**P5d:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 382$ . (Film):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 381$ .

**P5e:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 383$ . (Film):  $\lambda_{max.Abs.} [nm] = 382$ .

**PL:**

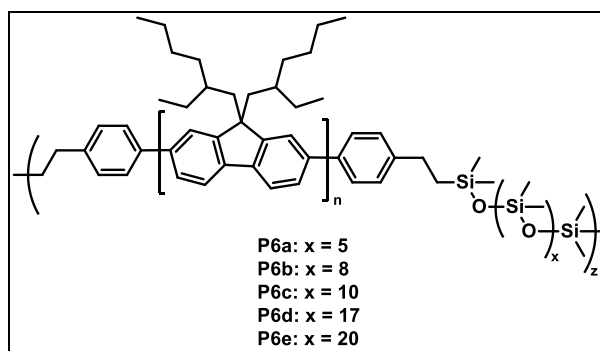
**P5a:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 417; 439; (468)$ . (Film): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 436; 460; (487)$ .

**P5b:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 416; 438$ . (Film): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 436; 461; (490)$ .

**P5c:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 416; 439$ . (Film): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 436; 461; (491)$ .

**P5d:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 415; 438$ . (Film): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 436; 462 (490)$ .

**P5e:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 416; 439$ . (Film): ( $\lambda_{exc.} = 380\text{ nm}$ ):  $\lambda_{max. Em.} [nm] = 435; 461; (492)$ .

**Synthese der Copolymere P6a – P6e**

Die Polymere **P6a** – **P6e** werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 unter Verwendung des Präpolymers **P3** hergestellt.

**Charakterisierung:****P6a**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,91 – 7,43 (m, aromatische H); 2,31 – 1,87 (m, 4H); 1,04 – 0,75 (m, 14H); 0,75 – 0,47 (m, 14H); 0,19 - -0,03 (m,  $\text{CH}_3$ , Siloxan).

Die Verschiebungen der Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere **P6b** – **P6e** entsprechen den hier gezeigten Verschiebungen.

**GPC:**

**P6a:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 12.100$  g/mol;  $M_w = 34.400$  g/mol; PDI = 2,84.

**P6b:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 21.000$  g/mol;  $M_w = 98.700$  g/mol; PDI = 4,70.

**P6c:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 14.000$  g/mol;  $M_w = 26.400$  g/mol; PDI = 1,89.

**P6d:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 14.200$  g/mol;  $M_w = 84.100$  g/mol; PDI = 5,92.

**P6e:** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $M_n = 5.700$  g/mol;  $M_w = 26.400$  g/mol; PDI = 4,64.

**TGA:**

**P6a:**  $T_{\text{Zers.}} = 430$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P6b:**  $T_{\text{Zers.}} = 429$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P6c:**  $T_{\text{Zers.}} = 430$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P6d:**  $T_{\text{Zers.}} = 429$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P6e:**  $T_{\text{Zers.}} = 435$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:**

**P6a:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_g = 50 \text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 60 \text{ °C}$ . Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_g = 48 \text{ °C}$ .

**P6b:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_{1/endo} = 60 \text{ °C}$ ;  $T_g = 70 \text{ °C}$ . Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>:  $T_{1/exo} = 60 \text{ °C}$ .

**P6c:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>: keine Übergänge zu erkennen. Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: keine Übergänge zu erkennen.

**P6d:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_g = -120 \text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 56 \text{ °C}$ . Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: keine Übergänge zu erkennen.

**P6e:** Heizkurve<sub>(10 °C/min)</sub>:  $T_{1/endo} = -55 \text{ °C}$ ;  $T_{2/endo} = 83 \text{ °C}$ . Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: keine Übergänge zu erkennen.

**UV/Vis:**

**P6a:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 375$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 369$ .

**P6b:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 378$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 368$ .

**P6c:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 374$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 369$ .

**P6d:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 371$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 371$ .

**P6e:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 362$ . (Film):  $\lambda_{\text{max.Abs.}} [\text{nm}] = 367$ .

**PL:**

**P6a:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 415; 435; (465)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 423, 439; (469)$ .

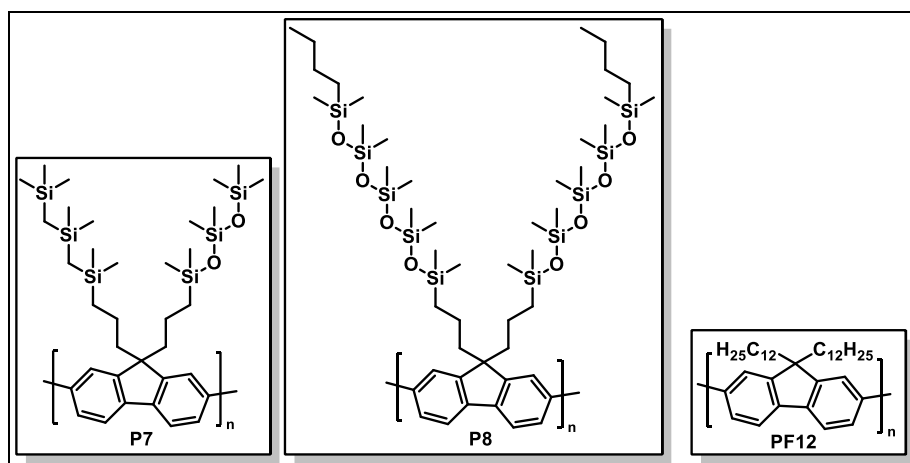
**P6b:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 411; 433; (466)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 418; 440$ .

**P6c:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 413; 434; (466)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = (424); 441; (470)$ .

**P6d:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 412; 433; (467)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 436; 462 (472)$ .

**P6e:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 409; 432; (463)$ . (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 380 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}] = 416; 434$ .

### Synthese der Homopolymere P7, P8 und PF12



Die Polymere **P7**, **P8** und **PF12** werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 1b unter Verwendung der Monomere **2**, **5** und 2,7-Dibrom-9,9-didodecyl-9*H*-fluoren hergestellt.

#### Ausbeute:

**P7**: Butanol-Fraktion: 0,20 g; 60 %.

**P8**: <sup>1</sup>Propanol-Fraktion: 1 g; 75 %.

**PF12**: Chloroform-Fraktion: 1,2 g; (77 %).

#### Charakterisierung:

##### P7:

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,96 – 7,42 (m, 6 aromatische H); 2,15 (s, 4H); 1,21 – 0,62 (m, 4H); 0,42 (s, 4H); 0,19 – -0,30 (m, 42H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 1,8; 1,2; 0,3. Intensität der anderen Signale zu gering und deshalb nicht im Spektrum zu erkennen.

##### P8:

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,89 – 7,52 (m, 6 aromatische H); 2,26 – 2,01 (m, 4H); 1,39 – 1,22 (m, 8H); 0,98 – 0,76 (m, 10H); 0,58 – 0,49 (m, 4H); 0,48 – 0,31 (m, 4H); 0,12 – -0,20 (m, 60H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 26,3; 25,4; 17,9; 13,8; 1,1; 0,2. Intensität der anderen Signale zu gering und deshalb nicht im Spektrum zu erkennen.

##### PF12:

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,53 – 7,43 (m, 6 aromatische H); 1,92 – 1,86 (m, 4H); 1,29 – 1,02 (m, 20H); 0,83 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H); 0,63 – 0,55 (m, 4H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 126,2; 121,5; 120,0; 55,4; 40,4; 31,8; 30,1; 29,2; 28,2; 23,8; 22,5; 13,9.



**GPC:**

**P7:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 164.000 g/mol; M<sub>w</sub> = 339.500 g/mol; PDI = 2,07.

**P8:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 94.900 g/mol; M<sub>w</sub> = 225.000 g/mol; PDI = 2,37.

**PF12:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 132.000 g/mol; M<sub>w</sub> = 314.000 g/mol; PDI = 2,20.

**TGA:**

**P7:** T<sub>Zers.</sub> = 464 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P8:** T<sub>Zers.</sub> = 429 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**PF12:** T<sub>Zers.</sub> = 420 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:**

**P7:** Heizkurve 3<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>1/endo</sub> = 108 °C; T<sub>2/endo</sub> = 152 °C. Heizkurve 4<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>1/endo</sub> = 128 °C; T<sub>2/endo</sub> = 144 °C; T<sub>3/endo</sub> = 153 °C. Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: T<sub>1/exo</sub> = 124 °C.

**P8:** Heizkurve 2<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>g</sub> = -95 °C. Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: keine Übergänge zu erkennen.

**PF12:** Heizkurve 1<sub>(10 °C/min)</sub>: T<sub>g</sub> = 82 °C; Heizkurve 2: T<sub>g</sub> = 76 °C; T<sub>2,endo</sub> = 149 °C. Kühlkurve<sub>(-10 °C/min)</sub>: T<sub>1/exo</sub> = 94 °C.

**UV/Vis:**

**P7:** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 388. (Film): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 398.

**P8:** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 387. (Film): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 390.

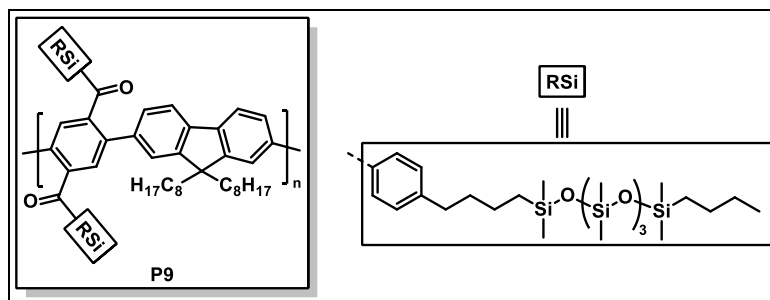
**PF12:** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 384. (Film): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 379.

**PL:**

**P7:** (CHCl<sub>3</sub>): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 416; 437; (471). (Film): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 427; 462; (493).

**P8:** (CHCl<sub>3</sub>): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 416; 437; (471). (Film): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 427; 449; (480).

**PF12:** (CHCl<sub>3</sub>): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 417; 439; (471). (Film): (λ<sub>exc.</sub> = 380 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 437; 462; (493).

**Synthese des Polyketons P9**

Das Polymer **P9** wird analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AVV 3 unter Verwendung der Monomere **13** und **14** hergestellt. Bei der Soxhlett-Extraktion wurde abweichend von der Vorschrift nur mit MeOH, EtOH und Chloroform extrahiert.

**Ausbeute:** Chloroform-Fraktion: 1,04 g; 88 %.

**Charakterisierung:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,71 – 6,98 (m, aromatische H); 2,51 (s, CH<sub>2</sub>); 1,79 – 1,60 (m, CH<sub>2</sub>); 1,57 – 0,76 (m, aliphatische H); 0,57 – 0,47 (m, CH<sub>2</sub>); 0,38 – 0,23 (m, CH<sub>2</sub>); 0,12 - -0,04 (m, 60H).

**GPC:** (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n = 20.800$  g/mol;  $M_w = 34.800$  g/mol; PDI = 1,67.

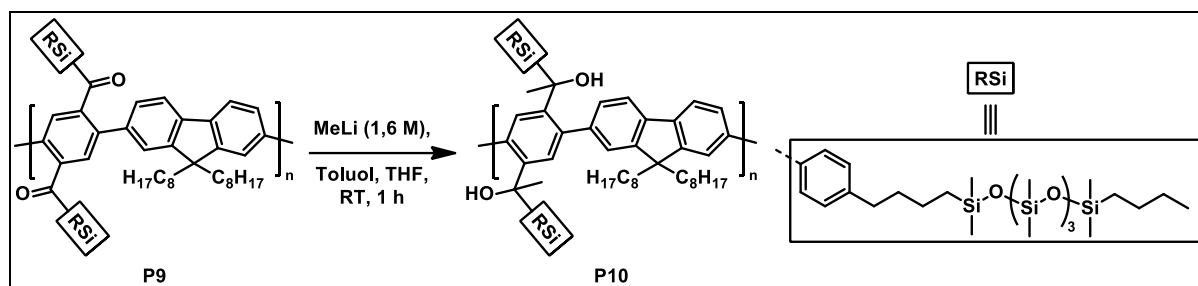
**TGA:**  $T_{Zers.} = 470$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:** Heizkurve 2(10 °C/min):  $T_{1/endo} = 12$  °C;  $T_{2/exo} = 96$  °C;  $T_g = 135$  °C;  $T_{4/endo} = 154$  °C.

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.}$  [nm] = 274; 338; 365. (Film):  $\lambda_{max.Abs.}$  [nm] = 269; (339); 366.

**PL** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 340$  nm):  $\lambda_{max. Em.}$  [nm] = 470; (516). (Film): ( $\lambda_{exc.} = 340$  nm):  $\lambda_{max. Em.}$  [nm] = (439); 511.

### Synthese des Polyalkohols P10



In einem 100 ml Einhalskolben wird **P9** (0,5 g, 0,30 mmol) vorgelegt und in einem Gemisch aus Toluol (10 ml) und THF (10 ml) gelöst. Anschließend wird eine 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (2,35 ml, 3,76 mmol) der Reaktionslösung zutropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Gemisch mit EtOH und 2 N HCl versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und 2 N HCl gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

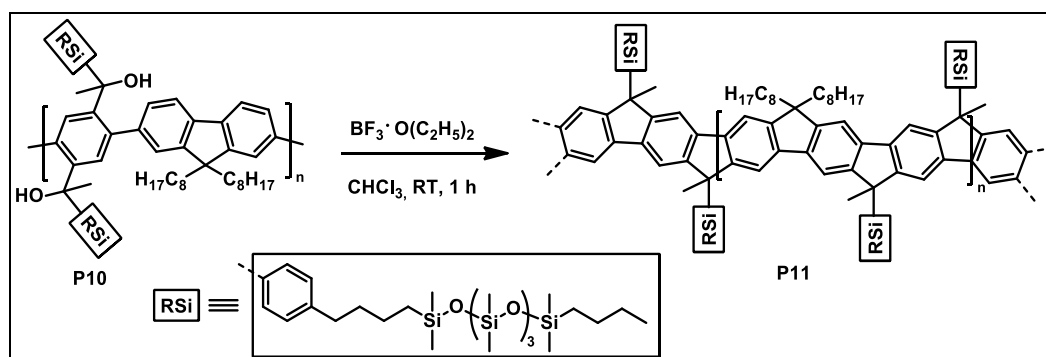
**Ausbeute:** 0,49 g; 97 %.

### Charakterisierung:

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 296; 318. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 294; 320.

**PL** ( $\text{CHCl}_3$ ): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 320 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 380; 535. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 320 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = (440); 381; 513.

### Synthese des Leiterpolymers P11



In einem 100 ml Einhalskolben wird der Polyalkohol **P10** (0,49 g, 0,29 mmol) vorgelegt und in Chloroform (40 ml) gelöst. Anschließend wird Bortrifluoriddiethyletherat (0,1 ml, 0,79 mmol) zugespritzt und das Reaktionsgemisch für eine Stunde unter Lichtausschluss bei

Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Gemisch mit EtOH und 2 N wässriger HCl versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und 2 N wässriger HCl gewaschen. Die organische Phase wird eingeeengt und aus kaltem Methanol gefällt. Die weitere Aufreinigung erfolgt mittels Soxhlett-Extraktion mit MeOH, EtOH, <sup>i</sup>PrOH, BuOH, Aceton, Ethylacetat und Chloroform. Die Butanol-Fraktion wird erneut eingeeengt und aus kaltem Methanol gefällt. Das Produkt wird in Form eines hellbraunen Feststoffs erhalten.

**Ausbeute:** *n*-Butanol-Fraktion: 0,34 g; 54 %.

**Charakterisierung:**

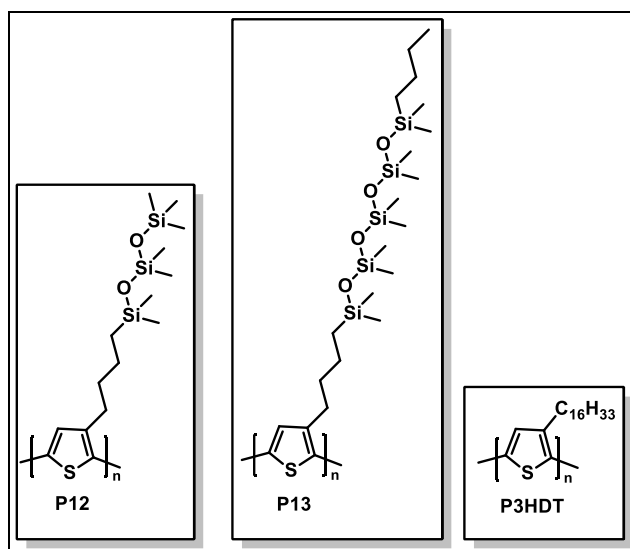
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,91 – 6,89 (m, aromatische H); 2,59 (s, CH<sub>2</sub>); 2,12 – 1,84 (m, CH<sub>2</sub>); 1,74 – 0,49 (m, aliphatische H); 0,25 - -0,05 (m, 60H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 18,2; 1,8; 1,3; 0,2. Aufgrund zu geringer Intensität sind die anderen Signale nicht zu erkennen.

**GPC:** (CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 33.100 g/mol; M<sub>w</sub> = 109.000 g/mol; PDI = 3,29.

**TGA:** T<sub>Zers.</sub> = 443 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 339; 430; 462. (Film): λ<sub>max.Abs.</sub> [nm] = 343; 492; 459.

**PL** (CHCl<sub>3</sub>): (λ<sub>exc.</sub> = 430 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 466; 492; (534). (Film): (λ<sub>exc.</sub> = 430 nm): λ<sub>max. Em.</sub> [nm] = 465; (496); 535.

**Synthese der Polymere P12, P13 und P3HDT**

Die Polymere **P12**, **P13** und **P3HDT** werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AVV 4 ausgehend von den Monomeren **18**, **19** und **21** hergestellt. Für die Synthese von **P3HDT** erfolgte die Bildung der Grignard-Spezies nicht bei Raumtemperatur sondern unter Rückfluss.

**Ausbeute:**

**P12:** *n*-Butanol-Fraktion: 0,11 g; 7 %.

**P13:** <sup>1</sup>Propanol-Fraktion: 0,61 g; 25 %.

**P3HDT:** Chloroform-Fraktion: 1,5 g; 42 %.

**Charakterisierung:****P12:**

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,90 (s, aromatisches H, 1H); 2,78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,52 – 1,35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 0,56 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 0,17 - -0,05 (m, 21H).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 29,2; 22,5; 14,0; -1,4. Aufgrund zu geringer Intensität sind die anderen Signale nicht zu erkennen.

**P13:**

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,97 (s, 1 aromatische H); 2,83 – 2,74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,70 (dd, *J* = 27,4 Hz, 7,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,51 – 1,43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,36 – 1,23 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,91 – 0,84 (m, 3H, CH<sub>3</sub>); 0,62 (dd, *J* = 20,6; 12,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 0,54 (dd, *J* = 16,4; 8,1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 0,13 – 0,01 (m, 30H, CH<sub>3</sub> Siloxan). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 139,8; 133,7; 130,5; 128,6; 34,2; 29,3; 26,3; 25,4; 23,4; 18,1; 13,8; 1,1; 0,3.

**P3HDT:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 6,97 (s, 1 aromatische H); 2,83 – 2,76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,74 – 1,66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,46 – 1,22 (m, 25H); 0,87 (t,  $J = 6,9$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>);  
**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 31,9; 29,6; 29,4; 22,7; 14,1. Aufgrund zu geringer Intensität sind die anderen Signale nicht zu erkennen

**GPC:**

**P12:**(CHCl<sub>3</sub>):  $M_n = 18.900$  g/mol;  $M_w = 57.300$  g/mol; PDI = 3,03.

**P13:**(CHCl<sub>3</sub>):  $M_n = 10.900$  g/mol;  $M_w = 12.600$  g/mol; PDI = 1,16.

**P3HDT:**(CHCl<sub>3</sub>):  $M_n = 20.300$  g/mol;  $M_w = 26.200$  g/mol; PDI = 1,29.

**TGA:**

**P12:**  $T_{Zers.} = 478$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P13:**  $T_{Zers.} = 456$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P3HDT:**  $T_{Zers.} = 488$  °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:**

**P12:** Heizkurve 2(10 °C/min):  $T_g = -29$  °C. Kühlkurve(-10 °C/min): Kein Übergang zu erkennen.

**P13:** Heizkurve 2(10 °C/min):  $T_g = -109$  °C;  $T_{2/endo} = -13$  °C. Kühlkurve(-10 °C/min):  $T_{1/exo} = -19$  °C.

**P3HDT:** Heizkurve 2(10 °C/min):  $T_{1/endo} = 82$  °C;  $T_{2/endo} = 127$  °C;  $T_{3/endo} = 134$  °C. Kühlkurve(-10 °C/min):  $T_{1/exo} = 80$  °C;  $T_{2/exo} = 103$  °C.

**UV/Vis:**

**P12:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.}$  [nm] = 452. (Film):  $\lambda_{max.Abs.}$  [nm] = 474.

**P13:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.}$  [nm] = 442. (Film):  $\lambda_{max.Abs.}$  [nm] = 450.

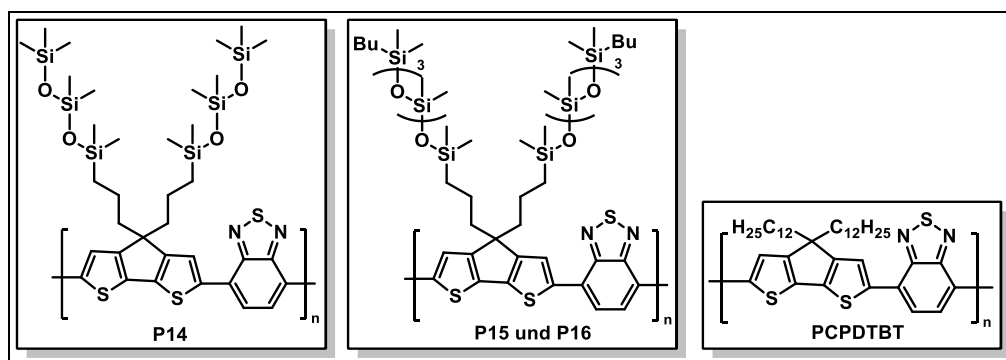
**P3HDT:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max.Abs.}$  [nm] = 451. (Film):  $\lambda_{max.Abs.}$  [nm] = 524; (558); (607).

**PL:**

**P12:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 450$  nm):  $\lambda_{max. Em.}$  [nm] = 571. (Film): ( $\lambda_{exc.} = 450$  nm):  $\lambda_{max. Em.}$  [nm] = 608; 652.

**P13:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 450$  nm):  $\lambda_{max. Em.}$  [nm] = 571; 616. (Film): ( $\lambda_{exc.} = 450$  nm):  $\lambda_{max. Em.}$  [nm] = 594; 636.

**P3HDT:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{exc.} = 420$  nm):  $\lambda_{max. Em.}$  [nm] = 574; 618. (Film): ( $\lambda_{exc.} = 500$  nm):  $\lambda_{max. Em.}$  [nm] = 654; (710).

**Synthese von P14, P15 und PCPDTBT**

Die Polymere **P14** und **P15** werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 5 unter Verwendung der CPDT-Monomere **28** und **29** hergestellt. **P16** wurde analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 3 ausgehend von den Monomeren **30** und **32** hergestellt. Die Synthese des Vergleichspolymers **PCPDTBT** wurde analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 6 unter Verwendung der Monomere **31** und **34** durchgeführt.

**Ausbeute:**

**P14:** *n*-Butanol-Fraktion: 0,26 g (30 %).

**P15:** <sup>1</sup>H-Propanol-Fraktion: 0,74 g (58 %).

**P16:** <sup>1</sup>H-Propanol-Fraktion: 0,54 g (29 %).

**PCPDTBT:** Chloroform-Fraktion: 0,39 g (61 %).

**Charakterisierung:****P14:**

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,78 – 7,41 (m, 4H); 2,44 – 1,82 (m, 4H); 1,42 – 1,06 (m, 4H); 0,54 (s, 4H); 0,24 - -0,12 (m, 42H). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 18,8; 1,8; 1,3; 0,9. Aufgrund zu geringer Intensität sind die anderen Signale nicht zu erkennen.

**P15 und P16:**

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,16 (s, 2H); 7,90 (s, 2H); 2,09 (s, 4H); 1,40 – 1,20 (m, 4H); 0,95 – 0,83 (m, 8H); 0,64 – 0,47 (m, 8H); 0,18 - -0,11 (m, 60H). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 29,7; 26,3; 25,4; 18,3; 13,8; 1,1; 0,2. Aufgrund zu geringer Intensität sind die anderen Signale nicht zu erkennen.

**PCPDTBT:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,19 – 7,62 (m, 4H); 1,95 (s, 4H); 1,30 – 1,06 (m, 38H); 0,89 – 0,75 (m, 8H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 99,8; 79,4; 29,8; 29,0; 22,9; 14,5.

**GPC:**

**P14:**(CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 16.400 g/mol; M<sub>w</sub> = 97.900 g/mol; PDI = 5,97.

**P15:**(CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 27.400 g/mol; M<sub>w</sub> = 246.600 g/mol; PDI = 9,00.

**P16:**(CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 35.500 g/mol; M<sub>w</sub> = 260.600 g/mol; PDI = 7,34.

**PCPDTBT:**(CHCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 15.400 g/mol; M<sub>w</sub> = 118.700 g/mol; PDI = 7,71.

**TGA:**

**P14b:** T<sub>Zers.</sub> = 455 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P15b:** T<sub>Zers.</sub> = 452 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P16:** T<sub>Zers.</sub> = 451 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**PCPDTBT:** T<sub>Zers.</sub> = 443 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**UV/Vis:**

**P14:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 400; 689.

**P15:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 404; 692.

**P16:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 412; 718.

**PCPDTBT:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.Abs.}}$  [nm] = 419; 710.

**PL:**

**P14:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 680 nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 776; (846).

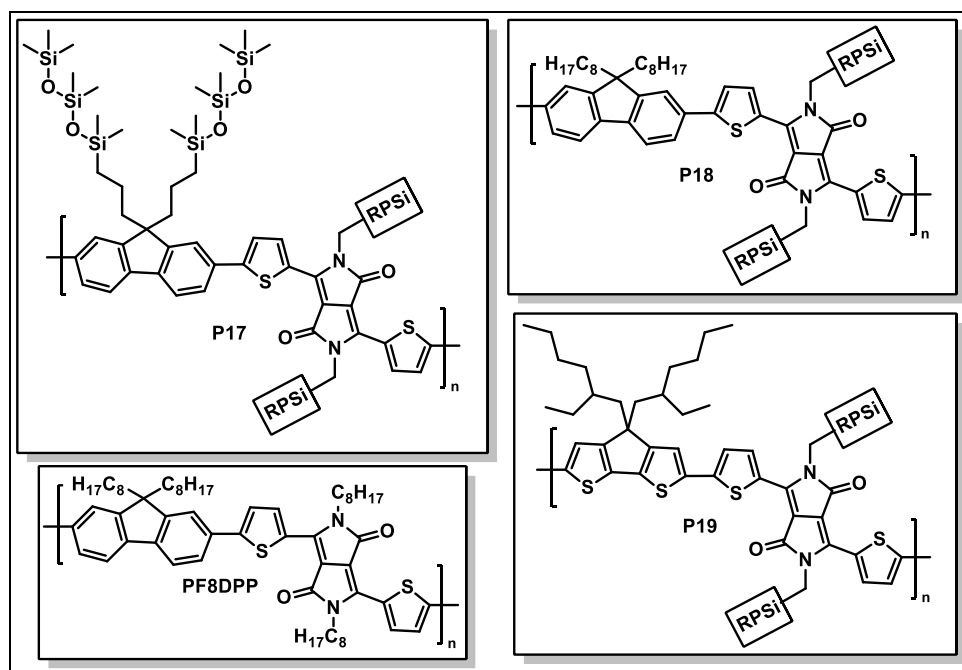
**P15:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 680 nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 784; (856).

**P16:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 680 nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 803; (851).

**PCPDTBT:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 680 nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 784; (900).



### Synthese der Polymere P17, P18, P19 und PF8DPP



Die Polymere **P17**, **P18** und **PF8DPP** werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 3 unter Verwendung der Fluoren-Monomere **14** und **40** sowie des DPP-Monomers **39** hergestellt. Das Polymer **P19** wird analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 5 unter Verwendung der Monomere **44** und **39** hergestellt.

#### Ausbeute:

**P17**: *n*-Butanol-Fraktion: 0,20 g (66 %).

**P18**: Hexan-Fraktion: 0,17 g (73 %).

**P19**: Hexan-Fraktion: 0,04 g (17 %).

**PF8DPP**: Chloroform-Fraktion: 0,51 g (71 %).

#### Charakterisierung:

##### P17:

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 9,04 (s, aromatische H); 7,85 – 7,51 (m, aromatische H); 4,22 (s, CH<sub>2</sub>); 2,18 (s, CH<sub>2</sub>); 1,90 (s, CH<sub>2</sub>); 1,38 – 1,25 (m, CH<sub>2</sub>); 0,93 – 0,88 (m, CH<sub>2</sub>); 0,88 – 0,76 (m, CH<sub>2</sub>); 0,75 – 0,69 (m, CH<sub>2</sub>); 0,60 – 0,52 (m, CH<sub>3</sub>); 0,46 – 0,33 (m, CH<sub>2</sub>); 0,18 - -0,19 (m, CH<sub>3</sub>, Siloxan). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 31,7; 26,3; 25,4; 22,6; 17,9; 14,0; 13,8; 1,2; 0,2.

**P18:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,94 (s, aromatische H); 7,83 – 7,51 (m, aromatische H); 4,18 (s, CH<sub>2</sub>); 2,22 – 1,97 (m, CH<sub>2</sub>); 1,88 (s, CH<sub>2</sub>); 1,36 – 1,24 (m, CH<sub>2</sub>); 1,23 – 1,15 (m, CH<sub>2</sub>); 1,15 – 1,03 (m, CH<sub>2</sub>); 0,91 – 0,75 (m, CH<sub>3</sub>); 0,75 – 0,64 (m, CH<sub>2</sub>); 0,56 – 0,48 (m, CH<sub>2</sub>); 0,14 - -0,05 (m, CH<sub>3</sub>, Siloxan).

**P19:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,91 (s, aromatische H); 7,64 – 6,86 (m, aromatische H); 4,12 (s, CH<sub>2</sub>); 2,03 – 1,78 (m, CH<sub>2</sub>); 1,54 (s, CH<sub>2</sub>); 1,38 – 1,24 (m, CH<sub>2</sub>); 1,13 – 0,58 (m, aliphatische H); 0,57 – 0,48 (m, CH<sub>2</sub>); 0,20 - -0,03 (m, CH<sub>3</sub>, Siloxan).

**PF8DPP:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,94 (s, 2H); 7,87 – 7,43 (m, 8H); 4,22 (s, 4H); 2,17 – 1,95 (m, 4H); 1,81 (s, 4H); 1,47 (s, 4H); 1,39 (s, 4H); 1,36 – 1,21 (m, 12H); 1,19 – 1,03 (m, 20H); 0,86 (t,  $J$  = 6,3 Hz, 8H); 0,77 (t,  $J$  = 6,9 Hz, 8H). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 99,8; 31,6; 29,5; 22,9; 14,5.

**GPC:**

**P17:** (THF):  $M_n$  = 23.100 g/mol;  $M_w$  = 37.000 g/mol; PDI = 1,60.

**P18:** (THF):  $M_n$  = 48.200 g/mol;  $M_w$  = 84.800 g/mol; PDI = 1,76.

**P19:** (THF):  $M_n$  = 25.500 g/mol;  $M_w$  = 31.100 g/mol; PDI = 1,22.

**PF8DPP:** (THF):  $M_n$  = 29.700 g/mol;  $M_w$  = 60.300 g/mol; PDI = 2,03.

**TGA:**

**P17:**  $T_{Zers.}$  = 449 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P18:**  $T_{Zers.}$  = 441 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P19:**  $T_{Zers.}$  = 429 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**PF8DPP:**  $T_{Zers.}$  = 414 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:**

**P17:** Heizkurve 1(10 °C/min):  $T_{1/endo}$  = 80 °C;  $T_{2/endo}$  = 156 °C. Heizkurve 2:  $T_{1/endo}$  = 148 °C. Kühlkurve(-10 °C/min):  $T_{1/exo}$  = 118 °C.

**P18:** Heizkurve 2:  $T_g$  = 85 °C. Kühlkurve(-10 °C/min):  $T_g$  = 92 °C.

**PF8DPP:** Heizkurve 2(10 °C/min):  $T_g$  = 104 °C. Kühlkurve(-10 °C/min):  $T_{1/exo}$  = 54 °C;  $T_g$  = 100 °C.

**UV/Vis**

**P17:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 369; (428); (599); 654. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 308, 378; (437); 618; 670.

**P18:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 369; (426); (607); 656. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 310, 378; (422); (614); 672.

**P19:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 419; 749. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 472, (729); 796; (905).

**PF8DPP:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 304; 369; (424); (600); 654. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 306, 377; (427); 615; 667.

**PL:**

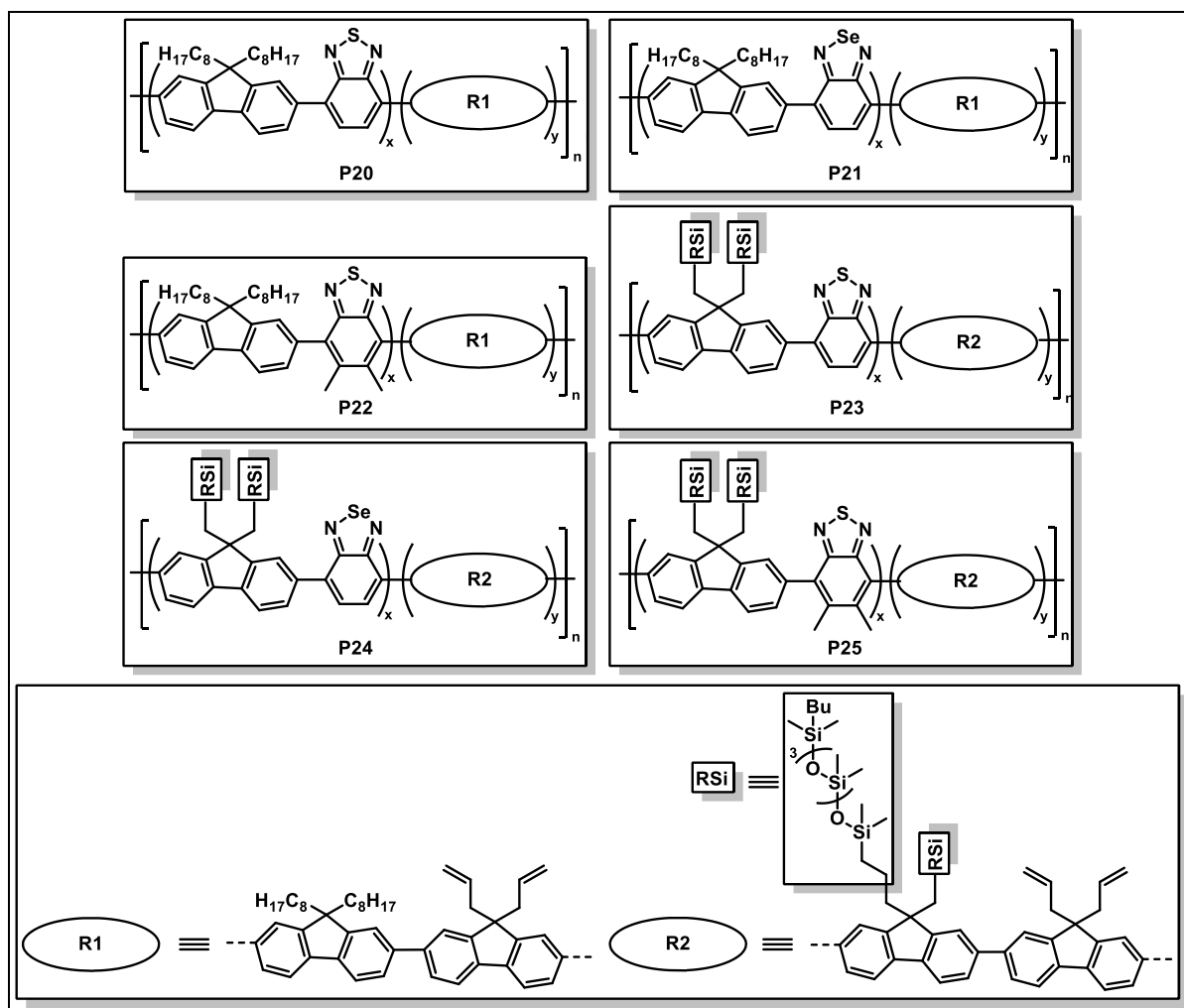
**P17:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 640$  nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 677; 741. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 640$  nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 791.

**P18:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 640$  nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 677; 741. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 640$  nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 801.

**P19:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 700$  nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 815; (898).

**PF8DPP:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 640$  nm):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 673; (738).

### Synthese der Polymere für den Einbau in die PDMS-Film



Alle hier dargestellten Polymere werden analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 3b hergestellt. Für die Polymere **P20**, **P21** und **P22** werden neben den beiden Fluoren-Monomeren **1** und **14** noch die Monomere **31**, **45** und **46** verwendet. Für die Synthese der Polymere **P23**, **P24** und **P25** wird anstelle des Fluoren-Monomers **14** das Monomer **45** verwendet.

#### Ausbeute:

**P20:** *n*-Butanol-Fraktion: 0,20 g (66 %).

**P21:** Hexan-Fraktion: 0,17 g (73 %).

**P22:** Hexan-Fraktion: 0,04 g (17 %).

**P23:** Chloroform-Fraktion: 0,51 g (71 %).

**P24:** Hexan-Fraktion: 0,21 g (22 %).

**P25:** Chloroform-Fraktion: 0,51 g (71 %).

**Charakterisierung:****P20:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,94 – 7,32 (m, aromatische H); 6,90 – 6,72 (m, 2H); 5,84 (d,  $J$  = 17,7 Hz, 2H); 5,31 (d,  $J$  = 11,0 Hz, 2H); 2,15 (s, CH<sub>2</sub>); 1,11 – 0,43 (m, aliphatische CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 55,1; 34,7; 28,3; 27,1; 22,7; 14,0; 10,3. Auf Grund zu geringer Intensität keine aromatischen Signale zu erkennen. Für **P21** und **P22** werden die identischen Aufspaltungen erhalten.

**P23:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,20 – 7,51 (m, aromatische H); 6,97 – 6,71 (m, 2H); 5,67 – 5,36 (m, 2H); 5,14 – 4,74 (m, 2H); 2,15 (s, CH<sub>2</sub>); 1,40 – 0,34 (m, aliphatische CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>); 0,13 - -0,15 (m, CH<sub>3</sub>, Siloxan). **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 26,3; 25,4; 17,9; 13,8; 1,1; 0,3. Auf Grund zu geringer Intensität keine aromatischen Signale zu erkennen. Für **P24** und **P25** werden die identischen Aufspaltungen erhalten.

**GPC:**

**P20:** (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n$  = 30.400 g/mol;  $M_w$  = 90.300 g/mol; PDI = 2,97.

**P21:** (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n$  = 2.800 g/mol;  $M_w$  = 3.700 g/mol; PDI = 1,29.

**P22:** (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n$  = 13.600 g/mol;  $M_w$  = 25.300 g/mol; PDI = 1,86.

**P23:** (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n$  = 9.200 g/mol;  $M_w$  = 13.800 g/mol; PDI = 1,51.

**P24:** (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n$  = 3.500 g/mol;  $M_w$  = 5.800 g/mol; PDI = 1,65.

**P25:** (CHCl<sub>3</sub>):  $M_n$  = 10.000 g/mol;  $M_w$  = 17.200 g/mol; PDI = 1,71.

**TGA:**

**P20:**  $T_{Zers.}$  = 454 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P21:**  $T_{Zers.}$  = 412 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P22:**  $T_{Zers.}$  = 449 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P23:**  $T_{Zers.}$  = 462 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P24:**  $T_{Zers.}$  = 432 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**P25:**  $T_{Zers.}$  = 459 °C (Temperatur am Wendepunkt).

**DSC:**

**P20:** Heizkurve 2(10 °C/min):  $T_g$  = 108 °C. Kühlkurve(-10 °C/min):  $T_g$  = 101 °C.

**P21:** Heizkurve 2:  $T_g$  = 72 °C. Kühlkurve(-10 °C/min):  $T_g$  = 75 °C.

**P22:** Heizkurve 2(10 °C/min):  $T_g$  = 126 °C. Kühlkurve(-10 °C/min):  $T_{1/exo}$  = 61 °C;  $T_g$  = 124 °C.

**UV/Vis**

**P20:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = (313); 321; 339; 448. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = (324); 340; 465.

**P21:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 337; 461. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 338; 470.

**P22:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 327; (336); 372. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 329; 370.

**P23:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = (312); 321; (335); 446. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = (315), 321; (336); 460.

**P24:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = (337); 343; 469. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = (337); 344; 481.

**P25:** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 316; (325); 365. (Film):  $\lambda_{\text{max. Abs.}}$  [nm] = 315; (325); 368.

**PL:**

**P20:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 330 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 549. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 330 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 541.

**P21:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 440 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 587. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 440 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 578.

**P22:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 350 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 523. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 350 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 507.

**P23:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 330 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 548. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 440 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 539.

**P24:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 340 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 590. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 340 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 580.

**P25:** (CHCl<sub>3</sub>): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 350 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 515. (Film): ( $\lambda_{\text{exc.}} = 350 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max. Em.}}$  [nm] = 496.

## 5. Anhang

### 5.1. Danksagung

Mein größter Dank gilt *Prof. Dr. Ullrich Scherf*, für die möglich zur Anfertigung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe. Ich bin sehr dankbar für die freundliche und immer hilfsbereite Betreuung und der stets offenen Tür bei Fragen oder Problemen. Mir hat die Bearbeitung dieses Themas immer sehr viel Spaß und Freude bereitet.

Bei *Prof. Dr. Michael W. Tausch* von der Arbeitsgruppe Didaktik der Chemie der Bergischen Universität Wuppertal bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

*Dr. Thorsten Felder* danke ich für die Bereitstellung der in der Arbeit verwendet Siloxane sowie den Aufenthalt bei Momentive Performance Materials.

Bei *Dr. Sybille Allard* sowie meinen Kollegen *Dr. Markus Mühlinghaus* und *Dr. Florian Trilling* bedanke ich mich für die Übernahme der Korrekturen, auch wenn es an manchen Stellen vielleicht etwas trocken war.

Anke Helfer und Sylwia Adamszyk danke ich für die Durchführung der zahlreichen analytischen Messungen und der immer großen Hilfsbereitschaft. Die durchgeführten Messungen haben einen großen Teil zu dieser Arbeit beigetragen.

Ein ganz besonderer Dank gilt natürlich dem ganzen Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme, die tolle Zusammenarbeit, das gute Arbeitsklima sowie zahlreiche Ratschläge und fachliche Diskussionen.

Meiner Familie und meiner Frau Nadja gilt jedoch mein größter Dank, da sie mich während der gesamten Zeit unterstützt und immer an mich geglaubt haben. Dafür möchte ich euch von ganzem Herzen Danken.

---

## 5.2. Literaturverzeichnis

### 1. *Silicone Verbindungen und Eigenschaften*

[[https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6415\\_DE.pdf](https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6415_DE.pdf)], Wacker Chemie AG.

2. W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*. Weinheim, Verlag Chemie, **1960**.

3. N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. Weinheim VCH, **1990**.

4. *Silikone in der Medizin* [<http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/MMV0396-03.pdf>], DOW Corning France

5. S. Grigorad, *Computational modeling of polymer*, J.B. Bicerano, CRC Press New York. **1992**, S. 161.

6. A. Dupont, *Characterization of Silicones*

[<http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/Chapter2.pdf>], DOW Corning France

7. J. Lambrecht, H. P. Wolf, E. Gerlach. *Silikonelastomere: Werkstoffe für Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter*. VDE-Verlag, **2003**. S. 17.

8. F. Faglioni, M. Blance, W. A. Goaddard, D. Saunders. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, S. 1714.

9. B. Marcinies. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. Oxford, Pergamon, **1992**.

10. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, S. 188.

11. A. J. Barry. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, S. 2916.

12. C. Chatgialoglu. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, S. 1229.

13. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, S. 974.

14. P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, S. 438.

15. A. J. Chalk, J. F. Harrod. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, S. 16.

16. P. F. Lu. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, S. 7157.

17. M. Raststätter, A. Zulys, P. W. Roesky. *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, S. 3606.

18. Y. Horino, T. Livinghouse. *Organometallics*, **2004**, *23*, S. 12.

19. A. N. Nesmeyanov, R. K. Freidlina, E. C. Chukovskaya. *Tetrahedron*. **1962**, *17*, S. 61.

20. M. A. Schroeder, M. S. Wrighton. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, S. 345.

21. J. Y. Wu, B. N. Stanzl, T. Ritter. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, S. 13214.

22. A. M. Tondreau, C. C. H. Atienza, K. J. Weller, S. A. Nye, K. M. Lewis, J. G. P. Delis. *Science*. **2012**, *335*, S. 567.

23. K. Fujita, Y. Sumino, K. Die, S. Tamba, K. Shono, J. Shen, T. Nishino, A. Mori, T. Yasuda. *Macromolecules*. **2016**, *49*, S. 1259.

---



- 
24. S. Nishikawa, S. Kami, N. Ahikin, D. Haswan, T. Uno, T. Itoh, M. Kubo. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, S. 622.
  25. H.-G. Nothofer, *Flüssigkristalline Polyfluorene*. Universität Potsdam, Dissertation, **2001**.
  26. J.-M. Koenen, *Hyperverzweigte Polyfluorene*. Universität Wuppertal, Dissertation, **2011**.
  27. M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, S. L1433.
  28. M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, S. 2465.
  29. M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brian, W. Wu. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, S. 1737.
  30. U. Scherf, D. Neher, *Polyfluorenes*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, **2008**.
  31. S. B. Nehls, *Naphthalene Based Conjugated Materials*. Universität Wuppertal Dissertation, **2005**.
  32. T. Yamamoto. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, S. 999.
  33. T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota. *Chem. Lett.* **1988**, *17*, S. 1153.
  34. T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, S. 223.
  35. N. Auner, J. Weis, *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*. VCH-Verlag Weinheim, **1996**.
  36. R. J. P. Corriu, D. Leclercq. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, S. 1420-1436.
  37. M. Funahashi, A. Sonoda. *Org. Electron.* **2012**, *13*, S. 1633-1640.
  38. J. Lee, A-R. Han, J. Kim, Y. Kim, J. H. Oh, C. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, S. 20713 - 20721.
  39. H.-J. Cho, B.-J. Jung, N. S. Cho, J. Lee, H.-K. Shim. *Macromolecules.* **2003**, *36*, S. 6704.
  40. G. Klärner, J.-I. Lee, V. Y. Lee, E. Chan, J.-P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott, R. D. Miller. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, S. 1800.
  41. J. I. Lee, G. Klärner, R. D. Miller. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, S. 1083.
  42. W.-L. Yu, J. Pei, W. Huang, A. J. Heeger. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, S. 828.
  43. G. Zeng, W.-L. Yu, S.-J. Chua, W. Huang. *Macromolecules.* **2002**, *35*, S. 6907.
  44. F. H. Winslow. *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, S. 101.
  45. U. Scherf, K. Müllen. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, S. 489.
  46. N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, S. 513.
  47. T. S. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers*. New York, Marcel Dekker, **1998**.
  48. U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Göbel, K. Müllen, H. Bässler. *Chemical Physics Letters.* **1995**, *240*, S. 373.
  49. S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf. *Applied Physics Letters.* **1996**, *68*, S. 1090.
-

- 
50. C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, V. Wittwer. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, S. 920.
  51. K. Chmil, U. Scherf. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1993**, *14*, S. 217.
  52. A. Eckstein, C. Friedrich, A. Lobbrecht, R. Spitz, R. Mülhaupt. *Acta Polym.* **1997**, *48*, S. 208.
  53. T. Kanbara, N. Saito, T. Yamamoto, K. Kubota. *Macromolecules.* **1991**, *24*, S. 5883.
  54. T. Yamamoto. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, S. 1153.
  55. S. Kirstein, G. Cohen, D. Davidov, U. Scherf, M. Klapper, K. Chmil, K. Müllen. *Synth. Met.* **1995**, *69*, S. 415.
  56. M. Shimizu, Y. Asai, Y. Takeda, A. Yamatani, T. Hiyama. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, S. 4084.
  57. J. Roncali. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, S. 711.
  58. A. Karpfen, M. Kertesz. *J. Phys. Chem.* **1992**, *95*, S. 7680.
  59. J. W-P. Lin, L. P. Dudek. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1980**, *18*, S. 2869.
  60. A. Iraqi, G. W. Barker. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, S. 25.
  61. S. Guillerez, G. Bidan. *Synth. Met.* **1998**, *93*, S. 123.
  62. A. Berlin, G. A. Pagani, F. Sannicolo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, S. 1663.
  63. T. Olinga, B. Francois. *Synth. Met.* **1995**, *69*, S. 297.
  64. K. Krishnamoorthy, M. Kanungo, A. V. Ambade, A. Q. Contractor, A. Kumar. *Synth. Met.* **2002**, *125*, S. 441.
  65. M. Ballauff. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, S. 253.
  66. K.-Y. Jen, G. G. Müller, R. L. Elsenbaumer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *17*, S. 1346.
  67. R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, R. Oboodi. *Synth. Met.* **1986**, *15*, S. 169.
  68. M. Pomerantz, J. J. Tseng, H. Zhu, S. J. Sproull, J. R. Reynolds, R. Uitz, H. J. Arnott, M. I. Haider. *Synth. Met.* **1991**, *41*, S. 825.
  69. S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl. *Macromolecules.* **1987**, *20*, S. 212.
  70. M. Sato, H. Morii. *Macromolecules.* **1991**, *24*, S. 1196.
  71. R. D. McCullough. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, S. 93.
  72. R. S. Loewe. *Macromolecules.* **2001**, *34*, S. 4324.
  73. I. Osaka, R. D. McCullough. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, S. 1202.
  74. R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, S. 17542.
  75. R. H. Lohwasser, M. Thelakkat. *Macromolecules.* **2011**.
-

- 
76. L. Zhai, R. L. Pilston, K. L. Zaiger, K. K. Stokes, R. D. McCullough. *Macromolecules*. **2002**, *36*, S. 61.
77. R. Tkachov, V. Senkovskyy, H. Komber, J.-U. Sommer, A. Kiriy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, S. 7803.
78. K. Tsuchiya, K. Ando, T. Shimomura, K. Ogino. *Polymer*. **2016**, *92*, S. 125.
79. A. Mori, K. Ide, S. Tamba, S. Tsuji, Y. Toyomori, T. Yasuda. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, S. 640.
80. Z.-G. Zhang, J. Wang. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, S. 4178.
81. H. van Mullekom. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. **2001**, *32*, S. 1.
82. B. S. Rolczynski, J. M. Szarko, H. J. Son, Y. Liang, L. Yu, L. X. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, S. 4142.
83. C. Brabec, U. Scherf, V. Dyankonov, V. *Organic Photovoltaics*. Weinheim, Wiley-VCH, **2014**.
84. A. Facchetti. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, S. 733.
85. E. Bundgaard, F. C. Krebs. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2007**, *91*, S. 954.
86. D. Gendron, M. Leclerc. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, S. 1225.
87. P.-L. T. Boudreault, A. Najari und M. Leclerc. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, S. 456.
88. H. N. Tsao, C. Yi, T. Moehl, J.-H. Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Mazeruddin, M. Grätzel. *Chem. Sus. Chem.* **2011**, *4*, S. 591.
89. J. Z. Brzezinski, J. R. Reynolds. *Synthesis*. **2002**, *8*, S. 1053.
90. S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf. *ACS Macro Letters*. **2012**, *1*, S. 465.
91. Y. Li, J. Zou, H.-L. Yip, C. Z. Li, Y. Zhang, C.-C. Chueh, J. Intemann, Y. Xu, P.-W. Liang, Y. Chen, A.K.-Y. Jen. *Macromolecules*. **2013**, *46*, S. 5497.
92. M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, S. 3472.
93. S. Wang, M. Kappl, I. Liebewirth, M. Müller, K. Kirchhoff, W. Pisula, K. Müllen. *Adv. Mater.* **2012**, *3*, S. 417.
94. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, S. 497.
95. K. F. Jeltsch, M. Schädel, J.-B. Bonekamp, P. Niyamakom, F. Rauscher, H. W. A. Lademann, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, K. Meerholz. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, S. 397.
-

- 
96. D. Celik, M. Krueger, C. Veit, H. F. Schleiermacher, B. Zimmermann, S. Allard, I. Dumsch, U. Scherf, F. Rauscher, P. Niyamakom. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* **2012**, *98*, S. 433.
97. N. Miyaura, A. Suzuki. *Chem. Rev.* **1995**, *7*, S. 2457.
98. A. D. Schlüter. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *10*, S. 1533.
99. J. K. Stille. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *6*, S. 508.
100. B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu. *Chem. Rev.* **2011**, *3*, S. 1493.
101. F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *51*, S. 12441.
102. J. K. Park, J. Jo, J. H. Seo, J. S. Moon, Y. D. Park, K. Lee, A. J. Heeger, G. C. Bazan. *Adv. Mater.* **2011**, *21*, S. 2430.
103. J. Kettle, M. Horie, L. A. Majewski, B. R. Saunders, S. Tuladhar, J. Nelson, M. L. Turner. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* **2011**, *95*, S. 2186.
104. M. Sévignon, J. Papillon, E. Schulz, M. Lemaire. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, S. 5873.
105. H. N. Tsao, D. M. Cho, I. Park, M. R. Hansen, A. Mavrinskiy, D. Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H. W. Spiess, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, S. 2605.
106. H. N. Tsao, D. Cho, J. W. Andreasen, A. Rouhanipour, D. W. Breiby, W. Pisula, K. Müllen. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, S. 209.
107. D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, S. 2549.
108. A. Iqbal, L. Cassar. Patent *EP61426A1*, **1982**.
109. A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal. Patent *9 4911*, **1983**.
110. M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat. Patent *EP133156A2*, **1985**.
111. F. Baebler. Patent, *EP190999A2* **1986**.
112. A. Iqbal, L. Cassar, A. C. Rochat, J. Pfenninger, O. Wallquist. *J. Coat. Technol.* **1988**, *60*, S. 37.
113. R. Kirchmayr, A. Iqbal, J. Pfenninger, A. C. Rochat, O. Wallquist. *Polym. Paint Colour J.* **1989**, *179*, S. 370.
114. R. Kirchmayr, A. Iqbal, J. Pfenninger, A. C. Rochat, O. Wallquist. *Polym. Paint Colour J.*, **1989**, *179*, S. 457.
115. A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, S. 615.
116. Z. Hao, A. Iqbal. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, S. 203.
117. W. K. Chan, Y. Chen, Z. Peng, L. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, S. 11735.
118. T. Beyerlein, B. Tieke. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, S. 182.
-

- 
119. I. Heim, B. Tieke, R. Lenz, B. Schmidhalter, A. R. Rabindranath, M. Dueggelie. *WO2005049695A1*, **2005**.
120. B. Tieke, A. R. Rabindranath, K. Zhang, Y. Zhu. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, S. 830.
121. D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu. *Macromolecules.* **2006**, *39*, S. 8347.
122. L. Bürgi, M. Trubiez, R. Pfeiffer, F. Bienewald, H. J. Kirner, C. Winnewisser. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, S. 2217.
123. W. Li, Y. An, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *J. Mater. Chem. A.* **2015**.
124. X. Zhang, L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, R. J. Kline, M. R. Hammond, I. McCulloch, M. Heeney, R. S. Ashraf, J. N. Smith, T. D. Anthopoulos, B. Schroeder, Y. H. Geerts, D. A. Fischer, M. F. Toney. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, S. 15073.
125. H.-J. Yun, S.-J. Kang, Y. Xu, S. O. Kim, Y.-H. Kim, Y.-Y. Noh, S.-K. Kwon. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, S. 7300.
126. I. Kang, H.-J. Yun, D. S. Chung, S.-K. Kwon, Y.H. Kim. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, S. 14896.
127. Z. Yi, S. Wang, Y. Liu. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, S. 3589.
128. W. Li, W. S. C. Roelofs, M. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, S. 3304.
129. A-R. Han, G. K. Dutta, J. Lee, H. R. Lee, S. M. Lee, H. Ahn, T. J. Shin, J. H. Oh, C. Yang. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, S. 247.
130. J. Y. Back, H. Yu, I. Song, I. Kang, H. Ahn, T. J. Shin, S.-K. Kwon, J. H. Oh, Y.-H. Kim. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, S. 1732.
131. B. Sun, W. Hong, Z. Yan, H. Aziz, Y. Li. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, S. 2636.
132. S. Qu, H. Tian. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, S. 3039.
133. W. Li, W. S. C. Roelofs M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, S. 13787.
134. W. Li, K. H. Hendriks, A. Furlan, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, S. 2231.
135. K. H. Hendriks, W. Li, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *Advanced Energy Materials.* **2013**, *3*, S. 674.
136. W. Li, K. H. Hendriks, A. Furlan, W. S. C. Roelofs, S. C. J. Meskers, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, S. 1565.
137. A-R. Han, J. Lee, H. R. Lee, J. Lee, S.-H. Kang, H. Ahn, T. J. Shin, J. H. Ohn, C. Yang. *Macromolecules.* **2016**, *49*, S. 3739.
-

138. J. Mei, D. H. Kim, A. L. Ayzner, M. F. Toney, Z. Bao. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, S. 20130.
139. J. E. Mark. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, S. 946.
140. J. Lee, A-R. Han, H. Yu, T. J. Shin, C. Yang, J. H. Oh. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, S. 9540.
141. U. Asawapirom. *Flüssigkristalline Polymere und Copolymere auf Thiophenbasis*. Bergische Universität Wuppertal, Dissertation, **2003**.

### 5.3. Abkürzungsverzeichnis

APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
BiPy	2,2'-Bipyridin
BPO	Dibenzoylperoxid
COD	1,5-Cyclooctadien
DAP	Direktarylierungs-Polykondensation
DCM	Dichlormethan
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformaid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EE	Ethylacetat
FET	Feld-Effekt-Transistor
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GRIM	Grignard Metathese
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
Kat.	Katalysator
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
$M_n$	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektroskopie
$M_w$	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
P3AT	Poly(3-alkylthiophen)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	Phenyl- $C_{61}$ -Buttersäuremethylester
PDHF	Poly(dihexylfluoren)
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan

---

---

PEDOT	Poly-3,4-ethyldioxythiophen
PF12	Poly(didodecylfluoren)
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PL	Photolumineszenz
PLED	Polymer Light Emitting Diode (Polymer Licht-emittierende Diode)
RT	Raumtemperatur
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>rc</sub>	Rekristallisationstemperatur
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolette Strahlung
Vis	Sichtbare Strahlung