

Molekulare und supramolekulare Eigenschaften von neuen Donor-Akzeptor- Polymeren

Dissertation

zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und in Kooperation mit dem
Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz

Felix Peter Hinkel

geboren in Neustadt an der Weinstraße

Mainz, 2014

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2010 bis November 2013 im Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Betreuung von [REDACTED] durchgeführt.

Ich danke [REDACTED] für die Möglichkeit, dieses interessante und aktuelle Thema zu bearbeiten, für seine wissenschaftliche Betreuung, die hilfreichen Ratschläge und für die vielen motivierenden Gespräche. Auch möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Gruppe für ihre stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

*„In den Wissenschaften ist viel Gewisses, sobald man sich von den Ausnahmen nicht irre machen
läßt und die Probleme zu ehren weiß.“*

- Johann Wolfgang von Goethe

Abkürzungsverzeichnis

2DWAXS	zweidimensionale Weitwinkelröntgenstreuung
A	Akzeptor
AFM	atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
br	breit
D	Donor
d (bei NMR-Daten)	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
<i>o</i> -DCB	1,2-Dichlorbenzol
DCM	Dichlormethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
dropcast	Auftropfen
TCE-d ₂	deutერიertes Tetrachlorethan
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
CDCl ₂	deutერიertes Dichlormethan
FD	Feld-Desorption
GIWAXS	grazing incidence wide angle X-ray scattering (streifender Einfall – Weitwinkelröntgenstreuung)
h	Stunden
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
Li-TFSI	Lithium Bis(trifluormethan)sulfonimid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
M	Molare Masse
M _n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
M _w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
m/z	Masse pro Ladung
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Time Of Flight
Min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
OFET/FET	(organischer) Feldeffekttransistor
OLED	organische lichtemittierende Diode
OPV	organische Photovoltaik
P3HT	Poly(3-hexyl)thiophen

PIA	photoinduzierte Absorption
PLQE	Photolumineszenzquantenausbeute
POM	Polarisationsmikroskopie (Polarized Optical Microscopy)
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
q	Quartett
rpm	Umdrehungen pro Minute (Rounds Per Minute)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
spin-coat	Aufschleudern
Spiro-MeOTAD	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'- spirobifluoren
t	Triplet
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THz	Terrahertz
TMS	Trimethylsilyl
UV/VIS	Ultraviolett-Visible
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung (Wide Angle X-Ray Scattering)
z.B.	zum Beispiel
δ	chemische Verschiebung [ppm]
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
η	Wirkungsgrad (Solarzelle) [%]
λ	Wellenlänge [nm]
μ	Ladungsträgermobilität (FET) [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Organische Elektronik	2
1.2 Ladungstransport in Organischen Halbleitern	3
1.5 Elektronische Anwendungsmethoden	5
1.5.1 Feldeffekttransistoren	5
1.5.2 Farbstoffsolarzellen	6
1.5.3 Mehrschichtensolarzellen	8
1.4 Supramolekulare Organisation	9
1.5 Organische Halbleitermaterialien	10
1.6 4 <i>H</i> -Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (CDT)	13
1.6.1 CDT-BTZ : 4 <i>H</i> -Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (CDT) – Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (BTZ)-Copolymere	14
1.7 Der Einfluss von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen	15
1.8 Literaturverzeichnis	18
2 Motivation und Zielsetzung	27
2.1 Donor-Akzeptor Polymere	27
2.2 Der Seitenketteneffekt: <i>cis</i> - und <i>trans</i> - Alkenylsubstituenten zur Optimierung von Löslichkeit und Packungsverhalten	29
2.3 Materialien für Farbstoffsensibilisierte Solarzellen	31
2.4 Literaturverzeichnis	32
3 Donor-Akzeptor (D-A)-Polymere	35
3.1 Synthese	36
3.2 Molekulargewicht und thermische Beständigkeit der Polymere	46
3.3 Methoden zur Molekulargewichtssteigerung von P1	51
3.3.1 GIWAXS-Studien von P1_{SH}	56
3.4.2 Feldeffekttransistoren von P1_{SH}	57
3.4.3 HALL-Effekt von P1_{SH}	63
3.4 Supramolekulare und elektronische Eigenschaften von P1_{THIO} , P2 und P3	67
3.5 Einflüsse der Akzeptorvariation: UV/Vis-Spektroskopie an P4 und P5 – Untersuchung des intramolekularen Ladungstransfers	72
3.6 Elektronische und supramolekulare Eigenschaften von P4c und P5	74
3.7 Zusammenfassung	79
3.8 Literaturverzeichnis	80

4 Der Seitenketteneffekt: <i>cis</i>- und <i>trans</i>- Alkenylsubstituenten zur Optimierung von Löslichkeit und Packungsverhalten	85
4.1 Synthese	86
4.2 FET-Messungen für P6 und P7	93
4.3 GIWAXS-Studien für P6 und P7	95
4.4 <i>cis-trans</i> -Isomerisierung der Seitenketten	96
4.4.1 Isomerisierungsstudien an CDT(<i>cis</i>)	97
4.4.2 Isomerisierungsstudien an P6	99
4.4.3 Löslichkeitsstudien vor und nach der Isomerisierung	106
4.5 Zusammenfassung	108
4.6 Azobenzolseitenketten als reversible Schalter in D-A Polymeren	110
4.6.1 Synthese	112
4.6.2 2DWAXS-Studien und UV/Vis-Spektroskopie an P8	117
4.6.3 Zusammenfassung	119
4.9 Literaturverzeichnis	120
5 D-π-A-Materialien für Farbstoffsolarzellen	125
5.1 Farbstoffe mit Cyanacrylatankergruppe	127
5.3.1 Synthese der Zielverbindungen	128
5.3.2 Optoelektronische Untersuchungen	134
5.3.3 Feststoffsolarzellen von 5-1 , 5-2 und 5-3	137
5.3.4 Flüssigsolarzellen von 5-1 , 5-2 und 5-3	140
5.2 Variation der elektronenziehenden Ankergruppe	143
5.2.1 Synthese der Zielverbindungen	145
5.4.2 Optoelektronische Untersuchungen an 5-21 , 5-22 und 5-23	148
5.3 Feststoffsolarzellen in Kooperation mit XXXXXXXXXX	152
5.5.1 Photoinduzierte Absorptionsspektroskopie	156
5.5.2 Photolumineszenzquantenausbeute	160
5.4 Zusammenfassung	163
5.5 Literaturverzeichnis	164
6 Zusammenfassung und Ausblick	169
6.1 Literaturverzeichnis	175
7 Experimentalteil	177
7.1 Allgemeine Methoden	177
7.2 Analytische Methoden	178

7.3 Anwendungsbezogene Untersuchungsmethoden	181
7.4 Versuchsvorschriften und Charakterisierung der Verbindungen	183
7.4.1 Verbindungen des Kapitels 3	183
7.4.2 Verbindungen des Kapitels 4	202
7.4.3 Verbindungen des Kapitels 5	216
7.5 Literaturverzeichnis	229
8 Lebenslauf	231
9 Publikationsliste	233
10 Danksagung	235

1 Einleitung

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts und Anfang des 21. Jahrhunderts veränderten innovative Neuentwicklungen unser Leben nachhaltig. Mobiltelefone, Computer, Laptops und Flachbildschirme sind nur wenige Beispiele für multimediale Elemente, die aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken sind. Technologischer Fortschritt wird unter anderem in der Entwicklung immer leichter und leistungsfähigerer Bauelemente gesehen. Der wachsende Anspruch der Nutzer dieser Bauelemente ist immens, was ein Umdenken in Bezug auf Prozessierungsmethoden und verwendete Materialien erforderlich macht. Bislang beschränkt sich die moderne, vertriebsfertige Transistortechnologie nahezu ausschließlich auf anorganische Halbleitermaterialien. Jedoch sind neben diesen hauptsächlich Silizium-basierten Halbleitern immer mehr organische Halbleiter in den Fokus der Aufmerksamkeit gerückt^{1,2}, was sich anhand der steigenden Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen in den letzten Jahrzehnten belegen lässt.

Organische Halbleiter erfreuen sich steigender Beliebtheit, da sie eine kostengünstigere und umweltfreundlichere Alternative zu ihren anorganischen Pendanten darstellen^{3,4}. Ebenso stehen ihre einfache, großflächige Prozessierbarkeit aus Lösung auf flexible Substrate und die steigende Leistung in elektronischen Bauteilen im Fokus des Interesses moderner Wissenschaft. So wurden beispielsweise schon organische Feldeffekttransistoren (OFETs)^{5,6}, lichtemittierende Dioden (OLEDs)⁷⁻¹⁰ und Solarzellen (OPV)^{11,12} mit diesen Materialien gefertigt und zeigten bereits sehr starke Leistungen, die den Silizium-basierten Technologien in naher Zukunft den Rang ablaufen könnten.

1.1 Organische Elektronik

Im Jahre 2000 erhielten HEEGER, MACDIARMID und SHIRAKAWA den Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung leitfähiger Polymere. Diese Entdeckung aus dem Jahre 1977 basierte auf der chemischen Dotierung von Polyacetylen **1-1** mit Iod¹³⁻¹⁵. Dies zeigte, dass auch organische Moleküle elektrischen Strom leiten können. Diese Tatsache wurde lange Zeit für nicht möglich gehalten, obwohl schon frühere veröffentlichte Studien die Leitfähigkeit von Perylen **1-2** nach Behandlung mit Brom¹⁶ oder pyrolysiertem, periodiertem Polypyrrol **1-3** zeigten¹⁷. Im Jahre 1972 war es der Amerikaner Alan J. HEEGER, der erstmals Ladungstransferkomplexe auf Basis von TCNQ **1-4** und *N*-Methylphenazin **1-5** publizierte und deren Leitfähigkeit demonstrierte¹⁸. 1974 wurde die Supraleitfähigkeit von TCNQ-Tetrathiafulvalen (TTF) **1-6** -Komplexen entdeckt¹⁹.

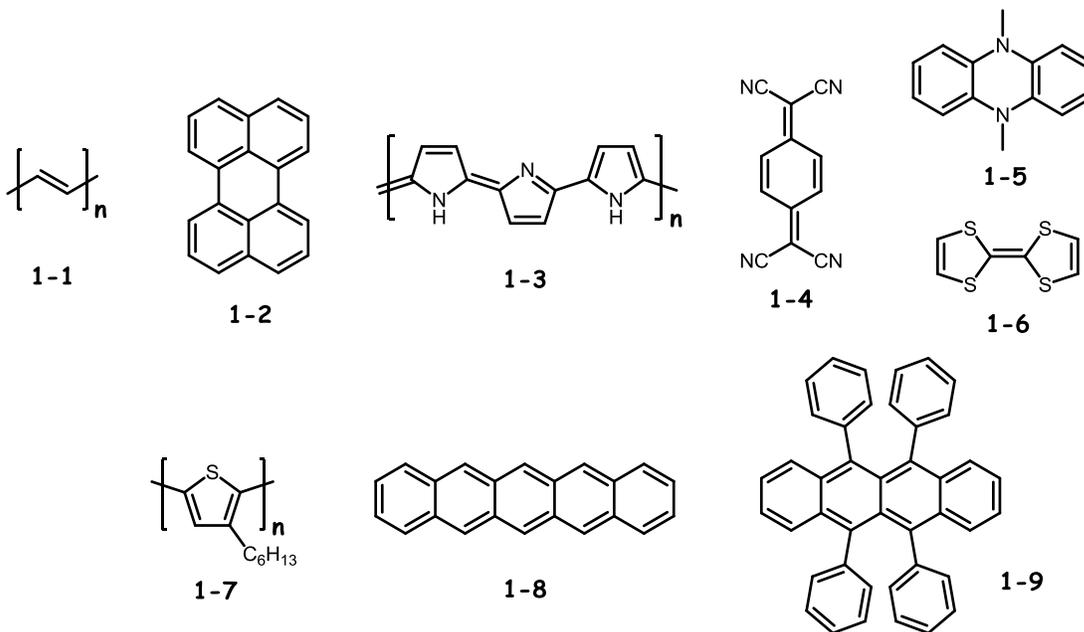


Abbildung 1-1: Strukturen der ersten leitfähigen organischen Moleküle und modernen Halbleitern.

Der erste organische Halbleiter wurde 1974 veröffentlicht. Es wurde beschrieben, dass Melanin²⁰, welches in Hautzellen als Pigment natürlich vorkommt, nach Anlegen einer äußeren Spannung den elektrischen Strom leitet. Heute gibt es eine Reihe an organischen

Halbleitermaterialien. Die bekanntesten sind dabei das Poly(3-hexyl)thiophen (P3HT) **1-7**²¹, das industriell großtechnisch hergestellt werden kann, und kleine Moleküle wie Pentacen **1-8** und Rubren **1-9**²². Rubren weist dabei mit $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ die höchste gemessene Ladungsträgermobilität im Einkristall auf²³. Die Vielfalt an Variationsmöglichkeiten scheint unbegrenzt, sodass immer neue Materialien veröffentlicht werden, die sehr gute Leistungen in elektronischen Bauteilen zeigen (Kapitel 1.5).

1.2 Ladungstransport in Organischen Halbleitern

Die klassische Theorie eines Ladungstransports in Halbleitern wird beschrieben durch das Bändermodell. Die Ladungen können sich dabei durch thermische Anregung innerhalb eines Energiekontinuums, welches durch die starke Kopplung der Energieniveaus von einzelnen Zuständen entsteht, frei bewegen. Dieses Modell trifft sehr gut auf anorganische Halbleiter wie Silizium zu, ist aber für den gleichen Prozess in organischen Halbleitern, welcher durch die schwache Kopplung von benachbarten Molekülen charakterisiert wird, unzutreffend. Das Übertragungsmodell („hopping model“)²⁴ bietet hier eine präzisere Beschreibung. In diesem Fall wird angenommen, dass der Ladungstransport als Übertragung von Ladungen zwischen zwei lokalisierten Zuständen stattfindet²⁵. Dabei wird die benötigte Energie aus den Gitterschwingungen, einem Phononen-unterstützten Prozess, bezogen²⁶. Im Jahre 1992 wurde der Amerikaner Rudolph A. MARCUS für seine Theorie zur Elektronenübertragung in organischen Systemen mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Diese Theorie ist essentiell für die mathematische Berechnung des Ladungstransports in organischen Halbleitermaterialien.

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{AB}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_b T}} e^{\frac{-(\lambda + \Delta G^0)}{4\pi\lambda k_b T}} \quad (\text{Gleichung 1-1})$$

Die Gleichung 1-1 beschreibt die Geschwindigkeit k_{et} , mit welcher ein Elektron von einer chemischen Spezies (Donor) auf eine andere (Akzeptor) übertragen wird, durch H_{AB} , die elektronische Kupplung der Zustände und λ , die Reorganisationsenergie.

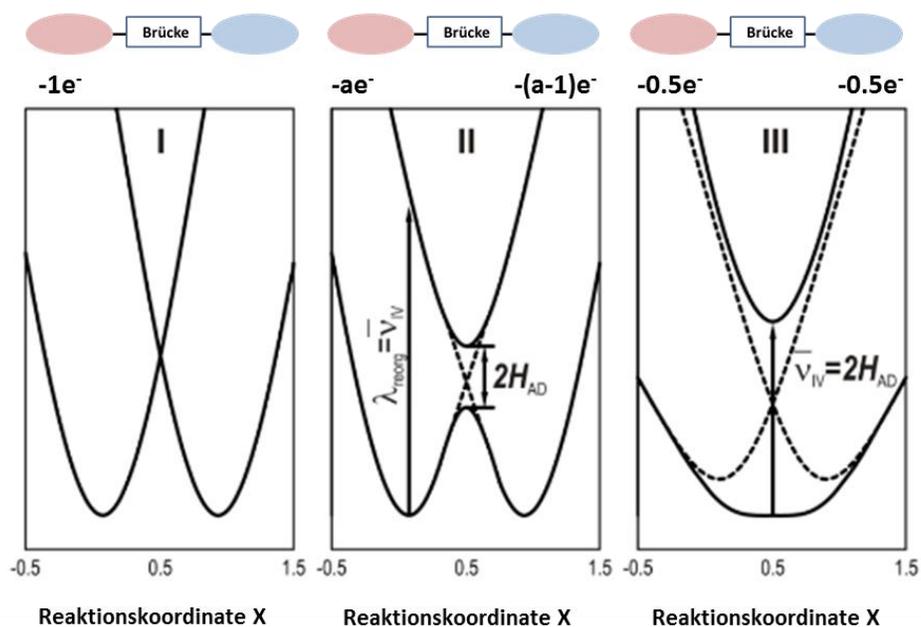


Abbildung 1-2: Potentiale der Elektronenübergänge (Selbstaustausch) in Relation zu den angeregten Zuständen. Nach der Gleichung von MULLIKEN-HUSH für zwei Zustände²⁷.

Die MARCUS-Theorie wurde ursprünglich formuliert, um Redoxprozesse, welche bei chemischen Molekülen den Ladungszustand, aber nicht die Struktur verändern, zu beschreiben. 1967 führten ROBIN und DAY²⁸ eine Klassifizierung für gemischt-valente Verbindungen mit zwei (oder mehreren) Redoxzentren ein, welche sich in drei Subkategorien aufteilt: a) die Redoxzentren sind lokalisiert und verhalten sich als getrennte Einheiten, b) es existiert eine intermediäre Kopplung der gemischt-valenten Zentren und c) die Kopplung ist so stark, dass das System vollständig delokalisiert ist und die intermediären Zustände den Redoxzentren zugeschrieben werden. Die wichtigsten Parameter zur Einteilung in die jeweilige Klasse sind wiederum H_{AB} zwischen den Redoxzentren und λ , welche den Elektronentransfer beschreibt. Im Extremfall von a) mit $H_{AB} = 0$ kann sich das freie Elektron innerhalb beider harmonischen Potentiale mit gleicher Kraftkonstante von 2λ aufhalten. Es kann kein vertikaler Elektronenübergang aus einem der Potentiale in das nächste erfolgen. Für Verbindungen der Kategorie b) gilt $\lambda / H_{AB} > 2$ und für Verbindungen von c) gilt $\lambda / H_{AB} < 2$. Die potentielle Energieoberfläche für den Selbstaustausch besteht daher nur für b) aus einem Paar von isoenergetischen

Grundzuständen, während für c) ein einzelner breiter Grundzustand charakteristisch ist (Abbildung 1-2).

Damit ein elektronisches Bauteil wie ein FET (Kapitel 1.3.1) aus einem organischen Halbleiter gute Eigenschaften zeigt, braucht es hohe Übertragungsraten. Diese sind begünstigt durch eine effiziente elektronische Kupplung H_{AB} der beteiligten Zustände; eine hohe Polarisierbarkeit ist bevorzugt. Atome mit Elektronen in ihren d-Orbitalen (Schwefel, Selen) an der Peripherie des Materials tragen dazu besonders bei. Die Reorganisationsenergie λ sollte möglichst niedrig sein. Sie nimmt normalerweise mit steigendem Abstand zwischen zwei Übertragungszuständen zu – ein Nachteil, der sich durch eine sehr enge Packung (siehe Kapitel 1.4) verhindern lässt²⁹. Der letzte Parameter ist die freie GIBBS Energie ΔG^0 , welche in einem einheitlichen Material die durch das elektrische Feld induzierte Potenzialdifferenz zweier Moleküle darstellt. Diese Energie sollte im Idealfall einen negativen Wert besitzen. Sollte sie einen positiven Wert annehmen, verhindert dies die Ladungsübertragung und wird im Englischen als „trapping“ bezeichnet³⁰.

1.3 Elektronische Anwendungsmethoden

Organische Halbleiter gelten als zukunftsorientierte Alternative zu Silizium-basierter Elektronik³¹. Diese Arbeit fokussiert sich auf deren Anwendung in Feldeffekttransistoren (FET) und Solarzellen (OPV). Die elektronischen Bauteile werden im Folgenden beschrieben.

1.3.1 Feldeffekttransistoren

Am besten lässt sich die Funktionsweise eines FET³²⁻³⁵ als unipolarer, spannungsgesteuerter Schalter beschreiben, der sowohl Loch (bzw. Defektelektronen)- als auch Elektronenleitung zwischen einer Quelle („source“) und einem Abfluss („drain“) nach Anlegen einer Spannung an der Gate-Elektrode möglich macht (Abbildung 1-3)³⁶. Den Zusammenhang zwischen dem Quelle-Abfluss Strom I_{SD} und der Quelle-Abfluss Spannung V_{SD} bei gegebener Gate-Spannung V_G

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \mu_{FE} C_i \left[(V_G - V_{th}) V_{SD} - \frac{1}{2} V_{SD}^2 \right] \quad (\text{Gleichung 1-2})$$

nutzt man, um die Ladungsträgermobilität μ_{FE} zu errechnen^{37,38}. Dabei sind W und L die Kanalweite und -länge, C_i die Kapazität des Dielektrikums und V_{th} die Grenzspannung, die beschreibt, bei welcher Gate-Spannung ein signifikanter Stromfluss beginnt³⁹. Die Art des Ladungstransportes ist abhängig von den Materialien, Lochleiter (p-Typ)⁴⁰ sollten ein niedriges Oxidationspotential besitzen und Elektronenleiter (n-Typ)^{41,42} wiederum ein niedriges Reduktionspotential⁴³.

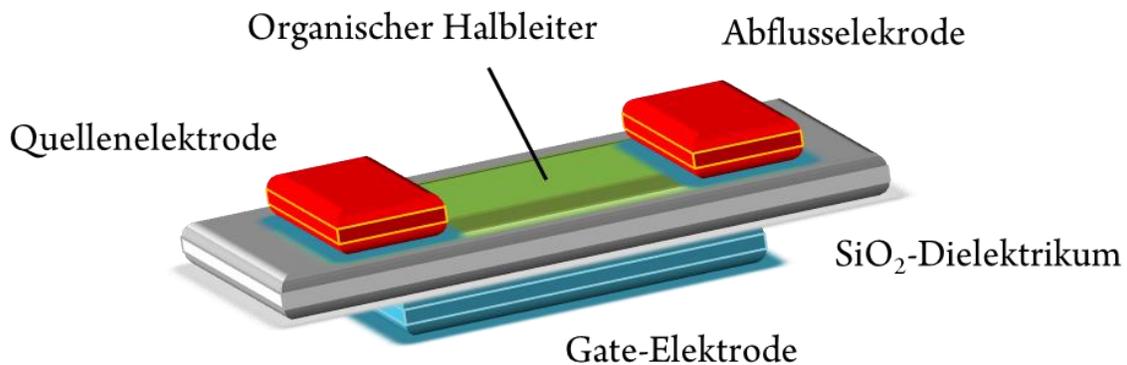


Abbildung 1-3: Schematischer Aufbau eines „top-contact – bottom gate“ FETs.

1.3.2 Farbstoffsolarzellen

Das Feld der organischen Solarzellen zielt auf die Erzeugung von elektrischer Energie aus der elektromagnetischen Strahlungsenergie des Sonnenlichtes. Abbildung 1-8 zeigt den schematischen Aufbau einer Farbstoffsolarzelle⁴⁴. Der Aufbau lässt sich durch fünf Komponenten beschreiben⁴⁵: zum Ersten einer Photoanode, gefolgt von einer mesoporösen Titandioxidschicht (oder andere Metalloxide), an der der Farbstoff (Sensibilisator) anhaftet. An vierter Stelle folgt eine Schicht bestehend aus einem Elektrolyten und einem flüssigen Redoxsystem (Flüssigsolarzellen) wie I^-/I_3^- oder einem Lochleiter (Feststoffsolarzellen)⁴⁶ und letztendlich eine Gegenelektrode. Licht strahlt in die Zelle ein und wird von dem Farbstoff absorbiert, dabei kommt es zur Separation von Ladungspaaren und zur Elektroneninjektion in das Leitungsband von TiO₂. Die auf dem

Farbstoff entstehenden Defektelektronen werden durch das Redoxsystem oder den Lochleiter regeneriert, der wiederum durch die Gegenelektrode reduziert wird. Der Wirkungsgrad einer Solarzelle η lässt sich errechnen zu:

$$\eta (\%) = \frac{J_{SC}(mA\ cm^{-2})(V)ff}{(mW\ cm^{-2})} \quad (\text{Gleichung 1-3})$$

wobei V_{OC} die Leerlaufspannung, J_{SC} die kurzgeschlossene Stromdichte und I_0 die Energie des einfallenden Sonnenlichts ist. Der einheitslose Füllfaktor ff ist ein Maß dafür, wie weit die Fläche in einer $\frac{J_{SC}}{V_{OC}}$ Kurve gefüllt ist, wobei das Produkt $J_{mp}V_{mp}$ die Maximalwerte des Energiegewinns darstellt.

$$ff = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{SC}V_{OC}} \quad (\text{Gleichung 1-4})$$

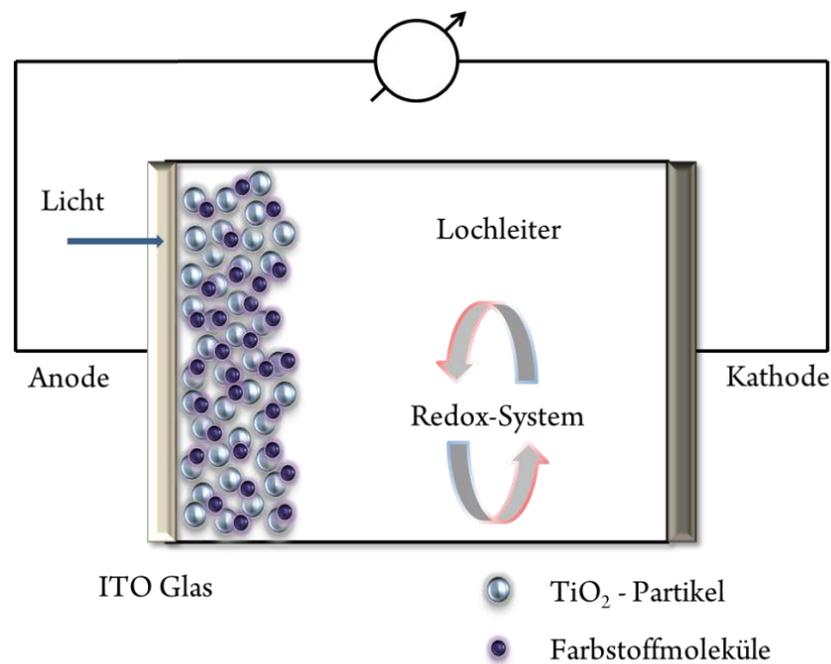


Abbildung 1-4: Aufbau einer Farbstoffsolarzelle.

1.3.3 Mehrschichtensolarzellen

Der schematische Aufbau einer Mehrschichtensolarzelle ist in Abbildung 1-5a gezeigt⁴⁷. In dieser Zelle besteht die aktive Schicht aus einer Mischung („p-n junction“)^{48,49} von

Elektronendonator und Elektronenakzeptor⁵⁰, in der Regel PC₆₁BM (Abbildung 1-5b) oder PC₇₁BM^{12,51-53}. Diese Schicht ist zwischen einer transparenten Anode und einer Gegenelektrode eingebettet. Einstrahlendes Licht generiert ein Excitonenpaar (Elektron – Loch), welches an der Grenzfläche von Donor (D) und Akzeptor(A) getrennt wird. Die Grenzfläche sollte daher die maximal Größe anstreben⁵⁴. Abbildung 1-5c zeigt das Energieniveaudiagramm der beteiligten Komponenten. Anregung durch Licht bewirkt einen Elektronenübergang aus dem HOMO in das LUMO des Donors – diese Energielücke sollte daher ca. bei 1.77 eV liegen, um durch Anregung mit Sonnenlicht maximale Wirkungsgrade in Solarzellen zu erzielen. Die verfügbare Spannung V_{OC} der Solarzelle, die Leerlaufspannung, errechnet sich aus Donor HOMO und Akzeptor LUMO.

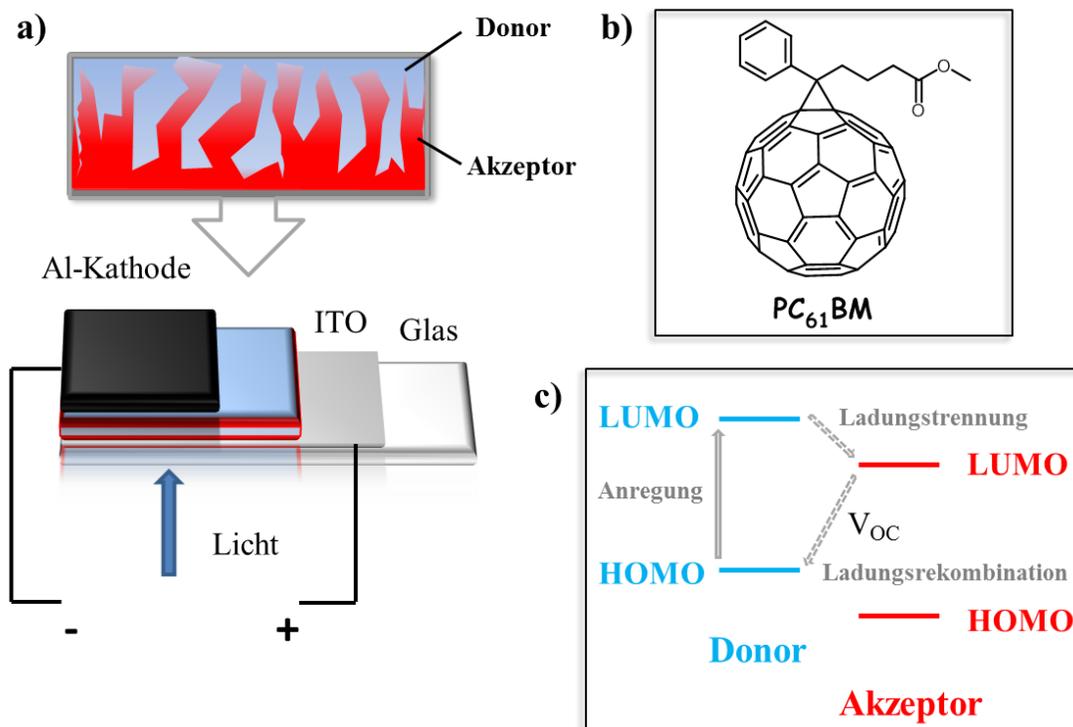


Abbildung 1-5: a) Aufbau einer Mehrschicht solarzelle^{55,56}; der Ausschnitt der aktiven Schicht wurde vergrößert. b) Der gebräuchliche Akzeptor PC₆₁BM, ein Fullerenderivat. c) Mechanismus der Wirkungsweise einer Solarzelle anhand der Grenzorbitale von Donor und Akzeptor.

1.4 Supramolekulare Organisation

Die supramolekulare Organisation eines organischen Halbleitermaterials spielt eine essentielle Rolle in Bezug auf seine Ladungsträgermobilität⁵⁷. Sehr hilfreiche Methoden zur Untersuchung dieses Packungsverhaltens sind Röntgenstreuexperimente wie die zweidimensionale Weitwinkelröntgenstreuung („two-dimensional wide angle Xray scattering“, 2D-WAXS)⁵⁸ und die streifender Einfall Weitwinkelröntgenstreuung („grazing incidence wide angle Xray scattering“, GIWAXS)^{59,60}. Ein einfallender Röntgenstrahl trifft auf die Probe, die durch einen Extruder zu einem dünnen Faden gepresst wurde, und wird von einem zweidimensionalen Detektor, einer CCD-Kamera, aufgenommen. Durch Auswertung der in meridionaler und äquatorialer Ebene zur Faserachse auftretenden Reflexionen können intra- und intermolekulare Parameter bestimmt werden, wie π -Abstände und die interkolumnaren Abstände zwischen zwei Molekülen im Festkörper (2DWAXS). Bei dieser Messmethode muss beachtet werden, dass Scherkräfte, die bei der Extrusion wirken, Einfluß auf die Kristallinität und die Kristallinitätsebenen haben können⁶¹. Im Gegensatz dazu können durch GIWAXS Proben in dünnen Filmen untersucht werden⁶². Das bietet den Vorteil, dass man nicht nur Rückschlüsse auf intra- und intermolekulare Wechselwirkung ziehen, sondern auch Interaktionen zwischen der Substratoberfläche und dem Material untersuchen kann. Dies ist wichtig, da die Leistung von lösungsprozessierten elektronischen Bauelementen von der Wechselwirkung zwischen Substrat und Probe abhängt. Das Messprinzip verändert sich dabei nur geringfügig dadurch, dass der Röntgenstrahl nicht orthogonal auf die Probe einfällt. Eine schematische Illustration der Messdaten und die Zuordnung der Reflexionen sind in Abbildung 1-6 gezeigt. Ebenso kann die Röntgendiffraktion (XRD) angewandt werden. Diese Methode beruht auf der BRAGG Gleichung⁶³,

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Gleichung 1-5})$$

welche den Zusammenhang zwischen der Anregungswellenlänge λ und dem Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Streuebene θ beschreibt. Dabei ist n die Ordnung der Reflexion und d der Abstand der Gitterebenen. Dabei wird ein dünner

Probenfilm auf einer Glasoberfläche aufgetragen. Dieser Film wird von einem Röntgenstrahl getroffen und der gestreute Strahl wird mit dem Einstrahlungswinkel korreliert (siehe Gleichung 1-2)^{64,65}.

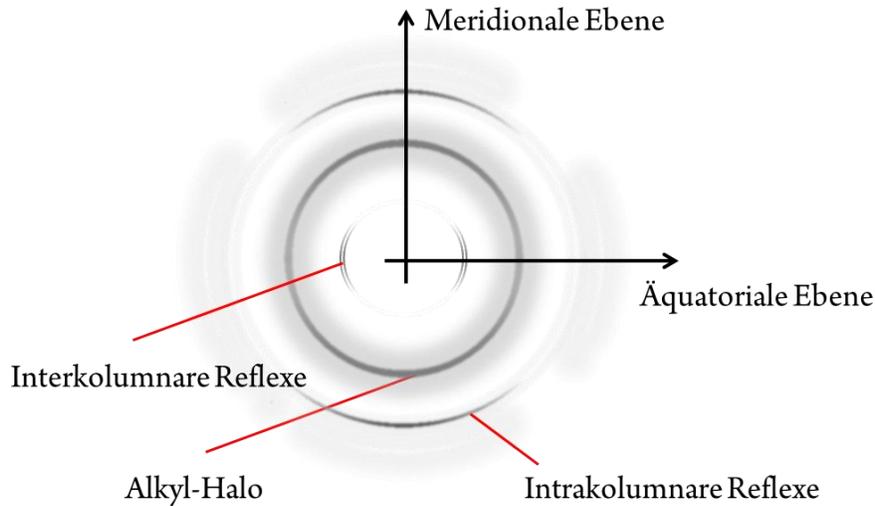


Abbildung 1-6: Auswertung der Daten einer WAXS-Messung anhand eines fiktiven Beispiels.

1.5 Organische Halbleitermaterialien

Die Herausforderung moderner Halbleitertechnologie ist die Anpassung von chemischen Strukturen an das gewünschte Anwendungsgebiet. Eine große Auswahl an Donoren (D, u.a. Thiophenstrukturen) und Akzeptoren (A, u.a. Isoindigo, Diketopyrrolopyrrol (DPP)) sind bekannt und können nach dem Baukastenprinzip kombiniert werden. Ladungsträgermobilitäten von bis zu $21.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ wurden bereits veröffentlicht^{66,67}. Polythiophen-basierte Halbleiterstrukturen⁶⁸ zeigten bereits gute Eigenschaften in FETs^{69,70} wie das P3HT **1-7**⁷¹⁻⁷⁵ mit $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und **1-10**⁷⁶ mit $1.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. In „top-gate“ Bauteilen auf PET zeigte **1-11**⁷⁷ eine Ladungsträgermobilität von $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Eine Vielzahl an DPP-Polymeren wurde bereits untersucht; **1-12a**⁷⁸ zeigte eine Ladungsträgermobilität von $4.9 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, **1-12b**⁷⁸ von $8.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und **1-12c**⁶⁶ von $12.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Gute Elektronenmobilität zeigten bereits einige publizierte Isoindigo-D-A-Polymere: $3.62 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**1-13a**)⁷⁹ und $2.48 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**1-13b**)^{80,81}.

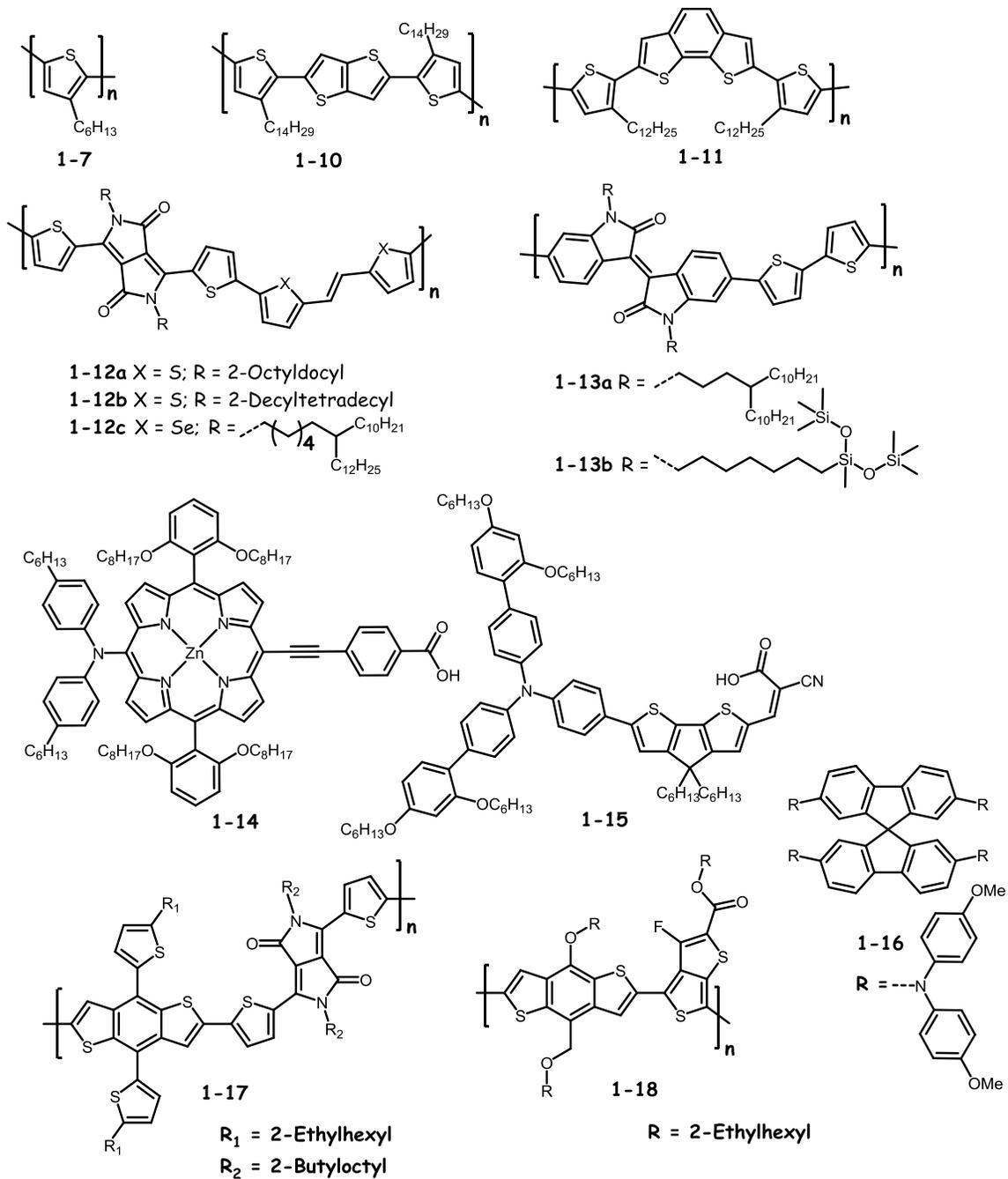
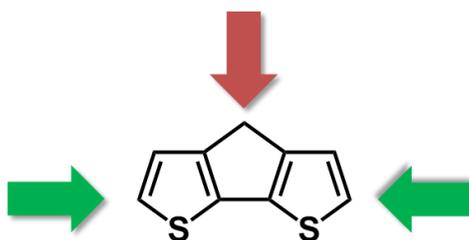


Abbildung 1-6: Literaturbekannte Halbleitermaterialien^{68,82}.

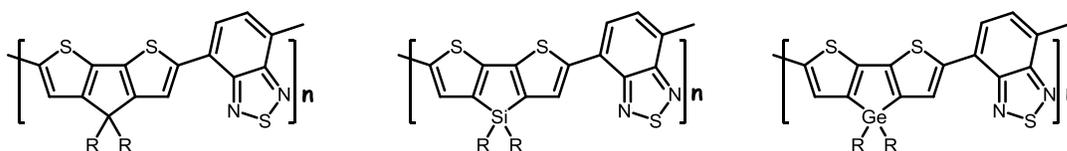
Farbstoffsolarzellen und Mehrschichtensolarzellen stellen eigene Anforderungen an die Materialstruktur. Bei erstgenannter Anwendung sind asymmetrische („push-pull“, Kapitel 5) Verbindungen bevorzugt, welche starke Rotverschiebung der Lichtabsorption und hohe Extinktionskoeffizienten begünstigen. So zeigte **1-14**, der Zink Porphyrin-basierte

Sensibilisator YD2-*o*-C8⁸³, in Verbindung mit einem Kobalt(II/III)-Redoxsystem Wirkungsgrade von 12.3 %. Die zweite Klasse aus metallfreien Farbstoffen besteht hauptsächlich aus Thiophen-verbrückten D-A-Verbindungen, welche sehr hohe Extinktionskoeffizienten von mehr als 20000 L mol⁻¹cm⁻¹ besitzen. Der Farbstoff Y123 **1-15**⁸⁴ ist dabei ein besonderes Beispiel, da er sowohl in Flüssigsolarzellen als auch Feststoffsolarzellen⁸⁵ Wirkungsgrade von mehr als 9.6 % erreichte. Eine weitere Studie bestätigte hier die Überlegenheit des verbrückenden Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophens in Bezug auf die spätere Anwendung gegenüber Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen⁸⁶. Organische Lochleitermaterialien wie Spiro-MeOTAD **1-16** sind essentiell in der Fabrikation von Feststoffsolarzellen, da dessen Radikalkationen eine hohe Langzeitstabilität haben trotz zugänglicher formaler Oxidationszustände von +2 und +4. In Mehrschichtensolarzellen sind für hohe Wirkungsgrade das sorgfältige Einstellen von HOMO/LUMO-Energiewerten (auf PCBM), das Spektrum der Lichtabsorption, aber auch supramolekulare Anordnung und der Ladungstransport innerhalb des Materials von essentieller Bedeutung. Daher werden als Donorsubstanzen meist D-A-Polymere oder π -erweiterte Oligomere⁸⁷ verwendet. Das Polymer PBDTTDPP **1-17** ermöglichte die Messung von Wirkungsgraden bis zu 8.6 %⁸⁸ in Kombination mit PC₇₁BM in einer Tandem-Mehrschichtensolarzelle⁸⁹, die eine zusätzlich P3HT/Fulleren-Zwischenschicht enthält, um das Solarspektrum in der Absorption besser abzudecken. Das wohl bekannteste Polymer ist jedoch PTB7⁹⁰⁻⁹² **1-18**, welches in der Gruppe von YU prozessiert wurde und einen Wirkungsgrad von 8.7 %^{93,94} erreichte. Interessanterweise stellte die Gruppe fest, dass bei Invertierung des Zellaufbaus (Glaskathode, Elektrolyt, Aktive Schicht, Al-Anode) ein Anstieg des Wirkungsgrades auf über 9 % möglich war^{95,96}.

1.6 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**CDT**)Einführung von löslichkeitsfördernden Gruppen
an der 4,4'-PositionSymmetrische und asymmetrische
Funktionalisierung der 2-Positionen**Abbildung 1-7:** CDT – Synthetische Funktionalisierung.

Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**CDT**)^{84,97-101}-basierte Materialien, besonders D-A-Polymere in Verbindung mit u.a. Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**BTZ**), aber auch definierte Oligomere und asymmetrische Verbindungen, wurden bereits eindrucksvoll in der Literatur behandelt. Die resultierenden Materialien zeigten in FETs gute Eigenschaften als Lochleitermaterialien (Kapitel 1.6.1) und in Solarzellen hohe Wirkungsgrade bei asymmetrischen Verbindungen in Kombination mit Triarylaminen und der Cyanacrylatakzeptorgruppe (Kapitel 1.5). Um als Baustein für diese Materialien einsetzbar zu sein, bedarf es der Einführung von funktionellen Gruppen. Synthetisch vorteilig wirkt sich dabei die vielseitige Adressierbarkeit von **CDT** aus: so lassen sich löslichkeitsfördernde, aliphatische Gruppen durch nukleophile Substitutionsreaktionen mit den entsprechenden Alkylhalogeniden einführen. Funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Boronsäureester, Stannygruppen und Carboxyaldehyde können durch elektrophile Substitution an der 2-Position dargestellt werden – sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch (Abbildung 1-7). Durch metallorganische Reaktionen können so makroskopische Strukturen (Polymere) und kleine Moleküle dargestellt werden, welche für ihren gezielten Anwendungsbereich maßgeschneidert sind.

1.6.1 CDT-BTZ: 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CDT) - Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (BTZ)-Copolymere



1-19a R = -C₁₆H₃₃ (CDT-BTZ)

1-19b R = 2-Ethylhexyl

1-20a R = -C₁₆H₃₃

1-20b R = 2-Ethylhexyl

1-21a R = -C₁₆H₃₃

1-21b R = 2-Ethylhexyl

Abbildung 1-8: CDT-BTZ (1-12a) und verwandte Polymerstrukturen.

In der Gruppe von [REDACTED] wurde CDT-BTZ (1-19a, Abbildung 1-8) mit langen linearen Hexadecylketten etabliert¹⁰¹⁻¹⁰⁴. An diesem Polymer ist der enge Zusammenhang zwischen der Wahl der Alkylkette und der resultierenden supramolekularen Packung und weiter den Eigenschaften in elektronischen Bauteilen¹⁰³ von Interesse. Diese Tatsache wird in folgenden Kapiteln ausführlich behandelt (Kapitel 3 und 4). Eine andere Besonderheit ist der starke Einfluss des Molekulargewichts von CDT-BTZ auf die Packung in dünnen Filmen und im Feststoff und die elektronischen Eigenschaften. In der vorangegangenen Arbeit von [REDACTED] konnten vier Polymere unterschiedlichen Molekulargewichts miteinander verglichen werden¹⁰². Parameter wie die sich verringenden zwischenlamellaren Abstände zwischen zwei Polymerketten und die gemessene Ladungsträgermobilität in FETs konnten mit dem Molekulargewicht korreliert werden. Die wichtigsten Erkenntnisse daraus sind in Tabelle 1-1 erfasst. Die interlamellaren Abstände verringerten sich auf $d = 2.56$ nm mit steigendem Molekulargewicht und demonstrierten eine hohe Ordnung im Feststoff (2DWAXS). Die elektronischen Eigenschaften wurden in FET-Bauteilen untersucht und ergaben eine ansteigende Ladungsträgermobilität von bis zu $3.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Durch Feststoff-NMR Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass in der Polymerpackung stets Donor mit Akzeptor wechselwirken, da im zweidimensionalen ¹H-¹H-DQ-SQ-NMR- Korrelationsspektrum ihre jeweiligen Signale überlagerten. Rasterkraftmikroskopie (AFM) lieferte Aufschlüsse über die Beschaffenheit der Polymerfilme und zeigte hochorientierte Polymerfäden. [REDACTED] gelang es an einzelnen hochorientierten

Polymerfäden, welche durch langsame Evaporation des Lösungsmittels von verdünnten Lösungen entstehen konnten, eine Mobilität von $5.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ nachzuweisen¹⁰⁴. Die Gruppe von [REDACTED] konnte mittels eines speziellen Verarbeitungsverfahrens, welches das Zusammenpressen eines Polymerfilms beinhaltet, die Ladungsträgermobilität von bis zu $18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ innerhalb eines Tandembauteils erreichen⁶⁷. Diese Arbeit wird Teil der ausführlichen Diskussion von Kapitel 3 sein. Zur Untermauerung der Überlegenheit von **CDT-BTZ** gegenüber seinen Silizium (DTS, **1-20a-b**)- und Germanium (DTGe, **1-21a-b**)¹⁰⁵-Analoge in FET-Bauteilen konnten theoretische Berechnungen in der Literatur zeigen, dass die d-Orbitale der höheren Homologe des Kohlenstoffs eine bevorzugtere Packung der π -konjugierten Kerne erlauben, jedoch führt dies zu einer steigenden Verschiebung der Polymerrückgrate gegeneinander, und die intermolekulare HOMO-HOMO-Kopplung ist beeinträchtigt. Das Transferintegral liegt daher für die Kohlenstoffverbindung am günstigsten¹⁰⁶.

Polymer	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	PDI	$\mu_{\text{max,h}} / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	d / nm
DC1	1.1×10^4	2.9	0.28	$10^3 - 10^4$	2.78
DC2	1.6×10^4	2.7	0.59	$10^3 - 10^4$	2.74
DC3	2.5×10^4	3.1	1.2	$10^2 - 10^4$	2.70
DC4	3.5×10^4	3.4	3.3	$10^5 - 10^6$	2.56

Tabelle 1-1: Bestimmte Daten für die CDT-BTZ Polymere von Dr. Don CHO. Die Struktur der Polymere ist gleich; Parameter Molekulargewicht, Packungsverhalten und Ladungsträgermobilität sind verschieden, daher die Nummerierung **DC1-DC4**.

1.7 Der Einfluss von löslichkeitsvermittelnden Gruppen

Organische konjugierte Polymere sind in ihrem Aufbau der makromolekularen Form der steifen Stäbchen (engl. rigid rod) zuzuordnen^{107,108}. Daher bedarf es löslichkeitsunterstützender Substituenten¹⁰⁹, die kovalent an der Peripherie dieser

Polymere gebunden sind, um ihre Handhabbarkeit im Anwendungsgebiet der organischen Elektronik^{69,110} zu gewährleisten. Moderne Prozessierungsmethoden¹¹¹ beschäftigen sich mit Lösungen von Halbleitermaterialien¹¹², die zu dünnen Polymerfilmen verarbeitet werden¹¹³ – zu nennen sind im Rahmen der Anwendungsgebiete^{41,70,114} an dieser Stelle im Besonderen organische FETs¹¹⁵⁻¹¹⁷. Allerdings können durch die löslichkeitsfördernden Substituenten, genauer gesagt langen linearen oder kurzer verzweigter Alkylketten, ebenso nachteilige Nebeneffekte auftreten^{107,113}:

- 1) Sterische Hinderungen, die durch die Seitenketten entstehen, können zu Verdrillungen in der Polymerkette führen und dadurch die direkte π -Konjugation unterbrechen. Die Folge daraus ist eine verringerte Ladungsträgermobilität.
- 2) Alkylsubstituenten können eine „Verdünnung“ der elektronischen Eigenschaften bewirken, das heißt, dass der Übergang elektrischer Ladungen zwischen den Polymerketten durch die resultierende erhöhte räumliche Distanz erschwert wird.

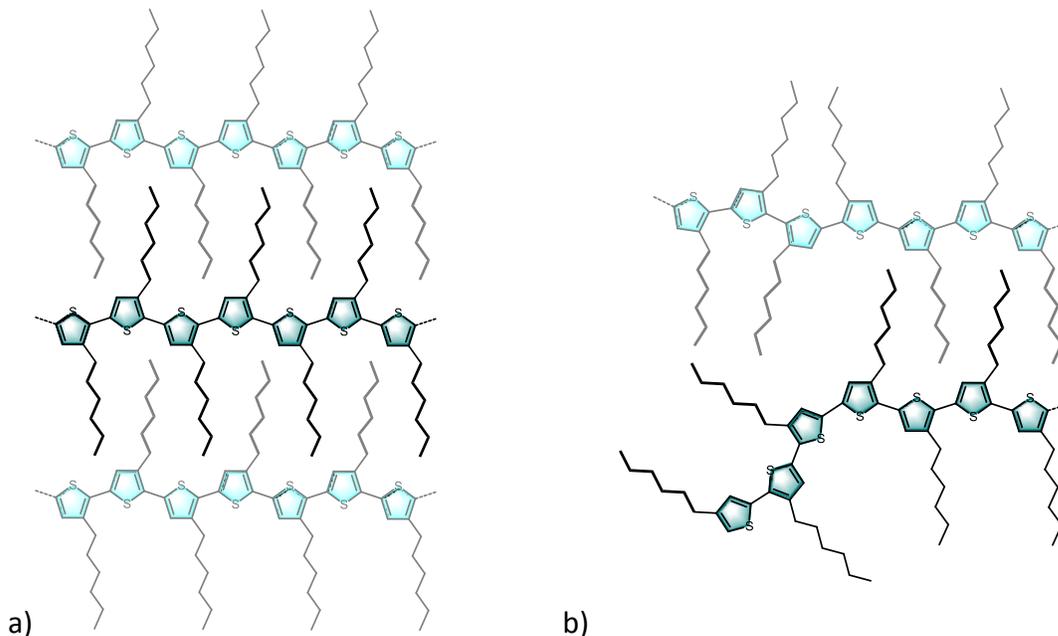


Abbildung 1-9: Schematische Darstellung des sequentiellen Ineinandergreifens der Seitenketten von P3HT a) regioreguläres P3HT (Kopf-Schwanz - McCULLOUGH/RIEKE-Methode); b) irreguläres P3HT (oxidative Polymerisation - z.B. mit FeCl_3).

Überblickend dominieren die positiven Effekte, da löslichkeitsfördernde Gruppen enorm wichtig für intermolekulare Prozesse sind, so unterstützen sie die Phasenausbildung¹¹⁸ und die supramolekulare Ordnung des Polymers^{61,119-121}. Ein in der Literatur weitläufig behandeltes Polymer ist regio-selektives Poly-3-hexylthiophen P3HT (Kopf-Schwanz-Polymerisation)⁷³ - dieses Beispiel zeigt, dass sequenzielles Ineinandergreifen der Alkylketten, welches für diese intermolekularen Prozesse essentiell ist, ebenso sehr von der präzisen Positionierung der Alkylsubstituenten abhängig ist. Man spricht hier von einer lamellaren Packung des Polymers¹²². Neuere Forschungen beschäftigen sich mit einer großen Vielfalt an unterschiedlichen Variationen an Donoren (D) und Akzeptoren (A)⁶⁶. Im Gegensatz dazu wird dem Einfluss der chemischen Struktur der Alkylsubstituenten nur wenig Aufmerksamkeit entgegengebracht. Wie in der Literatur beschrieben, haben Alkylsubstituenten enormen Einfluss auf die Morphologie der dünnen Filme, bestimmen ihre Kristallinität und stellen damit die Grundvoraussetzung für eine hohe Ladungsträgermobilität dar. Zu nennen sind die deutlichen Unterschiede in Cyclopentadithiophen-Benzothiadiazol (**1-19a**, **1-19b**) Polymeren, da bei Polymeren mit

- 1) linearen Seitenketten in FETs eine sehr hohe, positive Ladungsträgermobilität durch hohe Kristallinität in dünnen Filmen gemessen wurde¹⁰².
- 2) kurzen, verzweigten Alkylketten (2-Ethylhexyl, C_{6,2}) ein ambipolarer Ladungstransport messbar war. Mit Ladungsträgermobilitäten von $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ findet dieses Polymer seine Anwendung in der organischen Photovoltaik (OPV)¹²³⁻¹²⁵, da es in diesem Anwendungsgebiet durch seine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und einen geringen Hang zur Aggregation in Verbindung mit dem Akzeptoren PC₆₁BM und PC₇₁BM überzeugt. So konnten Wirkungsgrade (engl. power conversion efficiency, PCE, η) von BHJ-Solarzellen bis zu 5% erreicht werden^{99,125,126}.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass verzweigte Alkylketten die Löslichkeit im Vergleich zu linearen Alkylsubstituenten stärker erhöhen, jedoch ist die lamellare Packung des Polymers mit linearen Seitenketten bevorzugt¹²⁷⁻¹²⁹.

1.8 Literaturverzeichnis

- (1) Würthner, F. *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 1069.
- (2) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2045.
- (3) Sirringhaus, H. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 1319.
- (4) Li, J.; Zhao, Y.; Tan, H. S.; Guo, Y.; Di, C.-A.; Yu, G.; Liu, Y.; Lin, M.; Lim, S. H.; Zhou, Y.; Su, H.; Ong, B. S. *Sci. Rep.* **2012**, *2*.
- (5) Horowitz, G. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 365.
- (6) Muccini, M. *Nat Mater* **2006**, *5*, 605.
- (7) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4556.
- (8) Kelley, T. W.; Baude, P. F.; Gerlach, C.; Ender, D. E.; Muires, D.; Haase, M. A.; Vogel, D. E.; Theiss, S. D. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4413.
- (9) Veinot, J. G. C.; Marks, T. J. *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 632.
- (10) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Polymer International* **2006**, *55*, 572.
- (11) Grätzel, M. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1788.
- (12) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3839.
- (13) Väkiparta, K.; Reghu, M.; Andersson, M. R.; Cao, Y.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Synthetic Metals* **1993**, *57*, 4860.
- (14) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578.
- (15) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098.
- (16) Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. *Nature* **1954**, *173*, 168.
- (17) McNeill, R.; Siudak, R.; Wardlaw, J.; Weiss, D. *Australian Journal of Chemistry* **1963**, *16*, 1056.
- (18) Epstein, A. J.; Etemad, S.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Physical Review B* **1972**, *5*, 952.
- (19) Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamagishi, F. G.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Solid State Communications* **1973**, *12*, 1125.

- (20) McGinness, J.; Corry, P.; Proctor, P. *Science* **1974**, *183*, 853.
- (21) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- (22) Masatoshi, K.; Yasuhiko, A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 184011.
- (23) Tatsuo, H.; Jun, T. *Science and Technology of Advanced Materials* **2009**, *10*, 024314.
- (24) Marcus, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 966.
- (25) Jaiswal, M.; Menon, R. *Polymer International* **2006**, *55*, 1371.
- (26) Emin, D. *Advances in Physics* **1975**, *24*, 305.
- (27) Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3683.
- (28) Robin, M. B.; Day, P. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*; Emeléus, H. J., Sharpe, A. G., Eds.; Academic Press: 1968; Vol. Volume 10, p 247.
- (29) Heeger, A. J. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, *88*, 203.
- (30) Chabinyk, M. L.; Jimison, L. H.; Rivnay, J.; Salleo, A. *MRS Bulletin* **2008**, *33*, 683.
- (31) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 953.
- (32) Sirringhaus, H. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2411.
- (33) Dimitrakopoulos, C. D.; Mascaro, D. J. *IBM Journal of Research and Development* **2001**, *45*, 11.
- (34) Braga, D.; Horowitz, G. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1473.
- (35) Sun, Y.; Liu, Y.; Zhu, D. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 53.
- (36) Facchetti, A.; Yoon, M. H.; Marks, T. J. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1705.
- (37) Katz, H. E.; Bao, Z. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *104*, 671.
- (38) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 827.
- (39) Reese, C.; Roberts, M.; Ling, M.-m.; Bao, Z. *Materials Today* **2004**, *7*, 20.
- (40) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 501.
- (41) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1296.
- (42) Meijer, E. J.; de Leeuw, D. M.; Setayesh, S.; van Veenendaal, E.; Huisman, B. H.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Scherf, U.; Klapwijk, T. M. *Nat Mater* **2003**, *2*, 678.

- (43) Facchetti, A. *Materials Today* **2007**, *10*, 28.
- (44) O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (45) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2474.
- (46) Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Gratzel, M. *Nature* **1998**, *395*, 583.
- (47) Yang, F.; Forrest, S. R. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1022.
- (48) Hiramoto, M.; Fukusumi, H.; Yokoyama, M. *Applied Physics Letters* **1992**, *61*, 2580.
- (49) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. *Applied Physics Letters* **1991**, *58*, 1062.
- (50) Takahashi, K.; Kuraya, N.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Murata, K. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *61*, 403.
- (51) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1323.
- (52) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 45.
- (53) Munters, T.; Martens, T.; Goris, L.; Vrindts, V.; Manca, J.; Lutsen, L.; De Ceuninck, W.; Vanderzande, D.; De Schepper, L.; Gelan, J.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *Thin Solid Films* **2002**, *403–404*, 247.
- (54) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat Mater* **2005**, *4*, 864.
- (55) Tomida, M.; Kusabayashi, S.; Yokoyama, M. *Chemistry Letters* **1984**, *13*, 1305.
- (56) Manabe, K.; Kusabayashi, S.; Yokoyama, M. *Chemistry Letters* **1987**, *16*, 609.
- (57) Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J. Y.; Müllen, K.; Zentel, R. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1179.
- (58) Sinha Ray, S.; Okamoto, M. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1539.
- (59) Rivnay, J.; Mannsfeld, S. C. B.; Miller, C. E.; Salleo, A.; Toney, M. F. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 5488.
- (60) Tashiro, K.; Sasaki, S. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 451.
- (61) Pisula, W.; Tomović, Ž.; Simpson, C.; Kastler, M.; Pakula, T.; Müllen, K. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4296.
- (62) Wen, Y.; Liu, Y.; Guo, Y.; Yu, G.; Hu, W. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3358.

- (63) Bragg, W. L. *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society* **1913**, *17*, 43.
- (64) Aggarwal, S. L.; Tilley, G. P.; Sweeting, O. J. *Journal of Polymer Science* **1961**, *51*, 551.
- (65) Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364.
- (66) Kang, I.; Yun, H.-J.; Chung, D. S.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14896.
- (67) Luo, C.; Kyaw, A. K. K.; Perez, L. A.; Patel, S.; Wang, M.; Grimm, B.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J.; Heeger, A. J. *Nano Letters* **2014**, *14*, 2764.
- (68) Guo, X.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1832.
- (69) Facchetti, A. *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 733.
- (70) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chemical Reviews* **2011**, *112*, 2208.
- (71) Chang, J.-F.; Sun, B.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Sölling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4772.
- (72) Bürgi, L.; Richards, T. J.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 6129.
- (73) Brown, P. J.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. *Synthetic Metals* **1999**, *101*, 557.
- (74) Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Synthetic Metals* **1999**, *102*, 857.
- (75) Stutzmann, N.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H. *Science* **2003**, *299*, 1881.
- (76) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat Mater* **2006**, *5*, 328.
- (77) Rieger, R.; Beckmann, D.; Pisula, W.; Steffen, W.; Kastler, M.; Müllen, K. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 83.
- (78) Chen, H.; Guo, Y.; Yu, G.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Gao, D.; Liu, H.; Liu, Y. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 4618.
- (79) Lei, T.; Dou, J.-H.; Pei, J. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 6457.
- (80) Mei, J.; Kim, D. H.; Ayzner, A. L.; Toney, M. F.; Bao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20130.

- (81) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4070.
- (82) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5868.
- (83) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- (84) Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 591.
- (85) Burschka, J.; Dualeh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18042.
- (86) Gao, P.; Tsao, H. N.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Organic Letters* **2012**, *14*, 4330.
- (87) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nat Mater* **2012**, *11*, 44.
- (88) Dou, L.; You, J.; Yang, J.; Chen, C.-C.; He, Y.; Murase, S.; Moriarty, T.; Emery, K.; Li, G.; Yang, Y. *Nat Photon* **2012**, *6*, 180.
- (89) Hadipour, A.; de Boer, B.; Blom, P. W. M. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 169.
- (90) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Advanced Materials* **2010**, *22*, E135.
- (91) Carsten, B.; Szarko, J. M.; Son, H. J.; Wang, W.; Lu, L.; He, F.; Rolczynski, B. S.; Lou, S. J.; Chen, L. X.; Yu, L. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20468.
- (92) Chen, W.; Xu, T.; He, F.; Wang, W.; Wang, C.; Strzalka, J.; Liu, Y.; Wen, J.; Miller, D. J.; Chen, J.; Hong, K.; Yu, L.; Darling, S. B. *Nano Letters* **2011**, *11*, 3707.
- (93) He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W.-Y.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4636.
- (94) Hsiao, Y.-C.; Zang, H.; Ivanov, I.; Xu, T.; Lu, L.; Yu, L.; Hu, B. *Journal of Applied Physics* **2014**, *115*.
- (95) You, J.; Chen, C.-C.; Dou, L.; Murase, S.; Duan, H.-S.; Hawks, S. A.; Xu, T.; Son, H. J.; Yu, L.; Li, G.; Yang, Y. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 5267.

- (96) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat Photon* **2012**, *6*, 591.
- (97) Brzeziński, J. Z.; Reynolds, J. R. *Synthesis* **2002**, *2002*, 1053.
- (98) Chen, G.-Y.; Chiang, C.-M.; Kekuda, D.; Lan, S.-C.; Chu, C.-W.; Wei, K.-H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1669.
- (99) Kowalski, S.; Allard, S.; Scherf, U. *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 465.
- (100) Li, Y.; Zou, J.; Yip, H.-L.; Li, C.-Z.; Zhang, Y.; Chueh, C.-C.; Intemann, J.; Xu, Y.; Liang, P.-W.; Chen, Y.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5497.
- (101) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3472.
- (102) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2605.
- (103) Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 209.
- (104) Wang, S.; Kappl, M.; Liebewirth, I.; Müller, M.; Kirchhoff, K.; Pisula, W.; Müllen, K. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 417.
- (105) Fei, Z.; Kim, J. S.; Smith, J.; Domingo, E. B.; Anthopoulos, T. D.; Stingelin, N.; Watkins, S. E.; Kim, J.-S.; Heeney, M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 16257.
- (106) Olivier, Y.; Niedzialek, D.; Lemaire, V.; Pisula, W.; Müllen, K.; Koldemir, U.; Reynolds, J. R.; Lazzaroni, R.; Cornil, J.; Beljonne, D. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2119.
- (107) Schlutter, F.; Nishiuchi, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2963.
- (108) Schlüter, A. D.; Wegner, G. *Acta Polymerica* **1993**, *44*, 59.
- (109) Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chemistry of Materials* **2013**.
- (110) Facchetti, A. *Nat Mater* **2013**, *12*, 598.
- (111) Li, C.; Liu, M.; Pschirer, N. G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6817.
- (112) Mei, J.; Bao, Z. *Chemistry of Materials* **2013**.
- (113) Park, K. C.; Dodd, L. R.; Levon, K.; Kwei, T. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7149.

- (114) Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 923.
- (115) Klauk, H. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 2643.
- (116) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 4833.
- (117) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 58.
- (118) Feng, X.; Pisula, W.; Kudernac, T.; Wu, D.; Zhi, L.; De Feyter, S.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4439.
- (119) Duran, H.; Hartmann-Azanza, B.; Steinhart, M.; Gehrig, D.; Laquai, F.; Feng, X.; Müllen, K.; Butt, H.-J.; Floudas, G. *Acs Nano* **2012**, *6*, 9359.
- (120) Piot, L.; Marchenko, A.; Wu, J.; Müllen, K.; Fichou, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16245.
- (121) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Mondeshki, M.; Piris, J.; Schnell, I.; Müllen, K. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3634.
- (122) Khan, R. U. A.; Kwon, O. P.; Tapponnier, A.; Rashid, A. N.; Günter, P. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 180.
- (123) Morana, M.; Wegscheider, M.; Bonanni, A.; Kopidakis, N.; Shaheen, S.; Scharber, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1757.
- (124) Lenes, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Blom, P. W. M. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1106.
- (125) Soci, C.; Hwang, I. W.; Moses, D.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. J.; Heeger, A. J. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 632.
- (126) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3619.
- (127) Zhang, F.; Hu, Y.; Schuettfort, T.; Di, C.-a.; Gao, X.; McNeill, C. R.; Thomsen, L.; Mannsfeld, S. C. B.; Yuan, W.; Siringhaus, H.; Zhu, D. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 2338.
- (128) Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 6724.

(129) Fu, B.; Baltazar, J.; Sankar, A. R.; Chu, P.-H.; Zhang, S.; Collard, D. M.; Reichmanis, E. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 3734.

2 Motivation und Zielsetzung

Die Darstellung neuer Strukturen, die auf **CDT** als zentraler Einheit basieren, und deren Anwendung in der organischen Elektronik waren das Ziel dieser Arbeit. Das **CDT-BTZ**-Polymer war die Ausgangsstruktur der Kapitel 3 und 4. In erstgenanntem Kapitel wurden durch Prozessierungsmethoden und synthetische Modifikationen **CDT-BTZ**-Polymere dargestellt, welche auf ihre elektronischen und supramolekularen Eigenschaften hin untersucht wurden. Dadurch konnten Erkenntnisse in Struktur-Eigenschaft-Beziehungen generiert werden. Des Weiteren wurde in Kapitel 4 der Fokus auf den Einfluss der Seitenketten an **CDT-BTZ**-Polymeren auf Packungsverhalten, Parameter (Sperrstrom, Einschaltstrom) in FETs und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gelegt. Darüber hinaus sollte eine neue Methode zur Optimierung des Packungsverhaltens von Polymeren in dünnen Filmen und Lösung gefunden werden. Kapitel 5 beschreibt die Synthese von D- π -A-Farbstoffen, welche **CDT** als Verbrückungseinheit (π) beinhalten. Durch Variation von D und A konnten Struktur-Eigenschaft-Beziehungen für die Anwendung in Solarzellen (Feststoffsolarzellen, Flüssigsolarzellen) gefunden werden. Die Untersuchungen der photoinduzierten Absorption und der Photolumineszenzquantenausbeute lieferten Erklärungen für physikalische Prozesse wie Ladungsinjektion- und rekombination.

2.1 D-A-Polymere

Die Gruppe von [REDACTED] veröffentlichte bereits mehrere Arbeiten zu **CDT-BTZ**-Polymeren^{1,2}, die deren elektronische Eigenschaften in FETs beschrieben²⁻⁴. Die Ladungsträgermobilität von **CDT-BTZ** stand dabei in Zusammenhang mit zunehmendem Molekulargewicht und engen zwischenlamellaren Abständen zwischen den Polymersträngen. Letzteres definierte eine bessere Packung im Feststoff für die

hochmolekularen Polymere. Ausgehend von einem Molekulargewicht von 33 kg mol^{-1} für **DC4** (siehe Einleitung) und einer damit verbundenen Ladungsträgermobilität von $3.3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ist die Motivation, das Molekulargewicht des **CDT-BTZ**-Polymers mit Hexadecylketten durch Prozessierungsmethoden (GPC, Soxhlet-Extraktion)⁵ weiter zu steigern. Die Abtrennung niedermolekularer Polymerketten ist dabei der zielführende Schritt zu sehr hochmolekularen Polymeren. Diese sollen in FETs bezüglich ihres Ladungstransportes untersucht werden. GIWAXS-Studien, AFM und POM helfen bei Untersuchung der Organisation der Polymere. Ein weiterer Vorteil der Abtrennung niedermolekularer Polymerketten ist die effiziente Verringerung der Molekulargewichtsverteilung (PDI), da bislang die Schwierigkeit neuerer Forschungen einen Band-artigen Ladungstransport für Polymere zu realisieren darin besteht, dass diese stets eine Unordnung zeigen^{6,7}. Dies liegt an dem Auftreten unterschiedlicher Molekulargewichte (breite Molekulargewichtsverteilung) während der Polymerisation⁸. Der Übergang von Ladungsübertragung und Band-artigem Ladungstransport beginnt erwartungsgemäß bei ca. $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-19}$. Damit ist es ein Ziel, ein **CDT-BTZ**-Polymer darzustellen, welches die Anforderungen zur Messung eines Band-artigen Ladungstransports erfüllt.

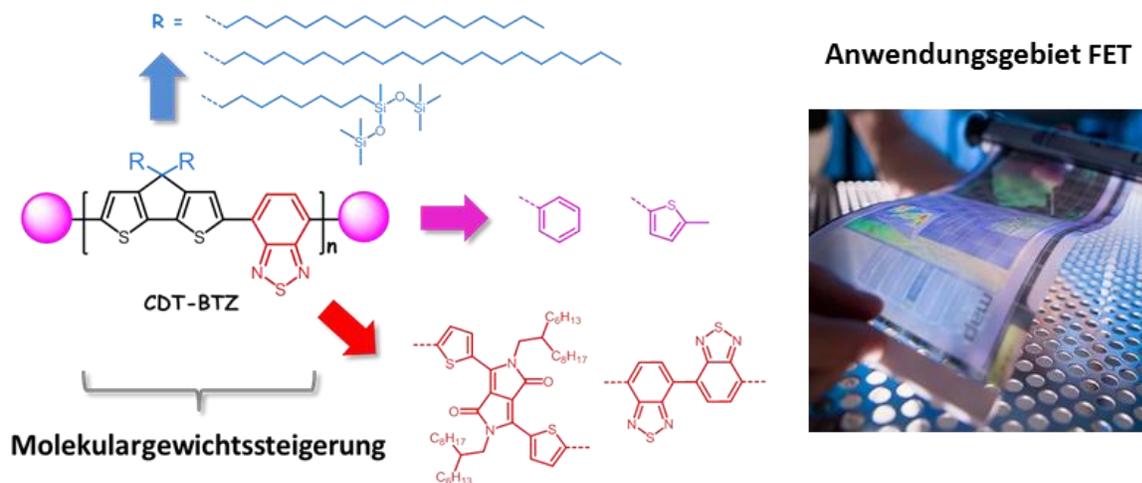


Abbildung 2-1: links: **CDT-BTZ**-Polymer: Zielsetzung im Prozessieren (Molekulargewichtssteigerung) und synthetische Veränderungen (blau - Seitenkette, violett - Endgruppen, rot – Akzeptoren); rechts: flexibles Display basierend auf einem FET.

Synthetische Veränderungen an **CDT-BTZ**-Polymeren betreffend der Wahl der Seitenkette (Abbildung 2-1, blaue Strukturen), der Endgruppen (violett) und des Austauschs von BTZ gegen Diketopyrrolopyrrol (**DPP**) und Bibenzothiadiazol (**BTZ₂**)¹⁰ zielen darauf das Packungsverhalten und damit die elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu **CDT-BTZ** mit Hexadecylketten zu beeinflussen. Die Polymere werden in FETs und GIWAXS-Studien verglichen. Bei der Wahl des Akzeptors spielt die Polarisierbarkeit und die Elektronenaffinität eine entscheidende Rolle in Bezug auf den Ladungstransport¹¹. Hohe Polarisierbarkeit und hohe Elektronenaffinität für **DPP** lassen eine gute Ladungsträgermobilität der resultierenden **CDT-DPP**-Polymere in FETs vermuten^{12,13}. Das Polymer, welches den Akzeptor **BTZ₂** beinhaltet, zeigt sequentielle Abfolge D-A-A-D-A-A im Vergleich zu **CDT-BTZ** (D-A-D-A). Der Einfluss dieser strukturellen Anordnung von Donor und Akzeptor soll in optischen Studien und in Untersuchungen der supramolekularen Organisation erforscht werden. Zusammengefasst sollen durch synthetische Modifikationen Struktur-Eigenschaft-Beziehungen erhalten werden, welche der Verbesserung von elektronischen Eigenschaften und Packungsverhalten dienen.

2.2 Der Seitenketteneffekt: *cis*- und *trans*- Alkenylsubstituenten zur Optimierung von Löslichkeit und Packungsverhalten

π -Konjugierte Polymere, wie Poly-*para*-phenylene, sind kettensteife Makromoleküle¹⁴, welche nur sehr begrenzte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zeigen. Da sich die moderne organische Elektronik mit der Verarbeitung^{10,15-18} von Polymeren aus Lösung beschäftigt, bedarf es löslichkeitsfördernder Gruppen^{13,19,20} an der Peripherie des Polymerrückgrates²¹⁻²³ (Kapitel 1.7). Der Einfluss von Alkenylsubstituenten auf das Verhalten von **CDT-BTZ** in FETs und die supramolekulare Organisation soll untersucht werden. Der Ansatz liegt in der Modifikation der Hexadecylsubstituenten (C16) zu stereoisomeren Alkenen – *cis*- und *trans*-Hexadec-8-en. Sterischer Anspruch und die räumliche Form der Seitenkette spielen eine entscheidende Rolle, da eine Krümmung oder gar Rückfaltung der Seitenketten deren Ineinandergreifen beeinträchtigt und eine dichte Packung in der zwischenlamellaren Ebene verhindert. Daher wird die erste Synthese von D-

A-Polymeren mit stereoisomeren Alkenylsubstituenten (*cis*, *trans*) entwickelt. Die Zickzack-Form der *trans*-Seitenkette begünstigt das lamellare Ineinandergreifen der Substituenten und verhindert die Rückfaltung der Seitenketten. Im Gegensatz dazu weisen die *cis*-Substituenten eine weniger reguläre Form auf, die eine starke Krümmung zeigt. Es wird vermutet, dass diese Form eine schlechtere Packung des Polymers in dünnen Filmen bewirkt. Messungen des Ladungstransports in FETs und GIWAXS-Studien sollen Rückschlüsse auf den Einfluss der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungskonfiguration in den Seitenketten auf Ladungsträgermobilität und Packungsverhalten.

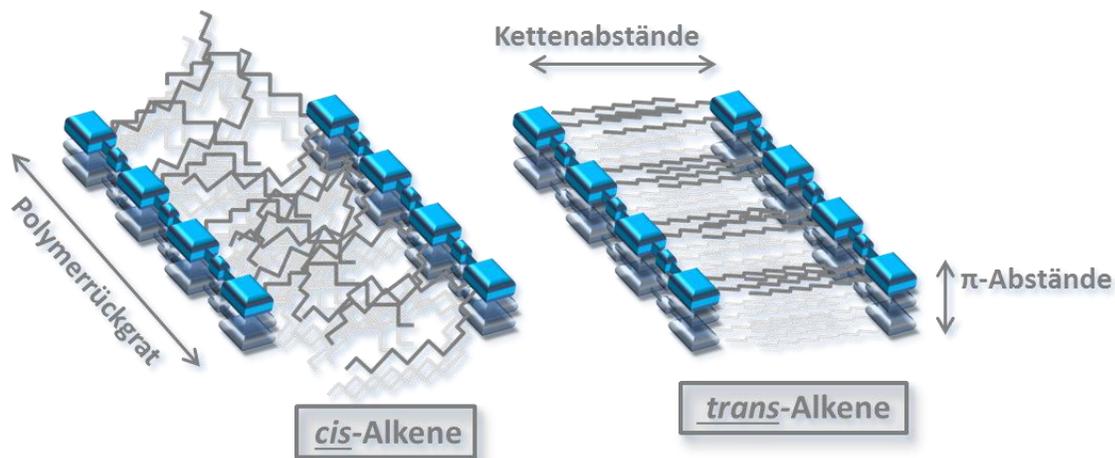


Abbildung 2-2: Schematische Illustration des vermuteten Packungsverhaltens durch unterschiedliches Ineinandergreifen der Seitenketten; links: *cis*-Seitenketten, rechts: *trans*-Seitenketten.

Weiterführendes Ziel ist die Seitenketten-induzierte Veränderung des Packungsverhaltens und der Löslichkeit eines D-A-Polymers in dünnen Filmen für die Anwendung in FETs. Dies soll durch *cis*-zu-*trans*-Isomerisierung des *cis*-Seitenketten-beinhaltenen Polymers realisiert werden. Es wird prognostiziert, dass eine Konfigurationsänderung der C-C-Doppelbindung zu einer Formveränderung führt, welche sich vorteilhaft auf das Ineinandergreifen der Seitenketten auswirkt.

2.3 D- π -A-Materialien für Farbstoffsolarzellen

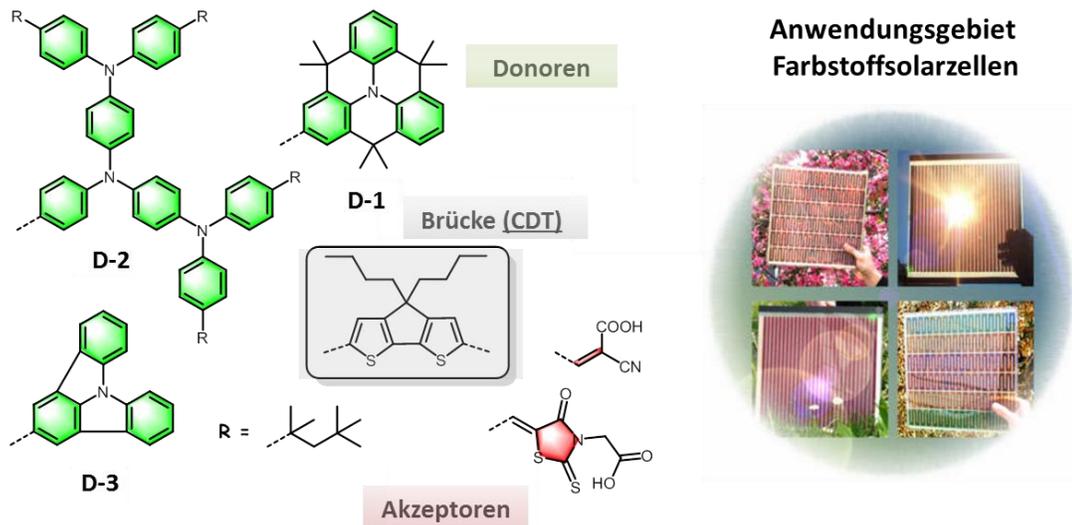


Abbildung 2-3: Kombinationen an Donoren und Akzeptoren für die Synthese der Farbstoffe.

Farbstoffsolarzellen erfreuen sich zunehmender Beliebtheit, da sie heute schon Wirkungsgrade von 13.7 % erreichen²⁴⁻²⁷. In der Literatur sind organische Materialien beschrieben, die durch den sogenannten „push-pull“-Effekt sehr gute Wirkungsgrade von bis zu 12.3 % erreichten²⁸. Die Gruppe von [REDACTED] an der ETH Lausanne zeigte eindrucksvoll, dass „push-pull“-Strukturen basierend auf D- π -A-Triaden sehr effiziente Materialien für Farbstoffsolarzellen sind^{29,30}. Der Farbstoff Y123²⁸ (Kapitel 1.5) ist ein ideales Beispiel dafür, dass organische, metallfreie Sensibilisatoren bereits sehr hohe Wirkungsgrade erreichen können. Sowohl in Flüssigsolarzellen als auch im Feststoffpendant betragen diese bereits bis zu 9.6 %³¹. Eine weitere Studie bestätigte die Überlegenheit von **CDT** als Verbrückungseinheit in diesen Triaden in Bezug auf die spätere Anwendung gegenüber Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen³². Daher soll dieser Bestandteil der Triaden in dieser Studie konstant gehalten werden, während Donor und Akzeptor variiert werden (Abbildung 2-3). Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von D- π -A-Triaden mit neuen, innovativen Triarylamin-Donoreinheiten (**D-1**, **D-2** und **D-3**). Der Indolocarbazoldonor (**D-1**) soll durch seine Eigenschaft als zweifach geschlossenes Triphenylamin eine erweiterte

Konjugation aufweisen, das Triangulen (**D-2**) soll Aggregation des Farbstoffmoleküls verhindern, und der dendritische Donor (**D-3**) ist im Vergleich zu bekannten Systemen wesentlich elektronenreicher^{33,34}. Die Akzeptoren sind 2-Cyanoessigsäure und Rhodanin-N-Essigsäure. So sollen 6 Triaden dargestellt werden, welche in Solarzellen vermessen und in ihren optischen Eigenschaften miteinander verglichen werden. Des Weiteren sollen Studien der photoinduzierten Absorption und der Fluoreszenzquantenausbeute Aufschlüsse über Rekombinations- und Ladungsinduktionsprozessen in Solarzellen liefern.

2.4 Literaturverzeichnis

- (1) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2605.
- (2) Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 209.
- (3) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3472.
- (4) Wang, S.; Kappl, M.; Liebewirth, I.; Müller, M.; Kirchhoff, K.; Pisula, W.; Müllen, K. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 417.
- (5) Ashraf, R. S.; Schroeder, B. C.; Bronstein, H. A.; Huang, Z.; Thomas, S.; Kline, R. J.; Brabec, C. J.; Rannou, P.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2029.
- (6) Watts, B.; Schuettfort, T.; McNeill, C. R. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 1122.
- (7) McNeill, C. R. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49*, 909.
- (8) Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Nat Mater* **2013**, *12*, 1038.
- (9) McMahan, D. P.; Cheung, D. L.; Goris, L.; Dacuña, J.; Salleo, A.; Troisi, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 19386.
- (10) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chemical Reviews* **2011**, *112*, 2208.

- (11) Kanimozhi, C.; Yaacobi-Gross, N.; Chou, K. W.; Amassian, A.; Anthopoulos, T. D.; Patil, S. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 16532.
- (12) Kanimozhi, C.; Yaacobi-Gross, N.; Burnett, E. K.; Briseno, A. L.; Anthopoulos, T. D.; Salzner, U.; Patil, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 17253.
- (13) Kang, I.; Yun, H.-J.; Chung, D. S.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14896.
- (14) Schlutter, F.; Nishiuchi, T.; Enkelmann, V.; Mullen, K. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2963.
- (15) Facchetti, A. *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 733.
- (16) Li, C.; Liu, M.; Pschirer, N. G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6817.
- (17) Facchetti, A. *Nat Mater* **2013**, *12*, 598.
- (18) Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 923.
- (19) Mei, J.; Bao, Z. *Chemistry of Materials* **2013**.
- (20) Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chemistry of Materials* **2013**.
- (21) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 4833.
- (22) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 58.
- (23) Lei, T.; Dou, J.-H.; Pei, J. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 6457.
- (24) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T.-Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 3151.
- (25) Ramos, F. J.; López-Santos, M. C.; Guillén, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Gonzalez-Eliphe, A. R.; Ahmad, S. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1148.
- (26) Gao, P.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, n/a.
- (27) Li, H.; Fu, K.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 4085.
- (28) Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 591.

- (29) Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Gallego-Planas, N.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *67*, 205.
- (30) Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 11760.
- (31) Burschka, J.; Dualeh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18042.
- (32) Gao, P.; Tsao, H. N.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Organic Letters* **2012**, *14*, 4330.
- (33) Tan, Y.; Liang, M.; Lu, Z.; Zheng, Y.; Tong, X.; Sun, Z.; Xue, S. *Organic Letters* **2014**, *16*, 3978.
- (34) Yella, A.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari Astani, N.; Teuscher, J.; Polander, L. E.; Mathew, S.; Moser, J.-E.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Frey, J. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2733.

3 Donor-Akzeptor (D-A)-Polymere

Dieses Kapitel behandelt die Synthese und chemische Funktionalisierung von **CDT** sowie, darauf aufbauend, die Darstellung von leistungsfähigen Halbleitermaterialien für die Anwendung in FETs. Die Optimierung des Molekulargewichts des in der Einleitung (Kapitel 1.6.2) beschriebenen **CDT-BTZ**-Polymers¹ durch Prozessierungsmethoden, wie Größenausschlusschromatographie (GPC) und fraktionierende Soxhlet-Extraktion², standen dabei im Fokus. Der enge Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht des Polymers und elektronischen und supramolekularen Eigenschaften wurde in der Literatur (Kapitel 2.1) beschrieben³. Die Abtrennung niedermolekularer Polymerketten war dabei der zielführende Schritt zu hochmolekularen Polymeren, welche eine enge Molekulargewichtsverteilung haben. Diese sollten in FETs bezüglich ihres Ladungstransportes untersucht werden.

Die Variation der chemischen Struktur von **CDT-BTZ**-Polymeren bezüglich der Seitenkette (Kapitel 1.7), der Wahl der Endgruppen und der Substitution von **BTZ** zu neuen Akzeptorsystemen, wie Diketopyrrolopyrrol (DPP) oder Dibenzothiadiazol (**BTZ**₂), zielte darauf, das Packungsverhalten und damit die elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu **CDT-BTZ** mit Hexadecylketten zu beeinflussen. Die Funktionalisierung von **CDT** wird durch gezielte, chemische Adressierung der 2,2'- und 4,4'-Positionen erreicht. Die erhaltenen **CDT**-Monomerbausteine wurden in SUZUKI- und STILLE-Polymerisationen mit den korrespondierenden Akzeptoren umgesetzt und die finalen Polymere mittels UV/Vis-Spektroskopie optisch und mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) sowie dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. GIWAXS-Studien in dünnen Filmen demonstrierten die supramolekulare Ordnung, und der Ladungstransport wurde in FET-Bauteilen gemessen.

3.1 Synthese

Thiophen-3-ylolithium, dargestellt aus 3-Bromthiophen (**3-1**) und *n*-BuLi in einer Metall-Halogen-Austauschreaktion, wurde mit Thiophen-3-carboxaldehyd (**3-2**) umgesetzt und anschließend in einer nukleophilen Substitutionsreaktion iodiert. Die resultierende Verbindung **3-3** wurde im Folgeschritt mit Pyridiniumchlorchromat (PCC) oxidativ zur Ketoverbindung **3-4** umgesetzt. Im darauffolgenden Schritt wurde in einer intramolekularen Kupfer-katalysierten ULLMANN-Reaktion der Ringschluss zum Cyclopentadithiophenon (**3-5**) vollzogen. Letztendlich wurde die Zielverbindung (CDT, **3-6**) durch eine reduktive WOLFF-KIZHNER-Reaktion dargestellt. Die Gesamtausbeute betrug 75 % und verbesserte damit die in der Literatur angegebene Ausbeute von 66 %⁴. Dabei wurden im Besonderen die Reaktionsschritte i) und iv) verbessert. Im Falle der ersten Reaktion wurden die Äquivalente an Iod auf exakt 2.2 Äquivalente vermindert, was eine in der Literatur beschriebene Dimerisierung / Etherbildung von **3-3** durch einen großen Überschuss an Iod verhinderte. Im letzten Schritt wurde darauf geachtet, dass Hydrazin in einem großen Überschuss vorhanden ist, bis die Reaktion die gewünschte Temperatur von 150 °C erreicht hatte. Dadurch wurde eine vollständige Umsetzung des Ketons zur korrespondierenden Hydrazoneverbindung gewährleistet. Erst dann wurde die doppelte molare Menge an Kaliumhydroxid in einer Portion unter rapider Gasentwicklung (N₂) zugegeben (Abbildung 3-1).

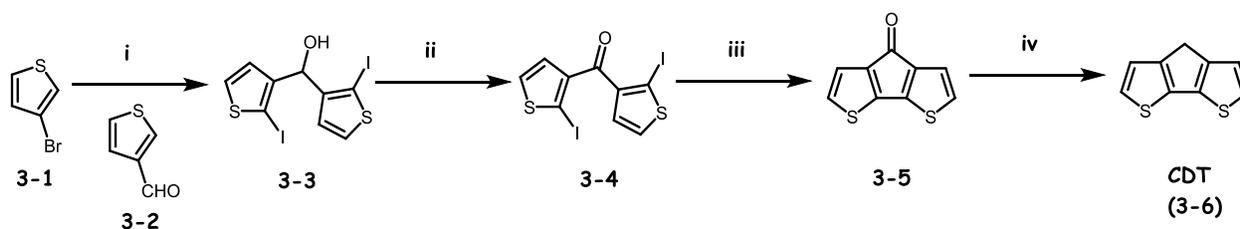


Abbildung 3-1: Syntheseroute zu CDT; Bedingungen: i) *n*-BuLi, EtOH, -78 °C, 3 h, **3-2**, -78 °C, 30 min, *n*-BuLi, -30 °C, 2 h, I₂, EtOH, -30 °C, 30 min, **83 %** ii) PCC, DCM, rt, 12 h, **quant.** iii) Cu, DMF, 150 °C, 15 h, **90 %** iv) Hydrazin-Monohydrat, KOH, Triethylenglykol, 150 °C, 12 h, **quant.**

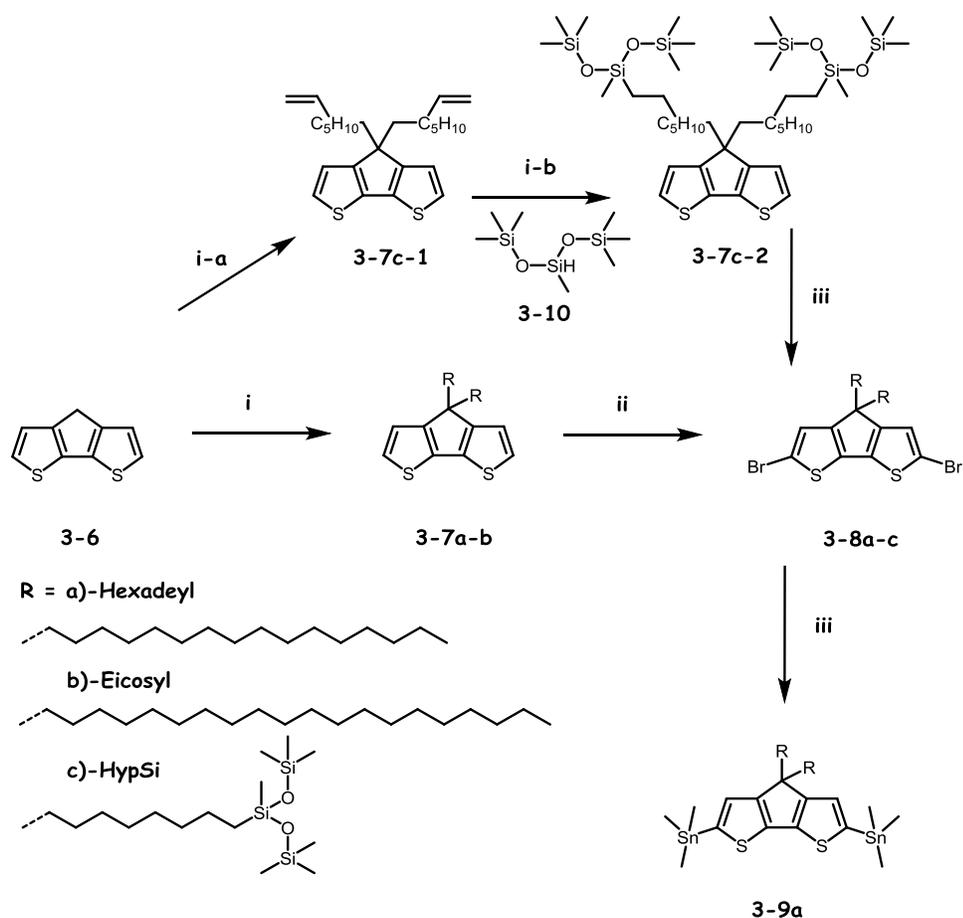


Abbildung 3-2: Darstellung der monomeren CDT-Einheiten; Bedingungen: i-a) 8-Bromooct-1-en, KOH, DMF, 50 °C, 16 h, **68 %**, i-b) Karstedt's Katalysator, 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan, Toluol, 50 °C, 12 h, **44 %**, i) Eicosylbromid bzw. Hexadecylbromid, KOH, DMF, 50°C, 16h, **90 % - quant.**, ii) NBS, AcOH, Chloroform, 0 °C, 5 h, **70 – 90 %**, iii) n-BuLi, THF, -78 °C – rt, 2 h, Me₃SnCl (1M in Hexan), -78 °C, 2 h, **77 %**.

Weiterführend beschreibt Abbildung 3-2 die Einführung von löslichkeitsfördernden Alkylgruppen und die Funktionalisierung der CDT-Einheit (**3-6**) mittels Bromierung bzw. Stannylierung⁵. Die Zielverbindungen sind hierbei 2,6-Dibrom-4,4-dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (**3-8a**), 2,6-Dibrom-4,4-di(eicosyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (**3-8b**), 3,3'-(((2,6-Dibrom-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(octan-8,1-diyl))bis(oxy))bis(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan) (**3-8c**) und (4,4-Dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) (**3-9a**).

Die Darstellung der Verbindungen **3-8a** und **3-8b** verläuft auf gleiche Weise, beginnend mit der Deprotonierung in 9-Position an **3-6**. Die treibende Kraft bei der Ausbildung des Carbanions ist dabei die Aromatisierung des trizyklischen Systems. Durch eine zweifache nukleophile Substitutionsreaktion mit dem entsprechenden Alkylbromid (Hexadecyl- und Eicosylbromid) gelingt die Einführung der Seitenketten in quantitativen Ausbeuten (**3-7a**) und 90 % (**3-7b**). Zuletzt wurden die Verbindungen mittels NBS in DMF bromiert. Die Ausbeuten sind dabei 90 % (**3-8a**) und 70 % (**3-8b**). Die finale Aufreinigung erfolgte mittels „Recycling-GPC“ (r-GPC, Gelpermeationschromatographie) in Chloroform. Die Gesamtausbeute über zwei Reaktionsschritte betrug 90 % (**3-8a**) und 63 % (**3-8b**).

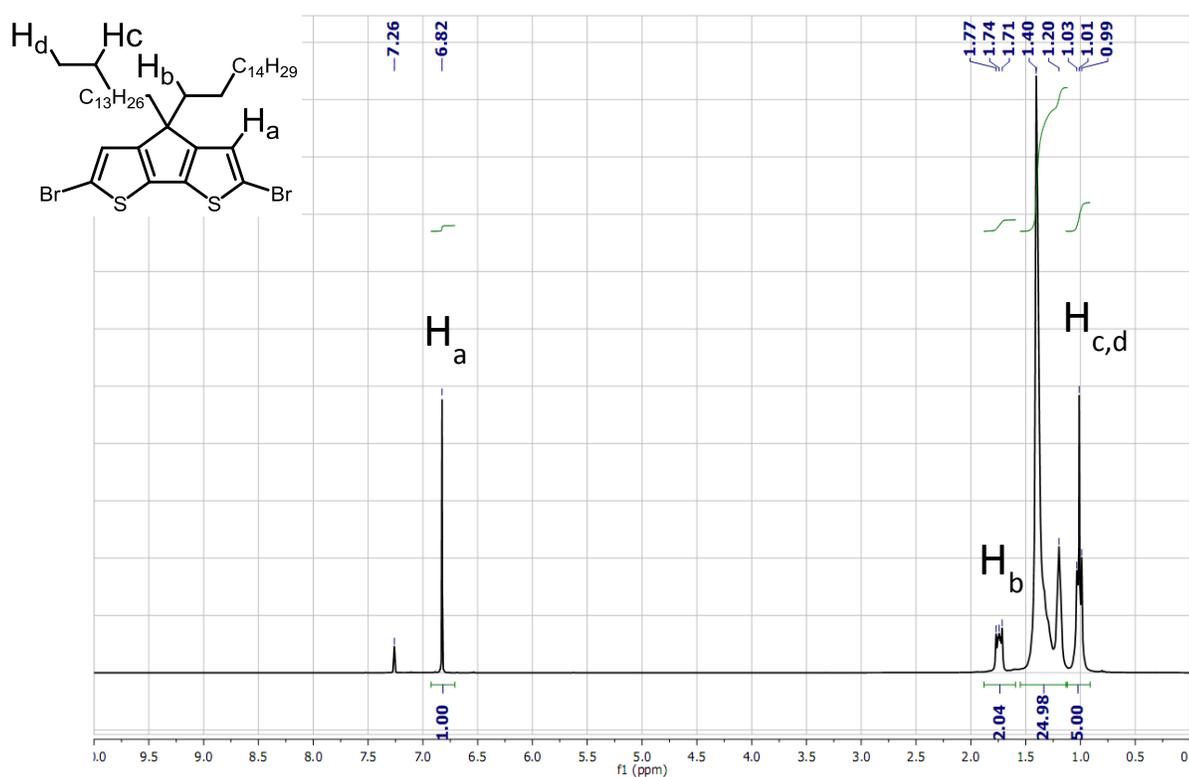


Abbildung 3-3: ^1H -NMR-Spektrum von **3-8a** in CDCl_3 (300 MHz).

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3-8a** ist in Abbildung 3-3 zu Demonstrationszwecken nach vollständiger Aufreinigung gezeigt. Durch Integration der aromatischen Protonen gegen die α -Hs der aliphatischen Seitenketten, lässt sich zeigen, dass weder mono- noch tribromiertes Nebenprodukt vorhanden ist. Diese Tatsache ist sehr

wichtig für die spätere Polymerisation der Monomere, da die Nebenprodukte das Molekulargewicht begrenzen. Die monobromierte Verbindung **3-8a** würde nach einmaliger Reaktion den Polymerstrang beenden, wohingegen die tribromierte Verbindung zu einer Verzweigung des Polymerstranges führen würde. Diese Verzweigung würde einen Defekt im Ladungstransport hervorrufen und zu geringerer Löslichkeit des Endpolymers führen. MALDI-TOF-MS zeigte zudem keinerlei Verunreinigungen. Massenspektrometrische (MS) Untersuchungen wurden durchgeführt, da in der NMR-Spektroskopie kleinere Mengen an Fremdverbindungen aufgrund einer Fehlergrenze der relativen Intensität von 3- 5 % nicht erkennbar sind⁶. MALDI-TOF-MS war eine sehr hilfreiche Methode, da sie mit einer Sensitivität - abhängig von Molekulargewicht und chemischer Beschaffenheit der Probe - bis in den Attomolbereich auch minimale Verunreinigungen aufzeigt⁷. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **3-8b** ist in analoger Weise im Experimentalteil ausgewertet. Die Stannylierung der Verbindung **3-8a** wurde mittels einer Metall-Halogen-Austauschreaktion unter Bedingungen von *n*-BuLi bei niedrigen Temperaturen von -78 °C und anschließender nukleophiler Substitution mit Trimethylzinnchlorid bewerkstelligt. Die Reaktionsbedingungen mussten sehr genau optimiert werden, da bei der Reaktion durch Protonierung auftretende Nebenprodukte, einfach stannyliertes Nebenprodukt und zweifach protoniertes Nebenprodukt **3-7a**, im Anschluss durch präparative Methoden nicht abgetrennt werden können. Daher musste ein quantitativer Umsatz erfolgen. Die Reaktionslösung wurde zunächst auf niedrige Temperaturen gebracht, *n*-BuLi zugegeben und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und die Lösung für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Lösung erneut auf -78 °C gekühlt und das Zinn-Reagenz zugegeben. Die Aufarbeitung konnte nicht mit konventionellen chromatischen Methoden stattfinden, da die Verbindung weder in Kieselgel noch in desaktivierten Kieselgel (HMDS-Zugabe zur Protektion der sauren Gruppen) noch in Alox (neutral und basisch) beständig war. Damit erfolgte die Aufreinigung mittels Aktivkohle zur Adsorption von Nebenprodukten und anschließendem Ausfällen aus siedendem Ethanol. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **3-9a** ist in Abbildung 3-4 gezeigt. Die Gesamtausbeute betrug 77 %.

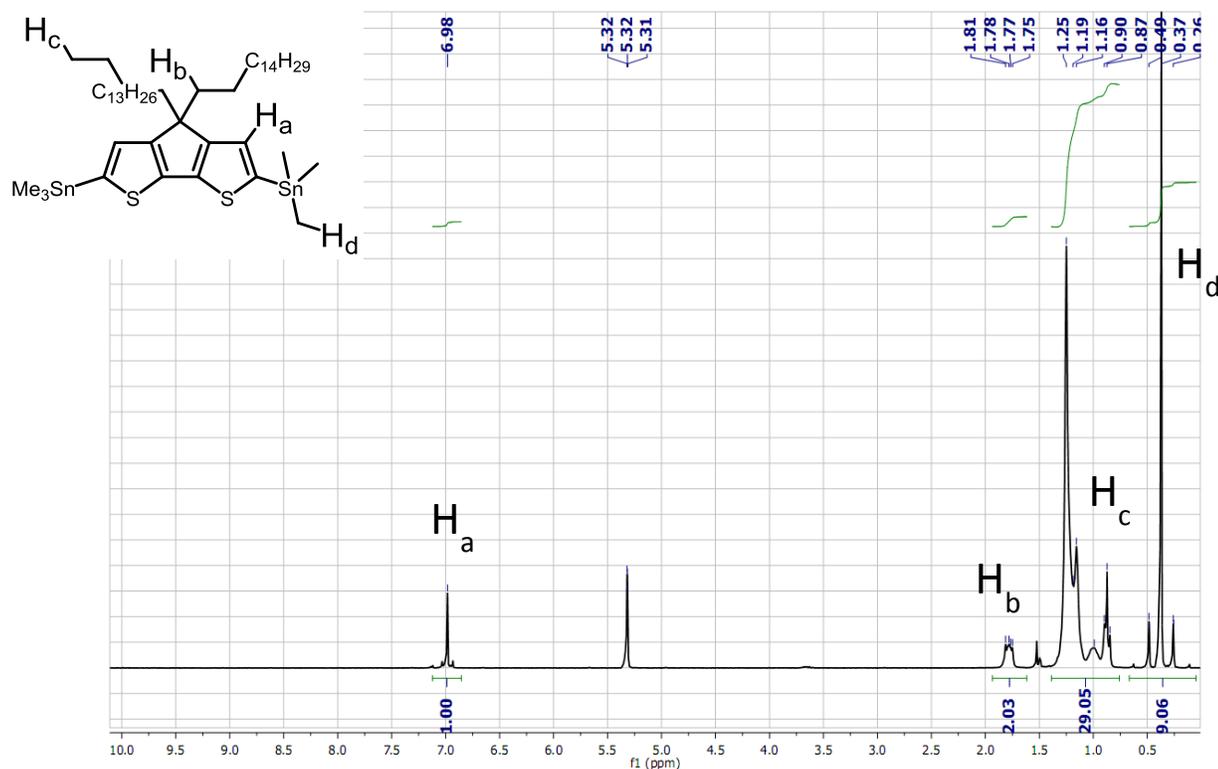


Abbildung 3-4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monomerbausteins **3-9a** in CD_2Cl_2 (250 MHz).

Die Synthese des Monomerbausteins **3-8c** gestaltete sich weitaus aufwendiger. Zunächst wurde 1-Bromoct-8-en über doppelten nukleophilen Austausch in das CDT-Grundgerüst **3-6** eingeführt. Anschließend wurde das verzweigte Silan (1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan, **3-10**) an die Doppelbindungen addiert⁸. Diese Reaktion verlief in 44 %-iger Ausbeute nach Kontrolle durch FD-MS. Die entstandene Verbindung **3-7c-2** wurde daraufhin mit NBS in DMF bromiert und konnte ebenfalls durch r-GPC aufgereinigt werden. Die Gesamtausbeute für die dreistufige Synthese wurde zu 22 % berechnet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 3-5 gezeigt. Deutlich zu erkennen sind die aromatischen Protonen als Singulett bei ca. 7 ppm, ebenso die aliphatischen α -Hs zu dem CDT-Grundgerüst bei 1.75 ppm und die Protonen in α -Stellung zu dem Si-Atom bei ca. 0.4 ppm. Die TMS-Gruppen (H_d) und die einzelne Methylgruppe am α -Si (H_e) sind chemisch nicht äquivalent und unterscheiden sich daher im Spektrum.

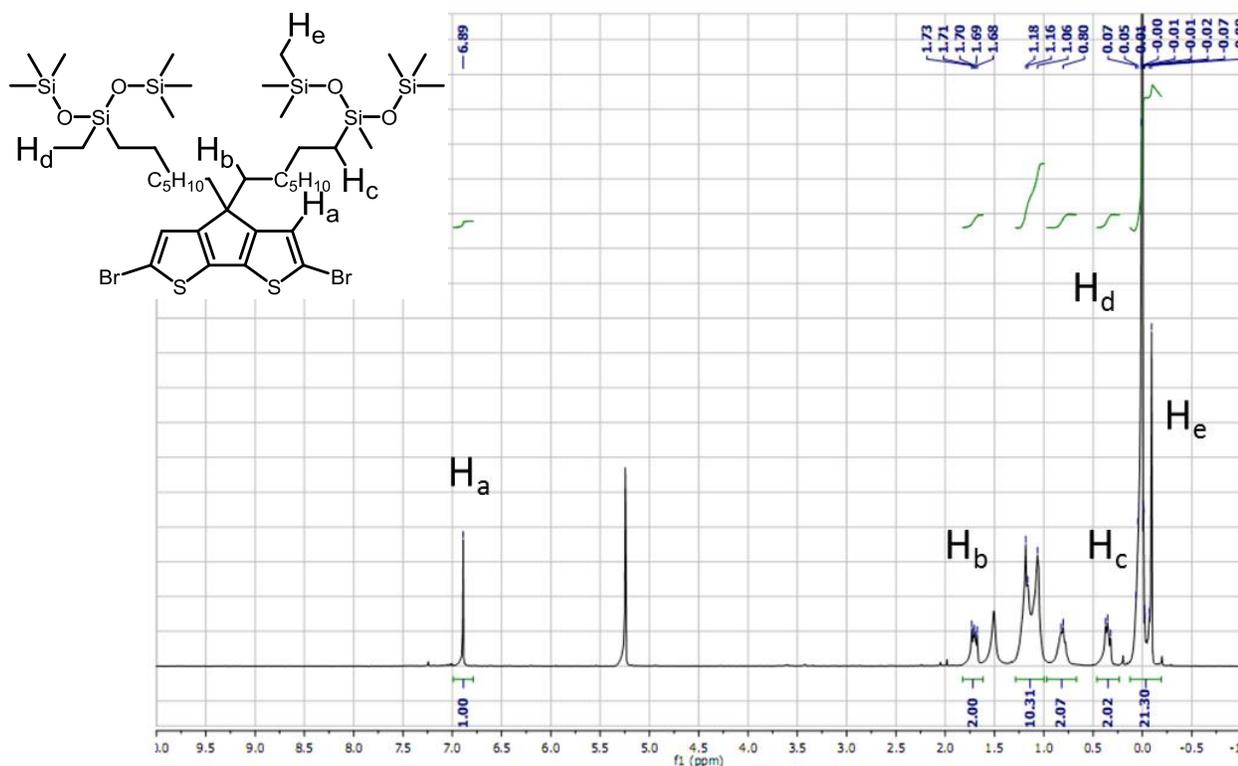


Abbildung 3-5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monomerbausteins **3-8c** in CD_2Cl_2 (300MHz).

Die für die Polymerization benötigten Akzeptorbausteine sind in Abbildung 3-6 gezeigt: das kommerziell erwerbliche 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**BTZ**, **3-17**), 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-hexyldecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dion **3-15** und das daraus in einer einstufigen Synthese darstellbare 2,5-Bis(2-hexyldecyl)-3,6-bis(5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dion **3-16**^{9,10}. Dieses konnte nach Beendigung der Reaktion aus Ethanol kristallisiert werden, um Verunreinigungen und dadurch Wägefehler bei der Polymerisation auszuschließen. Zudem konnte in einer zweistufigen Synthese das 7,7'-Dibromo-4,4'-bibenzo[c][1,2,5]thiadiazole **3-14** dargestellt werden¹¹. Wie in der Literatur beschrieben, ist das Zwischenprodukt **3-13** nur spärlich in organischen Lösungsmitteln löslich und lässt sich nur unter drastischen Bedingungen bromieren. Das Endprodukt konnte durch Waschen mit Hexan, Aceton und DCM gereinigt werden. Durch MALDI-TOF MS, $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und

Elementaranalyse erfolgte der Struktur- und Reinheitsbeweis. Für ein ^{13}C -NMR-Spektrum war die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unzureichend. Die Reinheit der Monomerbausteine, sowohl der Donoren als auch der Akzeptoren stand im Mittelpunkt der synthetischen Arbeit. Durch spektroskopische, spektrometrische Untersuchungen und Elementaranalyse (Feststoffe) wurden die Struktur- und Reinheitsbeweise durchgeführt, bevor die Verbindungen copolymerisiert wurden.

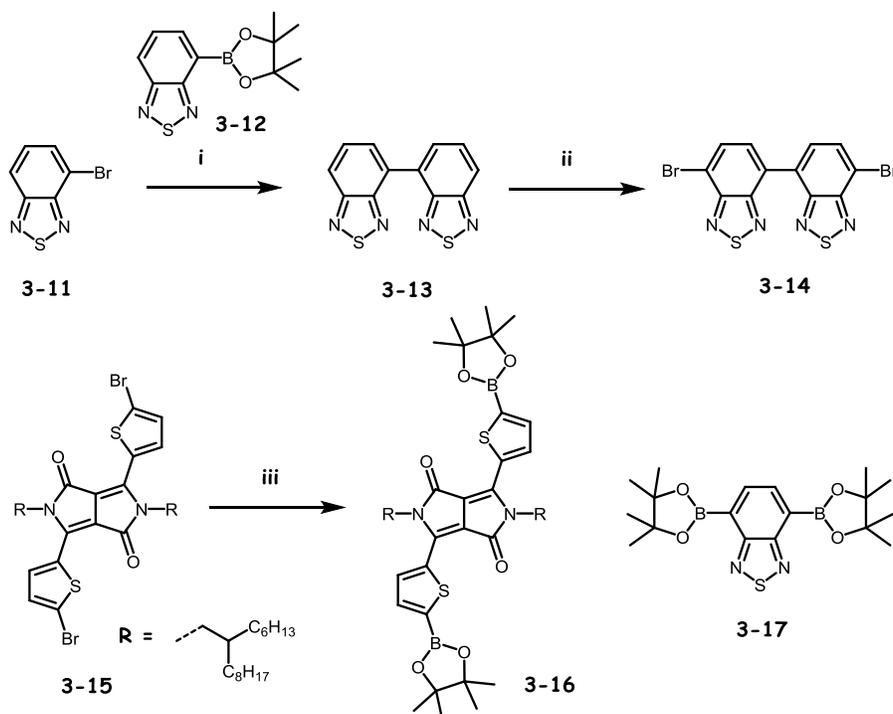


Abbildung 3-6: BTZ- und DPP-basierte Akzeptoreinheiten; Bedingungen: i) K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, H_2O , Aliquat 336, 24h, **80 %** ii) HBr , Br_2 , Rückfluss, 24h, **65 %** iii) $n\text{-BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ – rt., 3h, **56 %**.

Der Amerikaner Wallace H. CAROTHER beschrieb in der nach ihm benannten Gleichung¹² den Zusammenhang zwischen dem Umsatz p und dem Polymerisationsgrad \bar{X}_n für Copolymerisationen von A-A und B-B Monomeren, wobei immer eine Endgruppe A die Reaktion mit einer Endgruppe B sucht, gilt:

$$\bar{X}_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} \quad (\text{Gleichung 3-1})$$

Hierbei ist r das Molverhältnis der beiden Monomere, welches für einen hohen Polymerisationsgrad den Wert 1 annehmen muss. Abweichungen wirken sich drastisch auf den Polymerisationsgrad aus. Niedrige Molekulargewichte und hohe Polydispersität sind die ungewünschte Folge.

$$r = \frac{\text{Anzahl Moleküle } A-A}{\text{Anzahl Moleküle } B-B} \quad (\text{Gleichung 3-2})$$

Der dargestellte Zusammenhang verdeutlicht die hohe Bedeutung von reinen Monomerverbindungen und von deren sorgfältiger Einwaage bei der Polymerisation, da bereits ein Wägefehler von 0.5 % einen Abfall des Polymerisationsgrades um 5 % zur Folge hat. Dies steht im Widerspruch zu dem Ziel, möglichst hochmolekulare Polymere darzustellen.

Die gewünschten Polymere Poly(4,4-di(hexadecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (**CDT-BTZ**, **P1**), Poly(4,4-di(hexadecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) mit terminalen Methylthiophenen (**P1_{THIO}**), Poly(4,4-di(eicosyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (**P2**) und Poly(4,4-di(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyl-3-octyltrisiloxan)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (**P3**) konnten durch Polykondensationen unter SUZUKI-Bedingungen dargestellt werden (Abbildung 3-7). Sie wurden in einer Toluol/Wasser (v:v = 3:1) Lösung unter Verwendung von 6 Äquivalenten Kaliumcarbonat und des Katalysators Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) synthetisiert. Dabei wurde penibel darauf geachtet, dass kein Sauerstoff an die Reaktion gelangt; dies wurde durch drei „freeze – pump – thaw“-Zyklen erreicht. Der englische Ausdruck beschreibt das Einfrieren unter Argon mittels flüssigen Stickstoffs und das anschließende Auftauen der Lösung unter vermindertem Druck, wobei in der Reaktionslösung vorhandener Sauerstoff entweicht. Anschließend wurde abermals mit Argon geflutet. Da die Reaktionsdauer drei Tage betrug, wurden nach jeweils 24 Stunden diese Zyklen wiederholt und erneut Katalysator zugegeben. Schlussendlich wurden nach Beendigung der Polymerisation die verbleibenden funktionellen Endgruppen mit

Phenylboronsäure und Brombenzol abreagiert. Zur Aufarbeitung wurde das entstandene Polymer aus Methanol ausgefällt, filtriert und in einen Soxhletfilter überführt. Jeweils 6 Stunden lang wurde das gewünschte Polymer danach unter rückfließendem, siedendem Aceton, Ethylacetat und zuletzt Hexan von niedermolekularen Polymeren und sonstigen Verunreinigungen befreit. Des Weiteren wurde das Polymer dreimal in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst, um es anschließend wieder aus Methanol auszufällen und zu filtrieren.

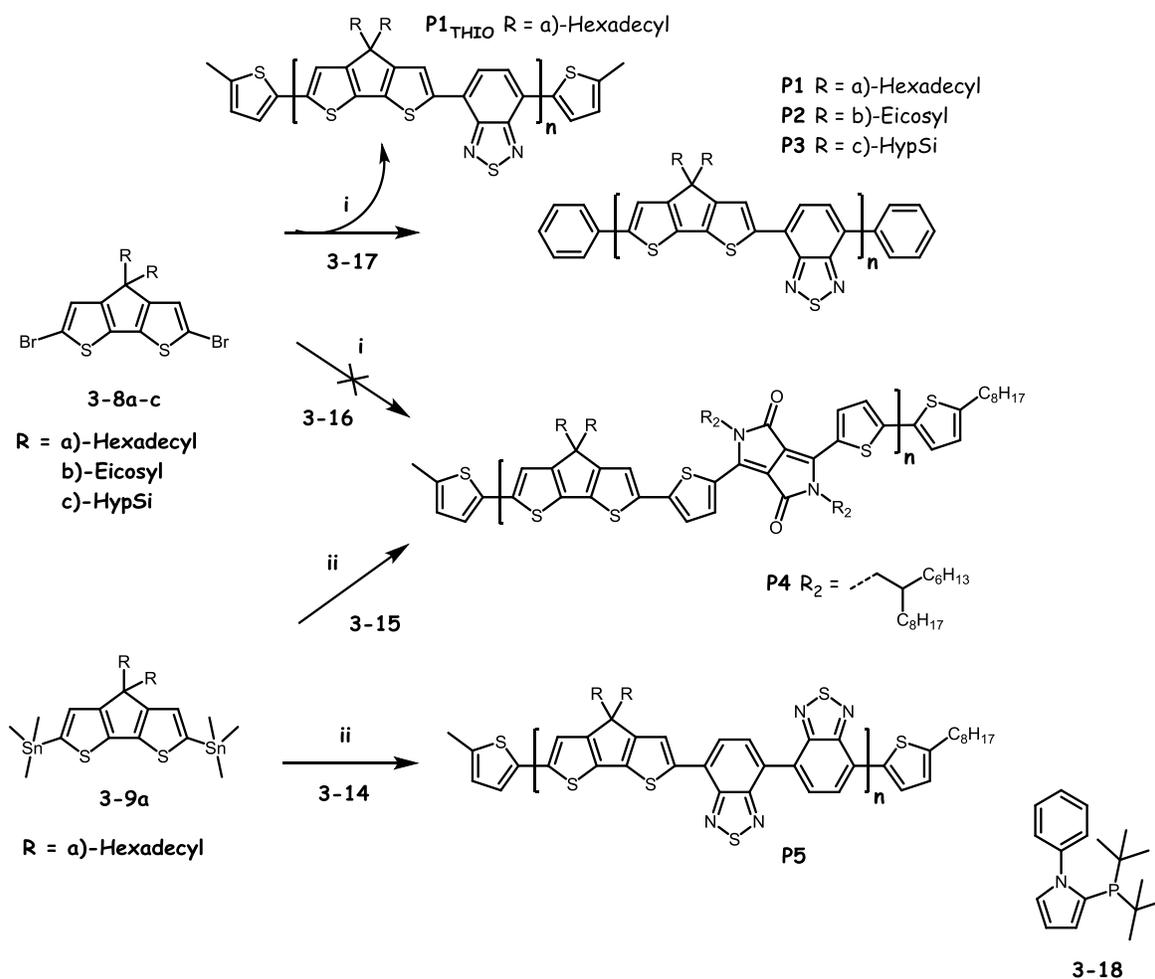


Abbildung 3-7: Darstellung von **P1**, **P1_{THIO}**, **P2**, **P3**, **P4** und **P5**; Bedingungen: i) K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, Toluol, H₂O, Aliquat 336, 72h, **40 - 80 %** ii) Pd(PPh₃)₄ bzw. Pd₂(dba)₃, P(o-tolyl)₃ bzw. Pd₂(dba)₃, **3-18**, o-DCB, 72h, **ca. 60 %**.

Der vorerst finale Aufarbeitungsschritt bestand in dem Entfernen möglicherweise verbliebener anorganischer Metallspuren des Katalysators mittels des metallorganischen Netzwerks BASOLITE 100 der Firma BASF SE. In der Literatur konnte bereits gezeigt werden, dass verbliebene Metallionen keinen Einfluss auf die Ladungsträgermobilität noch das An/Aus-Verhältnis im Falle eines Poly-9,9-dioctylfluorens in FETs ausüben¹³. Dennoch konnte demonstriert werden, dass die Abwesenheit von Metallionen eine bessere Funktionsweise der Bauteile förderte. Parameter, wie die niedrigere Hysterese der Vorwärts- und Rückwärtsmessungen und eine höhere Anschaltspannung sprachen für eine Verbesserung der Bauteile. **P1_{THIO}** unterscheidet sich bezüglich der beschriebenen Methode in dem Detail, dass die terminalen Gruppen mit 5-Methylthiopheneinheiten besetzt wurden. Um eine Vergleichbarkeit in elektronischen und supramolekularen Untersuchungen zu gewährleisten, wurde dasselbe Polymer nach der Reaktionszeit von 72 Stunden auf zwei Kolben verteilt und die funktionellen Endgruppen selektiv mit Brombenzol und Phenylboronsäure (**P1**) beziehungsweise 2-Brom-5-methylthiophen und 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-methylthiophen (**P1_{THIO}**) reagiert. Daraus entstanden zwei miteinander vergleichbare Polymere **P1** und **P1_{THIO}**. Für **P2** verliefen die Reaktion und Aufarbeitung analog zur Vorschrift für **P1**, wobei die funktionellen Endgruppen selektiv mit Brombenzol und Phenylboronsäure reagiert wurden. Bemerkenswert war, dass **P3**, welches verzweigte Siloxan-Seitenketten beinhaltet, nach einer kurzen Reaktionszeit von 4 Stunden bereits vollständig aus der Reaktionslösung ausgefallen war. Dennoch wurde nach Vorschrift fortgeföhren und ein in jedem organischen Lösungsmittel unlöslicher schwarzer Feststoff erhalten.

Die SUZUKI-Polymerisation zu Poly(4,4-di(hexadecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co- bis(2-hexyldecyl)-3,6-(5-thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dion) (**P4**) wurde in gleicher Weise zu **P1** durchgeführt, jedoch zeigte sich nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden eine deutlicher, nahezu vollständiger Ausfall einer schwarzen Substanz. Es wurde die Zersetzung des DPP-Edukts festgestellt. Daher wird vermutet, dass die Base störend bei dem Reaktionsverlauf war und eine neue Route über eine STILLE Polymerisation gewählt, welche erfolgreich verlief und für 3 Katalysatorenssysteme

durchgeführt wurde: i) Pd(PPh₃)₄, ii) Pd₂(dba)₃, P(o-tolyl)₃ und iii) Pd₂(dba)₃, *N*-Phenylpyrrol-di(*tert*-butyl)phosphin **3-18**. Poly(4,4-di(hexadecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-4,4'-bibenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (**P5**) konnte ebenfalls über eine Polymerisation unter STILLE-Bedingungen dargestellt werden. Die Reaktion verbliebenener, funktioneller Endgruppen an den Polymersträngen wurde mittels 2-Trimethylstannyl-5-octylthiophen und 2-Brom-5-methylthiophen bewerkstelligt. Die erhaltenen Polymere wurden mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) analysiert. Bei dieser Methode lassen sich Parameter wie das Molekulargewicht (Zahlen- und Gewichtsmittel – M_n und M_w) und die Polydispersität (PDI) bestimmen. Des Weiteren bildet diese Methode auch das Maximum der Molekulargewichtsverteilung ab, genauer den maximalen Punkt der Elutionskurve. Dieser Wert M_p beschreibt, welches Molekulargewicht der überwiegende Anteil der Polymere hat. Andere Methoden sind die thermogravimetrische Analyse (TGA) zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), um thermische Phasenübergänge zu untersuchen. Die ¹H-NMR-Spektren der Polymere **P1**, **P1_{THIO}**, **P2**, **P4a-c** und **P5** sind im Experimententeil ausgewertet.

3.2 Molekulargewicht und thermische Beständigkeit der Polymere

Das Molekulargewicht der Polymere wurde mittels GPC gegen einen Polystyrol (PS)-Standard in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 130 °C bestimmt. Der Standard ist essentiell, da es sich bei der GPC um eine Relativmethode¹⁴ handelt und damit die Eichung mittels Polymeren enger Molekulargewichtsverteilung vorausgesetzt ist¹⁵. Geeignete Standards wie Poly-*para*-Phenylene (PPP)¹², welche eine höhere Kettensteifigkeit als PS besitzen, werden in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 130 °C bei der analytischen GPC nicht angeboten. Somit ist es in der Literatur üblich, die Molekulargewichtsbestimmung gegen PS durchzuführen¹⁶, um eine Vergleichbarkeit von verschiedenen konjugierten Polymeren untereinander zu gewährleisten. Fehlerquellen liegen dabei in den unterschiedlichen Geräteaufbauten der weltweiten Arbeitsgruppen, welche bei GPC-Analysen verwendet werden – sowohl die stationäre Phase (poröse Partikel), die Art der Säule (Linearsäulen, „single-porosity“-

Säulen, „mixed-bed“-Säulen) als auch der Detektor (RI, UV) können die Bestimmung des Molekulargewichts beeinflussen^{17,18}.

Polymer	M_n	M_w	PDI
P1	15-30 kg mol ⁻¹	42-96 kg mol ⁻¹	2.9 -3.3
P1_{THIO}	29 kg mol ⁻¹	96 kg mol ⁻¹	3.3
P2	30 kg mol ⁻¹	101 kg mol ⁻¹	3.4
P4a	5 kg mol ⁻¹	11 kg mol ⁻¹	2.1
P4b	8 kg mol ⁻¹	13 kg mol ⁻¹	1.6
P4c	11 kg mol ⁻¹	29 kg mol ⁻¹	2.6
P5	5 kg mol ⁻¹	12 kg mol ⁻¹	2.3

Tabelle 3-1: Auswertung der GPC-Analyse der Polymere **P1**, **P1_{THIO}**, **P2**, **P4a-c** und **P5** (1,2,4-Trichlorbenzol, 130 °C, PS-Standard).

P1 wurde mehrfach synthetisiert, da der Bedarf innerhalb von Kooperationsprojekten gedeckt werden musste. Zudem wurde versucht, durch synthetische Methoden (längere Reaktionszeiten, höhere Temperatur, höhere Konzentration der Komponenten in Lösung) das Molekulargewicht zu erhöhen. Die beschriebenen Parameter hatten keinen positiven Einfluss auf das Molekulargewicht. Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere **P1** hatten ein $M_n = 15\text{-}30 \text{ kg mol}^{-1}$ (PDI = 2.9 – 3.3). Damit konnte durch synthetische Methoden das Molekulargewicht im Vergleich zur Literatur (33 kg mol^{-1})³ nicht gesteigert werden. Der Grund dafür liegt im Ausfallen des Polymers während der Reaktionszeit von 3 Tagen, was in direktem Zusammenhang mit der Löslichkeit der hochmolekularen Polymerfraktionen steht. In Kapitel 3.4 wird dieser Punkt aufgegriffen und eine zielführende Strategie zu höhermolekularen Polymeren beschrieben. **P1_{THIO}** und **P2** hatten Molekulargewichte $M_n = 29 \text{ kg mol}^{-1}$ (**P1_{THIO}**) und 30 kg mol^{-1} (**P2**) in einer Größenordnung mit **P1**, so dass sich aussagekräftige, vergleichende Untersuchungen wie bei **P1** durchführen ließen. Die Fehlerquelle unterschiedlicher Molekulargewichte war somit bei elektronischen und supramolekularen Untersuchungen auszuschließen.

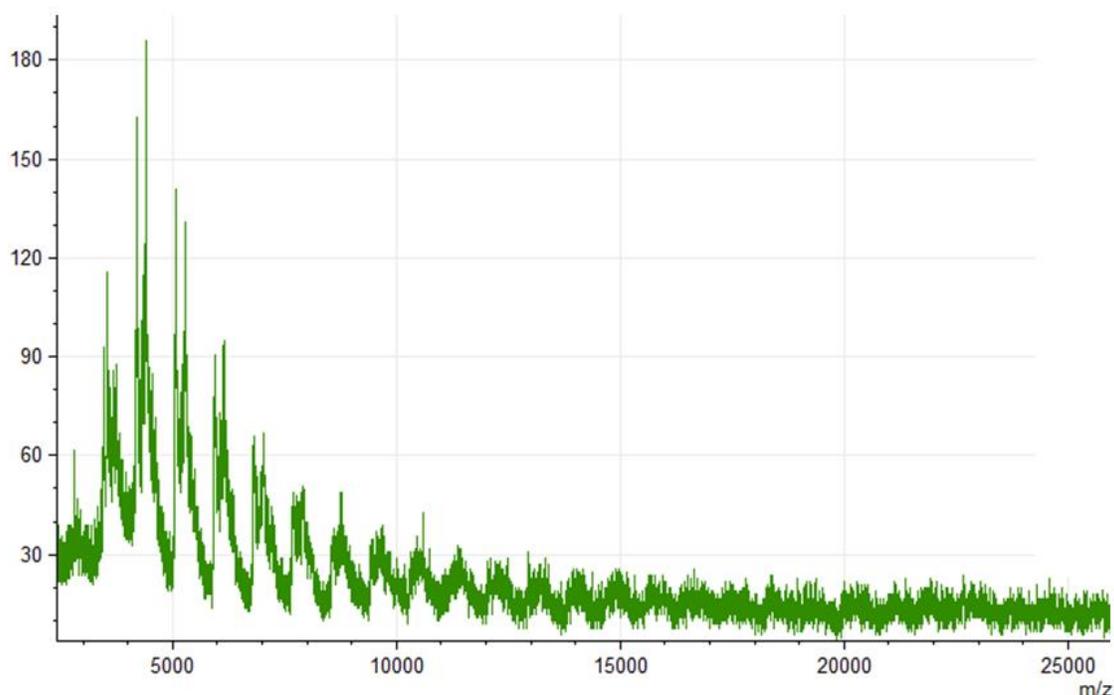


Abbildung 3-8: MALDI-TOF-MS von **P3** (Linearer Modus, TCNQ-Matrix).

Leider konnte aufgrund der fehlenden Löslichkeit von **P3** in jedem organischen Lösungsmittel keine Charakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie oder analytischer GPC stattfinden. Die Molekulargewichtsbestimmung musste somit mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie des Feststoffs geschehen. Das Spektrum dieser Untersuchung ist in Abbildung 3-10 zu erkennen. Diese Methode ist jedoch nur begrenzt aussagekräftig für Stoffe mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung, da MALDI-TOF-Massenspektrometrie bekannt dafür ist, nicht das wahre Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung anzuzeigen^{19,20}. Dies liegt daran, dass die Desorptionseffizienz stark von der Größe der Moleküle abhängt. Nichtsdestotrotz konnten Peaks bis zu ca. 16000 m/z detektiert werden, was 16 Wiederholungseinheiten von **CDT-BTZ** entspricht. Die Peaks traten stark verbreitert auf, so dass keine exakte Zuordnung über das Isotopenmuster erfolgen konnte. Für **P4** wurde eine Reaktionsoptimierung vorgenommen (Kapitel 3.1). Mit einem Molekulargewicht von 11 kg mol^{-1} für das $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ Katalysatorensystem sind die Polymere **P4c** hochmolekularer als in der Literatur beschriebene strukturähnliche Polymere mit kürzeren Seitenketten²¹. Es zeigt

sich der Vorteil der ersten Synthese von der Di(trimethyl)stannylverbindung des CDT **3-9a** mit langen Hexadecylsubstituenten, was zuvor nicht möglich war. Um direkte Vergleichbarkeit zu erhalten, wurde die GPC Analyse nochmals in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Dort zeigte sich mit PS-Standard ein $M_w = 30 \text{ kg mol}^{-1}$, verglichen mit einem $M_w = 12 \text{ kg mol}^{-1}$ in der Literatur^{21,22}. Ein vergleichsweise niedriges Molekulargewicht mit 5 kg mol^{-1} wurde für **P5** gefunden. Dieser Fund wurde mit der Tatsache erklärt, dass der Akzeptor **3-14** für verstärkte Aggregation in organischen Lösungsmitteln verantwortlich ist und damit die Löslichkeit des Polymers vermindert. Diese erhöhte Aggregation war jedoch erwartet und synthetisch gezielt, da die erhöhte Aggregation zu einer höheren Packungsdichte und Ordnung in dünnen Polymerfilmen führen sollte (Kapitel 3.7).

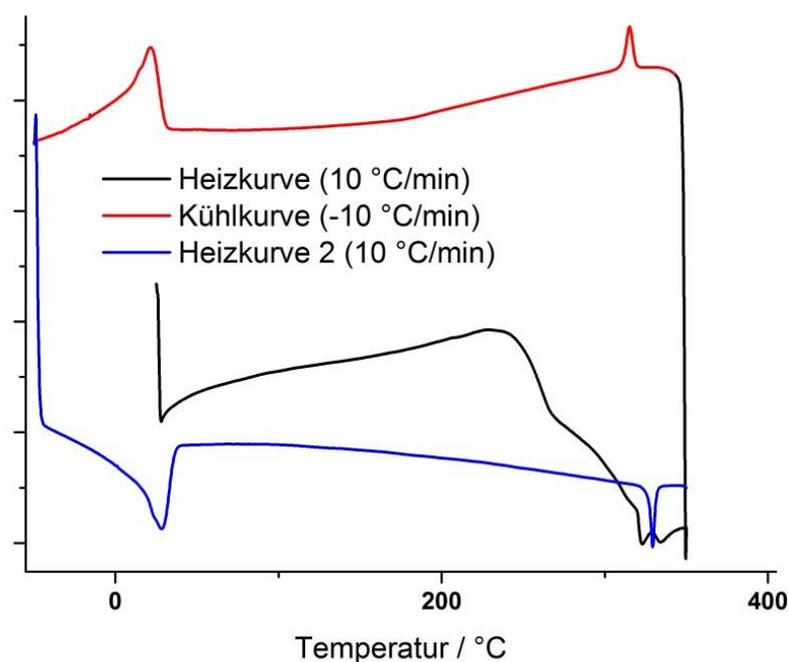


Abbildung 3-9: Auswertung der DSC von **P1** (Heizrate 10 °C/min).

Innerhalb dieser Arbeit wurden DSC gemessen, um thermische Phasenübergänge zu untersuchen. Die Ergebnisse für **P1** ($M_n = 25 \text{ kg mol}^{-1}$) sind in Abbildung 3-9 gezeigt. Deutlich erkennbar sind zwei Phasenübergänge, die reversibel sowohl in der Heiz- als auch

der Kühlkurve auftraten - ein sehr breiter Phasenübergang von -40 °C bis 35 °C mit einem Maximum bei 28.3 °C und ein schmaler Übergang bei 329.2 °C (Herzkurve) bzw. 315.3 °C (Kühlkurve). In der Literatur ist bekannt, dass solche Phasenübergänge in der DSC mit Ordnung-Unordnungsübergängen in Röntgenstreuexperimenten korrelieren²³. Für **P1_{THIO}**, **P2**, **P3**, **P4a-c** und **P5** wurden keine Phasenübergänge im untersuchten Bereich von -100 °C bis 320 °C gesehen.

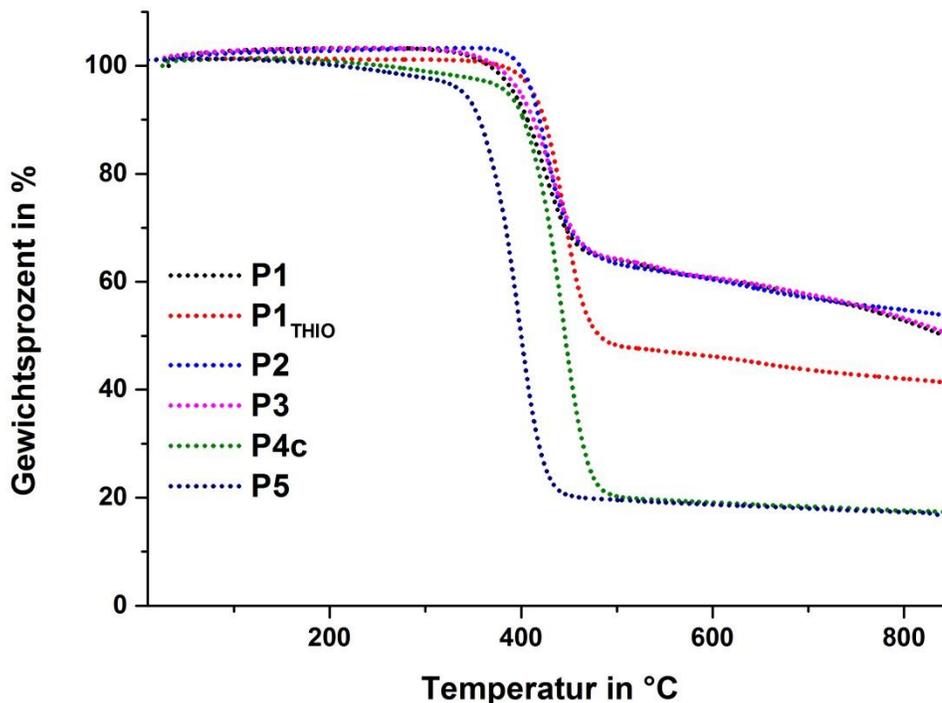


Abbildung 3-10: Auswertung der TGA von **P1**, **P1_{THIO}**, **P2**, **P3**, **P4c** und **P5** (Heizrate 10 °C/min).

Die TGA der Polymere zeigte eine hohe thermische Stabilität mit ersten Massenverlusten oberhalb 400 °C . Die Zersetzungstemperaturen waren 420 °C (**P1**, $M_n = 25\text{ kg mol}^{-1}$), 424 °C (**P1_{THIO}**), 427 °C (**P2**), 429 °C (**P3**), 436 °C (**P4c**) und 389 °C (**P5**) (Abbildung 3-11). Literaturbekannte D-A Polymere zeigen Zersetzungstemperaturen im Temperaturbereich zwischen $300 - 500\text{ °C}$ ²⁴⁻²⁸.

3.3 Methoden zur Molekulargewichtssteigerung von **P1**

Polymer	M_n	M_w	PDI	$\mu_{h,max}$	I_{on}/I_{off}
P1_x	15 kg/mol	42 kg/mol	2.9	0.3 ± 0.03 (0.1) $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	10^3
P1_{gpcfract}	22 kg/mol	40 kg/mol	1.8	1.04 ± 0.1 (0.96) $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	10^3 - 10^5
DC3	25 kg/mol	77 kg/mol	3.1	1.2 ± 0.12 (0.94) $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	10^2 - 10^4

Tabelle 3-2: Ergebnisse der GPC-Analyse (PS-Standard, 1,2,4-Trichlorbenzol) nach Fraktionierung mittels manueller GPC (Trichlorbenzol, 100 °C). rechte Spalte: Ladungstransport in FETs („top-contact, bottom-gate“, Auftropf-Verfahren).

Zur Optimierung der Ladungsträgermobilität in FETs war es von Nöten, neue Wege zur Erhöhung des Molekulargewichts von **P1** zu beschreiten. Synthetische Methoden scheiterten an der Löslichkeit der Polymere in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, welche bei der Reaktion verwendet wurden. Daher bestand dieser Ansatz in der Anwendung von Prozessierungsmethoden, welche durch Abtrennung niedriger Molekulargewichte von **P1** bzw. Separation eines Polymers in Polymerfraktionen das Molekulargewicht steigerten. Der letztgenannte Ansatz lag in der Fraktionierung von **P1** durch präparative GPC, welche Polymere nach ihrer Größe (hydrodynamischer Radius) trennt. Das Lösungsmittel war 1,2,4-Trichlorbenzol, welches bei 100 °C verwendet wurde, da bei niedrigeren Temperaturen Aggregation den Durchfluss der Polymerlösung durch die GPC-Säule verhindert. Es handelte sich dabei um einen Testversuch zur Ergründung, ob Prozessierungsmaßnahmen die elektronischen Eigenschaften von Polymeren beeinflussen. Die Ladungsträgermobilität wurde vor und nach der Aufarbeitung gemessen, um Rückschlüsse auf die Effektivität der Aufarbeitung von **P1** zu führen. Das Ergebnis der Aufreinigung ist in Tabelle 3-2 zu sehen. Ein **P1** mit einem $M_n = 15 \text{ kg mol}^{-1}$ und einem $M_w = 42 \text{ kg mol}^{-1}$ wurde von niedrigen Polymerfraktionen gereinigt und die höchstmolekulare Fraktion gesammelt, welche die kürzeste Elutionszeit hat. Gewonnen wurde eine Fraktion, deren $M_n = 22 \text{ kg mol}^{-1}$ und $M_w = 40 \text{ kg mol}^{-1}$ war, was einem PDI von 1.8 entsprach.

Erwartungsgemäß liegt der PDI von Polykondensationen bei 2-3. In FETs wurde nun untersucht, ob dieser Aufarbeitungsschritt positive Effekte auf die Ladungsträgermobilität birgt. Dazu wurden Filme der Polymere (vorher/nachher) mittels Auftropf-Verfahren²⁹ prozessiert und in einem „top contact – bottom gate“ Bauteil getestet. Betrachtet man die Werte, wobei in Klammern die Durchschnittswerte über mindestens 3 Messungen genannt werden, so lässt sich sagen, dass der Erfolg der Aufarbeitung nicht abstreitbar ist. Die Mobilität ließ sich um das 3-fache steigern auf $1.04 \pm 0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ für das resultierende Polymer **P1_{gpcfract}** (Abbildung 3-11, Tabelle 3-2). Zu Vergleichszwecken wurde das literaturbekannte Polymer **DC3** angeführt, welches mit einem höheren Molekulargewicht Ladungsträgermobilität in gleicher Größenordnung hatte. Fehlerquellen einer solchen FET-Messung, wie die Verarbeitung durch unterschiedliche Kooperationspartner und andere Substrate (SiO_2 , Si-Oberflächen), erlaubten dennoch keine definitiven Aussagen über den Einfluss der engen Molekulargewichtsverteilung von **P1_{gpcfract}** in Bezug auf die elektronischen Eigenschaften. Das Resultat dieser ersten Aufarbeitung war, dass Prozessierungsmethoden großen Einfluss auf die Verbesserung der Ladungsträgermobilität in FETs hatten.

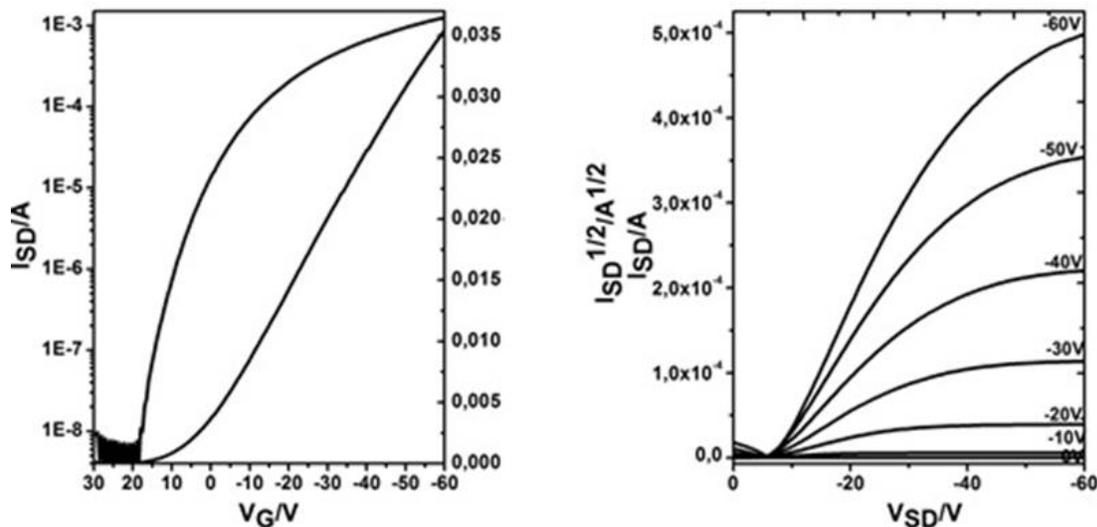


Abbildung 3-11: Leistungskurven des Polymers **P1_{gpcfract}**. Filme wurden aus *o*-DCB (1 mg/mL) fabriziert. („bottom-contact, bottom-gate“, Auftropf -Verfahren).

Polymer	M _n	M _w	PDI	M _p
P1_y	29 kg/mol	96 kg/mol	3.3	45 kg/mol
P1_{DCM}	10 kg/mol	21 kg/mol	2.1	15 kg/mol
P1_{THF}	30 kg/mol	57 kg/mol	1.9	39 kg/mol
P1_{Chloroform}	31 kg/mol	68 kg/mol	2.2	45 kg/mol
P1_{SH}	36 kg/mol	94 kg/mol	2.6	55 kg/mol
DC4	35 kg/mol	103 kg/mol	3.4	46 kg/mol

Tabelle 3-3: Ergebnisse der GPC-Analyse (PS-Standard, 1,2,4-Trichlorbenzol) nach Fraktionierung eines CDT-BTZ Polymers mittels Soxhlet-Extraktion.

Hochmolekulare Polymere wurden wegen ihrer erhöhten Aggregation, welche eine Fraktionierung mittels GPC verhinderte, mittels Soxhlet-Extraktion mit chlorierten Lösungsmitteln und THF in Polymerfraktionen getrennt. Prof. McCULLOCH vom Imperial College London berichtete die Aufarbeitung eines D-A-Polymers in seiner Gruppe, um dessen Wirkungsgrad in Solarzellen zu optimieren². Durch das schrittweise Abtrennen niedermolekularer Fraktionen durch Soxhlet-Extraktion mit DCM, THF und Chloroform wurde ein hochmolekulares **P1_y** nach der standardisierten Aufarbeitung in 4 Polymerfraktionen unterteilt. Da dieses Polymer schon eine verringerte Löslichkeit aufwies, wurde eine Extraktionszeit von 24 Stunden pro Lösungsmittel gewählt. Die gelösten Polymerfraktionen **P1_{DCM}**, **P1_{THF}** und **P1_{Chloroform}** wurden gesammelt, unter vermindertem Druck eingeengt und aus Methanol gefällt. Der verbleibende höchstmolekulare Rest (**P1_{SH}**, SH = Sehr Hochmolekular) wurde durch Auskochen des Soxhletfilters in 150 °C heißem 1,2,4-Trichlorbenzol, Filtration der Lösung durch eine Glasfritte, Fällern aus Methanol, Zentrifugation und Dekantieren der überstehenden Lösung, Aufschwämmen des Polymers in Aceton und Filtration in ein Filterpapier gewonnen. Jede Fraktion wurde mittels GPC-Analyse untersucht (Abbildung 3-17). Das

Molekulargewicht von **P1_{SH}** war $M_n = 36 \text{ kg mol}^{-1}$ und der PDI = 2.6. Interessanterweise war der Wert $M_p = 55 \text{ kg mol}^{-1}$, welcher das zuvor berichtete Polymer **DC4** um nahezu 10 kg mol^{-1} schlägt. Dieser Punkt gibt das Maximum der Elutionskurve an – dieses Molekulargewicht besitzt das Gros der Moleküle. Um diesen Fakt weiter zu unterstreichen, sind die Elutionskurven der Messungen in Abbildung 3-17 gezeigt. Das **P1_{SH}** (violett) zeigte eine Elutionszeit von 7.6 min, während das **P1_{chloroform}** (blau), welches sich mit **DC4** vergleichen lässt, eine Elutionszeit des Maximas von 7.8 min hatte. UV/Vis-Spektroskopie demonstrierte die Abhängigkeit des Absorptionsmaximus vom Molekulargewicht. Die bathochrome Verschiebung dieser Ladungtransferbande in der Absorption mit steigendem Molekulargewicht wurde bereits in der Arbeit von [REDACTED] beschrieben und wurde in dieser Arbeit weiter ausgeführt. Dabei zeigte **P1_{SH}** das bathochrome Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 795 \text{ nm}$. Die hohe Aggregation von **P1_{SH}** in Lösung auch bei hoher Verdünnung (10^{-7} M) bewirkte, dass der Absorptionsonset bei über 1000 nm lag (Abbildung 3-13).

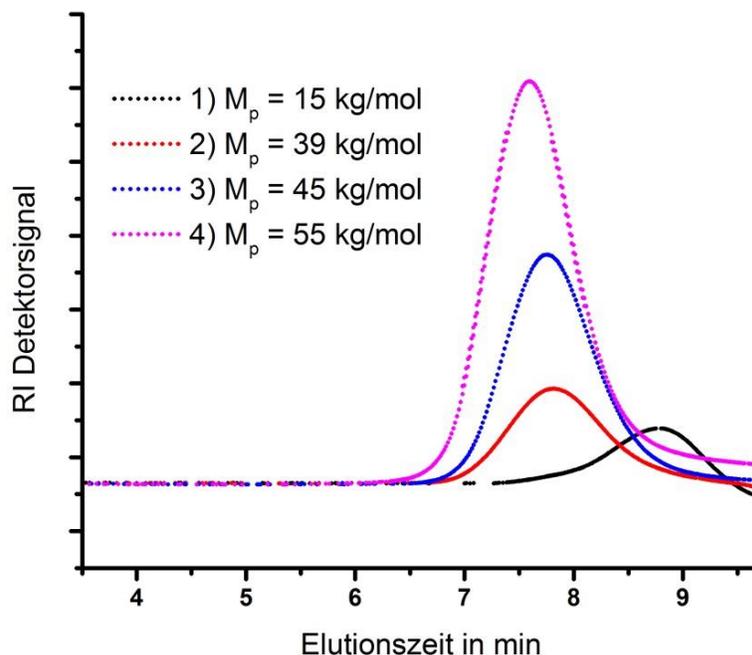


Abbildung 3-12: Elutionskurven der GPC-Messung der erhaltenen Polymerfraktionen in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 130°C (Polystyrol Standard).

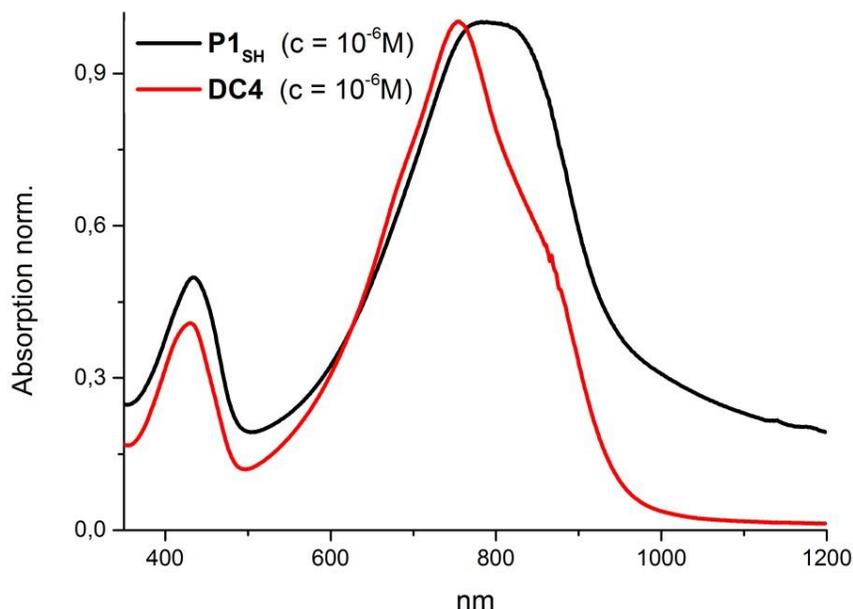


Abbildung 3-13: UV/Vis-Spektren von **P1_{SH}** und **DC4** (1,2,4-Trichlorbenzol, 10^{-7} M).

Das gewonnene Polymer hatte ein sehr hohes Molekulargewicht von $M_n = 36 \text{ kg mol}^{-1}$, welches mittels GPC bestimmt und mit der Arbeit von [REDACTED] in der Gruppe von [REDACTED] verglichen wurde. Da unter gleichen Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) an identischen Geräten (GPC, UV/Vis) gearbeitet wurde, konnte die direkte Vergleichbarkeit eingehalten werden. Die Gruppe von [REDACTED] veröffentlichte ohne Angabe einer Methode und Bedingungen ein **P1** mit einem Molekulargewicht von $M_n = 120 \text{ kg mol}^{-1}$, welches 4-fach höher ist als bei **P1_{SH}**³⁰. Das Fehlen von analytischen Details und das Wissen, dass **P1_{SH}** sehr geringe Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln zeigte und erst ab 130 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst wurde, lässt dieses Molekulargewicht in Vergleich zu **P1_{SH}** utopisch erscheinen. Es konnte begründet angezweifelt werden, dass ein $M_n = 120 \text{ kg mol}^{-1}$ unter Bedingungen der hier beschriebenen Arbeit für das von [REDACTED] publizierte **P1** möglich sind.

Im Weiteren werden die elektronischen und supramolekularen Eigenschaften von **P1_{SH}** im Detail beschrieben. Eine Arbeit zur Molekulargewichtsabhängigkeit von

Ladungsträgermobilität und Packung ist in der Publikation von [REDACTED] bereits inbegriffen und bedarf keiner erneuten Untersuchung³. Das ausgeschriebene Ziel höherer Molekulargewichte wurde für **P1_{SH}** erreicht.

3.3.1 GIWAXS-Studien von **P1_{SH}**

GIWAXS-Studien wurden angefertigt, welche die π -Abstände und die interlamellaren Abstände von **P1_{SH}** im Film zu untersuchen. Dafür wurde eine 2 mg/mL Lösung des Polymers in *o*-DCB hergestellt und daraus Filme mittels Auftropf-Verfahrens geschaffen. Anschließend wurden die Filme bei 200 °C für 30 min unter Argon orientiert. Als Dielektrikum wurde eine 300 nm dicke Siliziumdioxidschicht (SiO₂), welches n-dotiertes Silizium enthielt, verwendet. Dieses Substrat wurde mittels HMDS funktionalisiert (Abbildung 3-14).

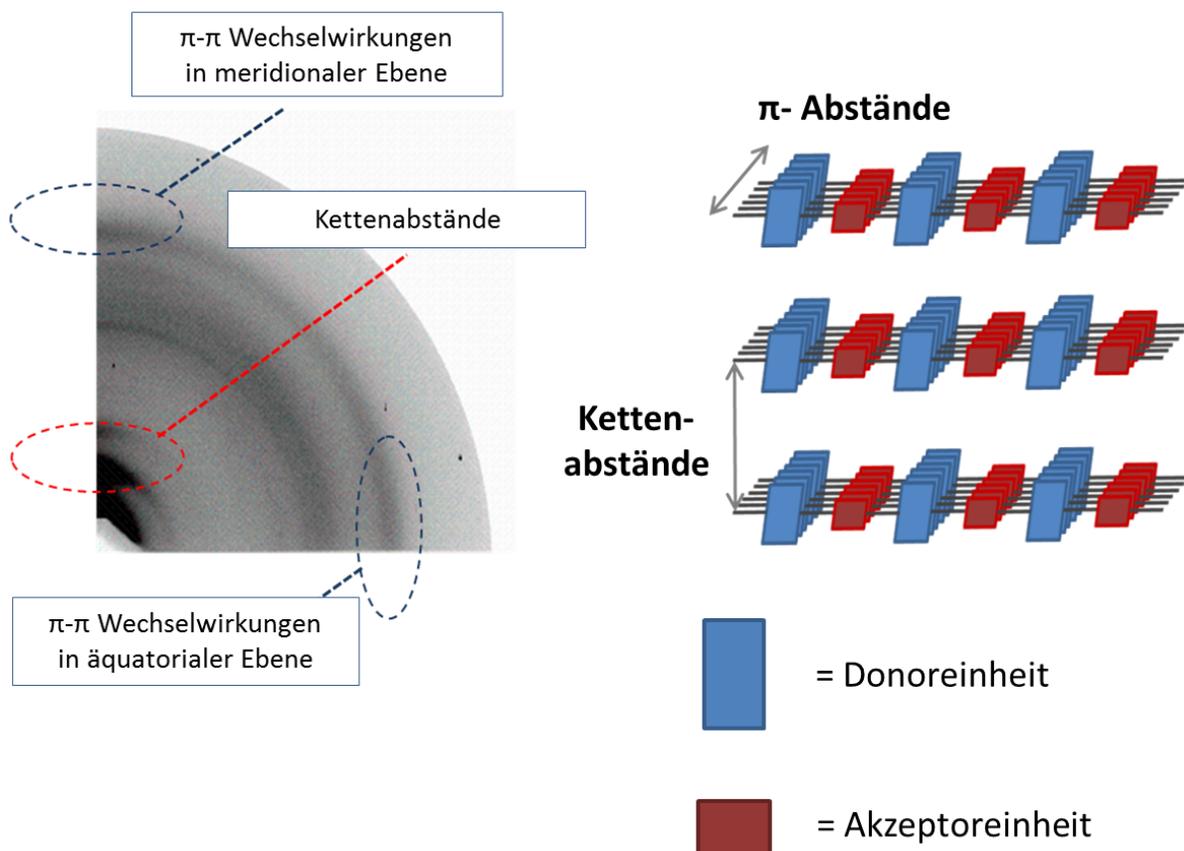


Abbildung 3-14: GIWAXS-Messung von **P1_{SH}**.

Die Messung zeigte eine isotrope Verteilung der Reflexe, welche π - π -Wechselwirkungen zuzuordnen waren. Die Abstände betragen 0.35 nm in meridionaler und äquatorialer Ebene (blaue Linie)³¹. Der interlamellare Abstand betrug 2.55 nm und ist damit dem literaturbekannten Wert von 2.56 nm minimal 0.01 nm überlegen³. Eine Ordnung dritten Grades in der lamellaren Ebene konnte festgestellt werden (rote Linie). **P1_{SH}** hatte eine gute Packungsdichte durch die sehr kleinen Abstände zwischen den Polymersträngen. Für **P1** wurde bereits in der Literatur berichtet, dass die interlamellaren Abstände mit steigendem Molekulargewicht verkleinert werden und somit die Ordnung in dünnen Filmen zunimmt. Dies wurde in Zusammenhang mit der steigenden Ladungsträgermobilität gebracht³. Die Abhängigkeit des Ladungstransports von der Ordnung der Polymere in dünnen Filmen ist in der Literatur beschrieben³²⁻³⁴. In **CDT-BTZ**-Polymeren tragen sowohl inter- als auch intramolekulare Wege zum Ladungstransport bei. Durch die Nähe der konjugierten Rückgrate ist dieser Weg bevorzugt, während Ladungsbewegung innerhalb der lamellaren Ebene wegen der größeren Entfernung durch die Alkylketten ($\sim 26 \text{ \AA}$)³⁵. Daher ist es entscheidend, dass der interlamellare Abstand durch sequentielles Ineinandergreifen der Seitenketten sehr gering ist³⁶.

3.4.2 Feldeffekttransistoren von **P1_{SH}**

In Kooperation mit XXXXXXXXXX an der Universität Tokyo wurde die Ladungsträgermobilität von **P1_{SH}** in FETs untersucht. Es wurde dabei eine neue Methode zur Fabrikation von hochmolekularen, schwer löslichen Polymeren, welche erhöhte Aggregation aufweisen, durchgeführt. Durch Auftropfen einer 2 mg/mL Lösung in *o*-DCB auf eine ionische Flüssigkeit EMIM-TFSI, welche auf 120 °C in einem 1 x 1 cm Metallbehälter erwärmt wurde, konnte man eine strukturelle Ordnung erzielen. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft war, wurde die Polymermembran horizontal mittels einer Glasplatte mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s gestaucht. Diese Stauchung verursachte, dass die Polymerstränge uniaxial entlang der Glasplatte ausgerichtet wurden und die Anzahl der Defekte und Korngrenzen³⁷ minimiert werden konnten. Ähnlichkeiten zur Langmuir-Blodgett-Methode sind erkennbar; die Filme sind mit 180 nm jedoch deutlich

dicker (Abbildung 3-15). Ebenso braucht diese Methode keine flüssigkristallinen Phasen oder amphiphiles Verhalten der Probe. Die entstandenen Filme wurden dann auf ein SiO_2/Si Substrat überführt, welches mit $1H,1H,2H,2H$ -Perfluordecyltriethoxysilan (F-SAM) behandelt wurde. Dieser wurde als Gate-Dielektrikum und Elektrode verwendet. Goldelektroden (Quelle und Abfluss) wurden mittels einer Maske auf den Polymerfilm aufgedampft (Abbildung 3-16). Es wurden drei Bauteile fabriziert, welche zur Vereinfachung **A**, **B** und **C** genannt werden. So konnte die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sichergestellt werden. Die Elektroden wurden so aufgebracht, dass der Stromfluss entlang der Polymerausrichtung erfolgen kann.

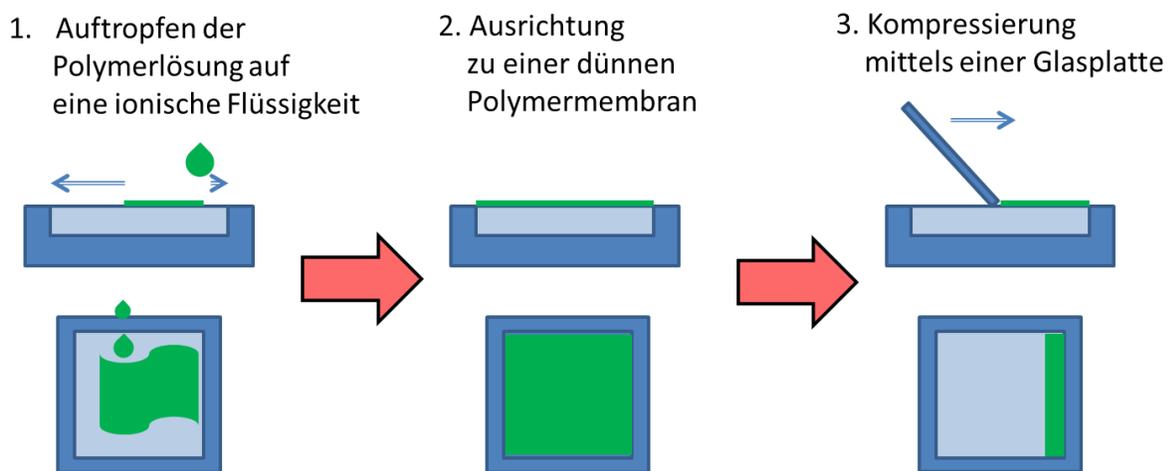


Abbildung 3-15: Schematische Illustration der Fabrikation eines anisotropen Polymerfilms. EMIM-TFSI (hellblau), Polymerlösung (grün).

Mittels eines YAG-Lasers wurden die Filme in ein Raster zugeschnitten, um die Kanallängen- und -weiten präzise zu definieren. Mittels optischer Polarisationsmikroskopie (POM) entlang der Achsen wurde die Orientierung und Kristallinität der Filme nachgewiesen. Die Aufnahmen wurden an dem Film **A** durchgeführt und zeigen diese bei einer Polarisierung des Lichts in 45° und 90° . Die horizontale Ausrichtung der Polymere lässt sich durch die Doppelbrechung der optischen Achse zeigen. Die optische Anisotropie suggerierte eine bestimmte Orientierung und makroskopische Ausrichtung der Polymerketten im Film (Abbildung 3-17).

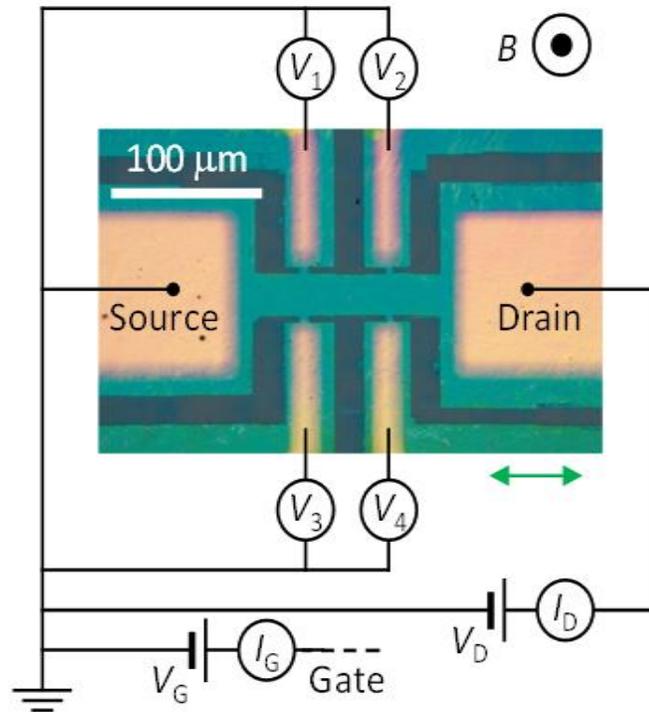


Abbildung 3-16: Fotografie des Bauteils **C** nach Laserbearbeitung des Films. Der Pfeil stellt die Ausrichtung des Polymers dar.

Die Strukturanalyse zeigte eine typische Anlagerung der Ketten in lamellare Strukturen (zwischenlamellare Abstände von 2.64 nm), wobei die Reflexe in meridionaler Ebene auftraten, was für eine Anordnung parallel zur Oberfläche spricht. Es wurde schon zuvor beobachtet, dass die Kristallinität sehr niedrig ist, da die Reflexe höherer Ordnung fehlen. Das Fehlen der charakteristischen π -Reflexe in der äquatorialen Weitwinkelregion suggeriert eine Unordnung innerhalb der lamellaren Strukturen. Des Weiteren wurde demonstriert, dass nur ein Reflex in der meridionalen Ebene auftrat und die Muster parallel und orthogonal zur Stauchungsebene gleich waren. Weitere Information über die Anordnung des Polymers konnten nicht entnommen werden. Aus der Kombination aus POM- und GIWAXS-Studien des Bauteils konnte eine Orientierung der π -Überlagerungen der Polymerketten orthogonal zur Oberfläche („edge-on“) festgestellt werden, aber nur eine schlechte Packung entlang der uniaxial-orientierten lamellaren Strukturen. Dies stand in Übereinkunft mit Ergebnissen früherer Studien¹

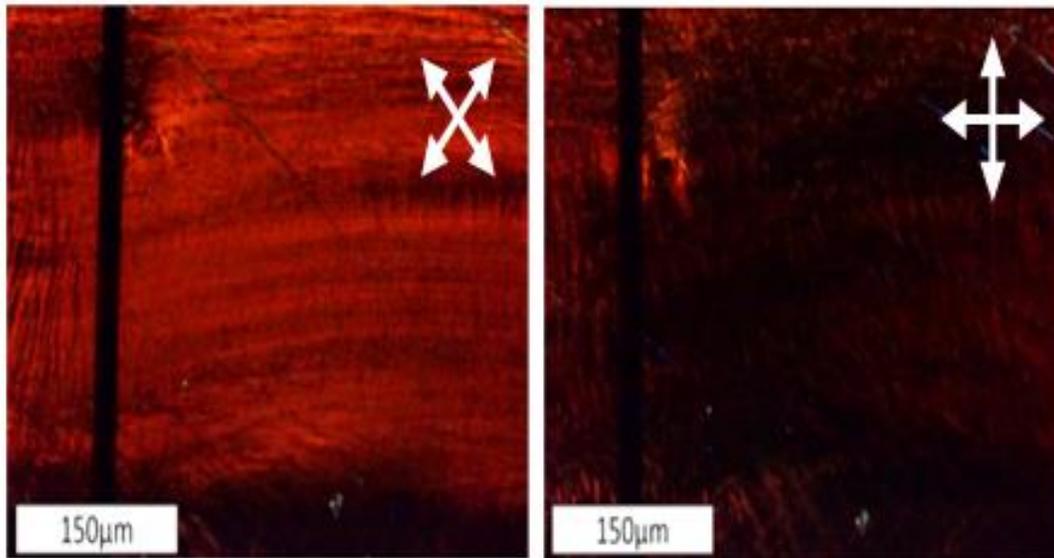


Abbildung 3-17: Aufnahme der optischen Polarisationsmikroskopie eines uniaxialen Polymerfilms. Polarisierung des Lichts in 45° und 90° , um die Orientierung und die Kristallinität der Filme zu demonstrieren.

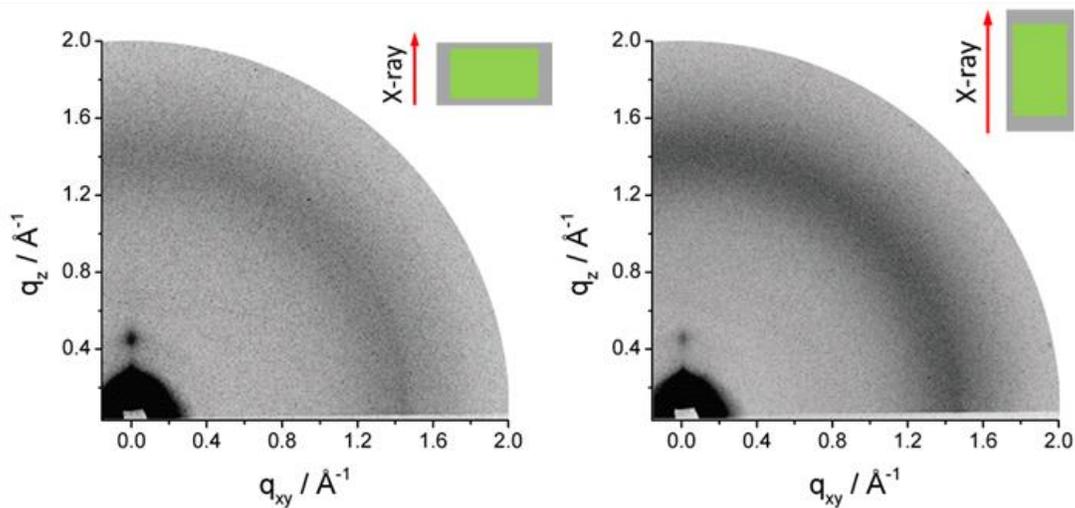


Abbildung 3-18: GIWAXS-Spektren der parallel und orthogonal zur Stauchungsrichtung. Der rote Pfeil zeigt die Richtung des einfallenden Röntgenstrahls mit Berücksichtigung der Ordnung der Probe **A**.

Die Transporteigenschaften der Filme konnten zunächst entlang der zwei- und vierterminalen Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die

Leistungskurven der zweiterminalen Messung an **A** sind in Abbildung 3-19 gezeigt. Diese wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ladungsträgermobilität betrug dabei $4.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Das An-Aus-Verhältnis der Messungen lag im Bereich von 10^4 - 10^6 . **B** und **C** zeigten vergleichbare Ladungsträgermobilitäten von $3.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $1.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Im Gegensatz zur zweiterminalen Technik, welche den Kontaktwiderstand durch Messungen mehrerer Standard-FETs (Variation der Länge, Weite) bezieht, wird in der vierterminalen Technik direkt der Widerstand von Abfluss und Quelle gemessen³⁸. Die vierterminalen Mobilitäten lagen höher bei $5.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $1.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Diese Tatsache kann anhand der Eliminierung des Effekts des Kontaktwiderstands erklärt werden³⁹. Alle Bauteile besaßen Ohm'sche Kontakte, welche bei späteren, präzisen HALL-Messungen bei der Sondenspannung entscheidend sind⁴⁰.

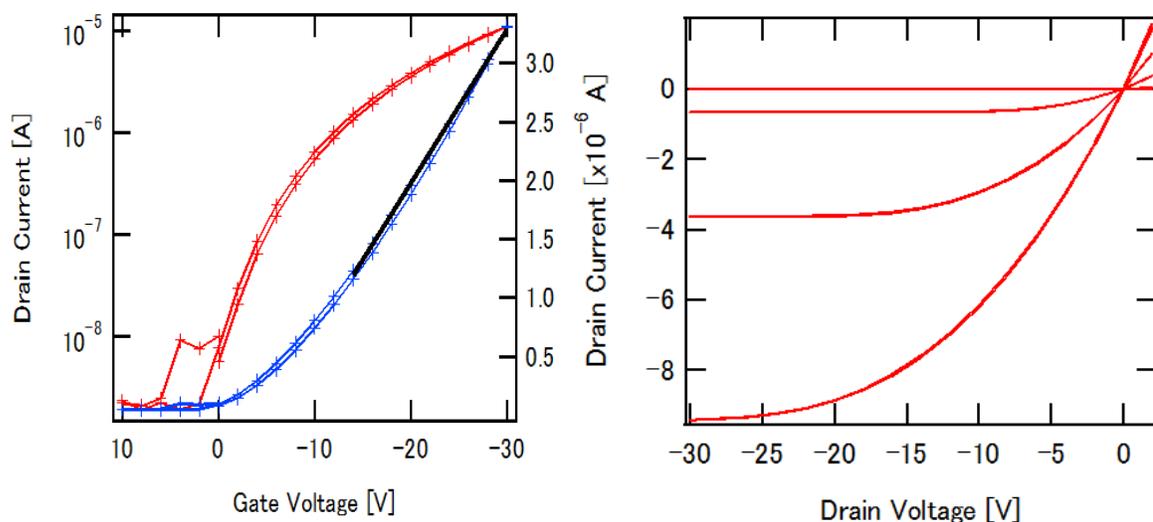


Abbildung 3-19: Leistungskurven von **P1_{SH}**: links – Typische Transferkurve des Bauteils **A** bei Raumtemperatur. Sättigung bei $V_D = -30\text{V}$. Auftragung der Mobilität gegen die Gate-Spannung. rechts – Leistungskurve von **A**. Gate-Spannung wurde auf 0 V bis -30 V gesetzt in Intervallen von 10V. Auftragung der Abfluss und Gate-Stromfluss gegen die Gate-Spannung.

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, konnte die Gruppe von ██████████ ein sehr hochmolekulares Polymer untersuchen und dabei eine Ladungsträgermobilität von 18

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erzielen³⁰. Mittels einer Methode, welche auf Kapillarität von Polymerlösungen beruht, stellten sie FETs mit Sandwich-Architektur her und legten ihren Fokus auf die Oberflächenfunktionalisierung der Substrate (Si, SiO_2) mit unterschiedlichen Reagenzien. Die Filme zeigten analog zu den hier gezeigten POM- und GIWAXS-Studien eine „edge-on“-Anordnung der Polymerketten. Die Ergebnisse der Arbeit von [REDACTED] zeigten, dass hydrophobe Chlorsilane (PTS = 1-Phenylhexyltrichlorsilan, DTS = Decyltrichlorsilan) wesentlich höhere Ladungsträgermobilität in FETs bewirkten als fluoridierte oberflächenfunktionalisierende Reagenzien. Interessant war, dass in ihren Messungen mit FTS (= 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltrichlorsilan), welches in seiner Struktur F-SAM ähnlich ist, die Ladungsträgermobilität mit ca. $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sehr niedrig war. Da die Methoden sehr unterschiedlich sind und keinerlei Angaben über die Ladungsträgermobilität des verwendeten Polymers für einen aufgetropften Film angefügt waren, konnte kein Vergleich zwischen den Polymeren stattfinden.

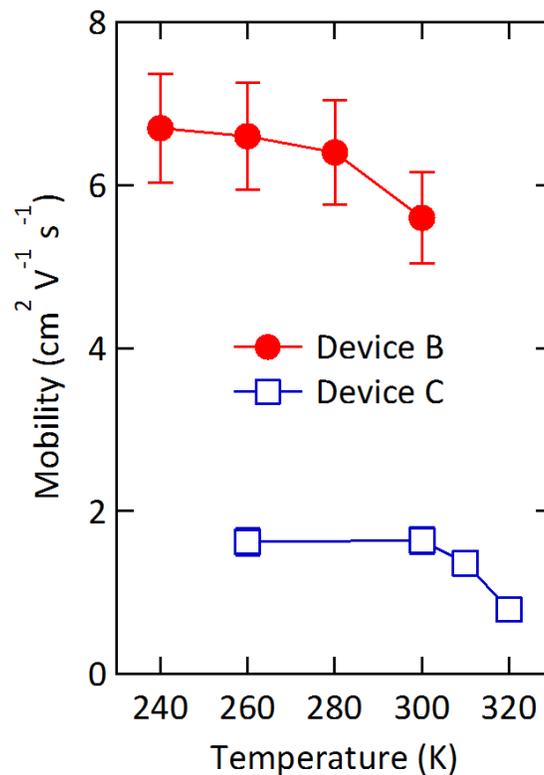


Abbildung 3-20: Temperaturabhängigkeit des Ladungstransports bei P1_{SH}.

Interessanterweise zeigte sich, dass die Ladungsträgermobilität der Bauteile **B** und **C** eine negative Temperaturabhängigkeit zu in der Literatur gezeigten Polymeren zeigte. Zu erwarten wäre eine Steigerung der Ladungsträgermobilität mit der Temperatur. Dies ist für **P1_{SH}** nicht der Fall. Die Mobilität stieg mit sinkender Temperatur leicht und zeigte eine Sättigung bei ca. 240 K. In Abbildung 3-20 ist die Temperaturabhängigkeit der vierterminalen Mobilitäten gezeigt. Sowohl **B** als auch **C** zeigten diesen Effekt, wobei durch mehrmaliges Aufheizen und Abkühlen eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erreicht wurde, welche Nebeneffekte wie die Alterung des Films ausschließt. Diese Erkenntnis ist insofern sehr bemerkenswert, als dass sie das für organische Halbleiter gültige Übertragungsmodell (siehe Einleitung) in Frage stellt und ein Band-artiges Transportmodell demonstriert. Mit Ladungsträgermobilitäten von $1-6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur bewegt sich **P1_{SH}** am oberen Limit der Grenzen des Übertragungsmodells. Aus den FET-Messungen lässt sich sagen, dass anisotroper Ladungstransport in zwei- und vierterminaler Richtung messbar war mit hohen Ladungsträgermobilitäten von $4.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (2, **A**) und $5.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (4, **B**) bei Raumtemperatur. Bei niedrigerer Temperatur konnte man einen Anstieg der Mobilität auf über $6.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (240 K) erkennen, welches erste Rückschlüsse auf eine mögliche Bandstruktur des Ladungstransports zuließ. Die Mobilität des Bauteils **B** stieg um 27 % mit der Temperaturabsenkung von 300 K auf 260 K an, bis zur Sättigung bei 260 K. In Bauteil C stieg die Mobilität um 11 % bei Temperaturabsenkung von 320 K auf 285 K (Abbildung 3-23).

3.4.3 HALL-Effekt von **P1_{SH}**

Der HALL-Effekt tritt als Resultat einer Kupplung zwischen der Wellenzahl k delokalisierten elektronischen Zustände und dem Vektorpotential A als $k \times A$ auf. Dies wurde in der Literatur bereits für kleinere, in ihrer Struktur definierte Moleküle wie etwa Rubren berichtet^{41,42}. HALL-Messungen lieferten den Beweis für intermolekulare Ladungskohärenz. Im Gegensatz zu kleinen Molekülen wurde bei polymeren Halbleitern bislang noch kein Band-artiger Ladungstransport berichtet⁴³. Die einzigen Beispiele sind hochdotierte Polyacetylene und Polyaniline, welche jedoch mehr metallische als

halbleitende Eigenschaft besitzen⁴⁴. Die Schwierigkeit, einen Band-artigen Ladungstransport für Polymere zu realisieren, ist, dass diese stets eine Unordnung an sich zeigen. Dies liegt an dem Auftreten unterschiedlicher Molekulargewichte und chemischer Defekte während der Polymerisation. Daher war es für erstgenannten Fall wichtig, dass **P1_{SH}** keine niedermolekularen Fraktionen hatte und eine enge Molekulargewichtsverteilung von 2.6 im Vergleich zur Literatur³. Der Übergang von Ladungsübertragung und Band-artigem Ladungstransport beginnt erwartungsgemäß bei ca. $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Mit einer bei Raumtemperatur gemessenen Ladungsträgermobilität von $5.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und einer negativen Temperaturabhängigkeit des Ladungstransports^{45,46}, konnten Messungen des HALL-Effektes für **P1_{SH}** durchgeführt werden⁴³. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes **B** orthogonal zu dem elektrischen Fluss von „Source“ (Quelle) zu „Drain“ (Abfluss) (I_{SD}) ist eine Spannung, die wiederum orthogonal auf beiden Feldern steht, messbar (V_H).

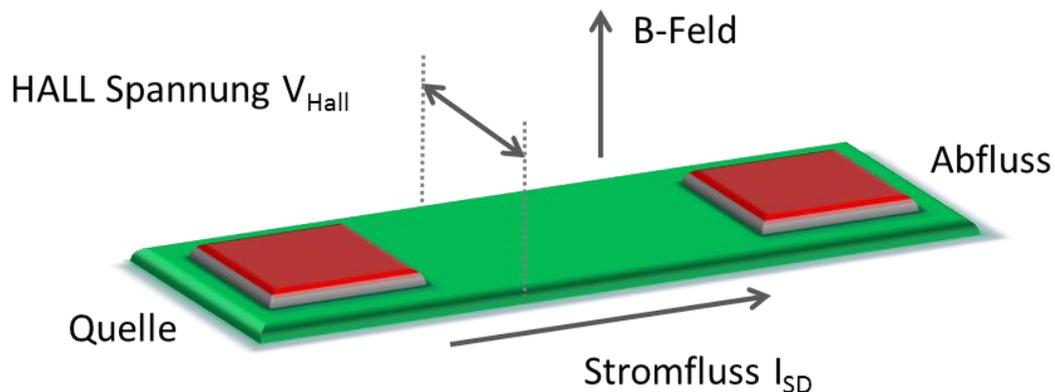


Abbildung 3-21: Messung des HALL-Effekts an **P1_{SH}** (grün).

Wichtige Kenngrößen sind hierbei die Ladungsträgerdichte (n), die Spannung zwischen „Source“ (Quelle) und „Drain“ (Abfluss) (V_{SD}), die Kanallänge (L) und die Kanalweite (W).

$$V_H = \mu B V_{SD} \frac{W}{L} \quad (\text{Gleichung 3-3})$$

Dafür wurden Bauteile **B** und **C** unter Anlegen eines Magnetfeldes mit einer Feldstärke von bis zu 12 T untersucht. Das Magnetfeld wird dabei mit einer Geschwindigkeit von ca.

0.6 Zyklen/Stunde von 12 T auf -12T gewechselt, während die Gate-Spannung schneller variiert wurde mit 24 Zyklen/Stunde. Die Abflussspannung wurde während der Messungen konstant bei -2 V gehalten. Die Abbildung 3-27 zeigt die Messung der HALL-Spannung zwischen V_1 und V_3 und dem Magnetfeld (schwarze Linie) bei einer Gate-Spannung von -30 V bei Raumtemperatur für Bauteil **B**. Die HALL-Spannung folgt deutlich erkennbar der Schwingung des Magnetfeldes. Die HALL-Koeffizienten R_H ⁴⁷ konnten durch den linearen Fit der Daten $E_y(t)/J_x(t)$ gegen die Funktion $R_H B(t) + at + b$ erhalten werden. Dabei ist $E_y(t)$ das elektrische Feld orthogonal zum Stromfluss, $J_x(t)$ die Abflusstromdichte und $B(t)$ das Magnetfeld. Die Abbildung 3-22 zeigt die reziproke Abhängigkeit der HALL-Koeffizienten von der Gate-Spannung.

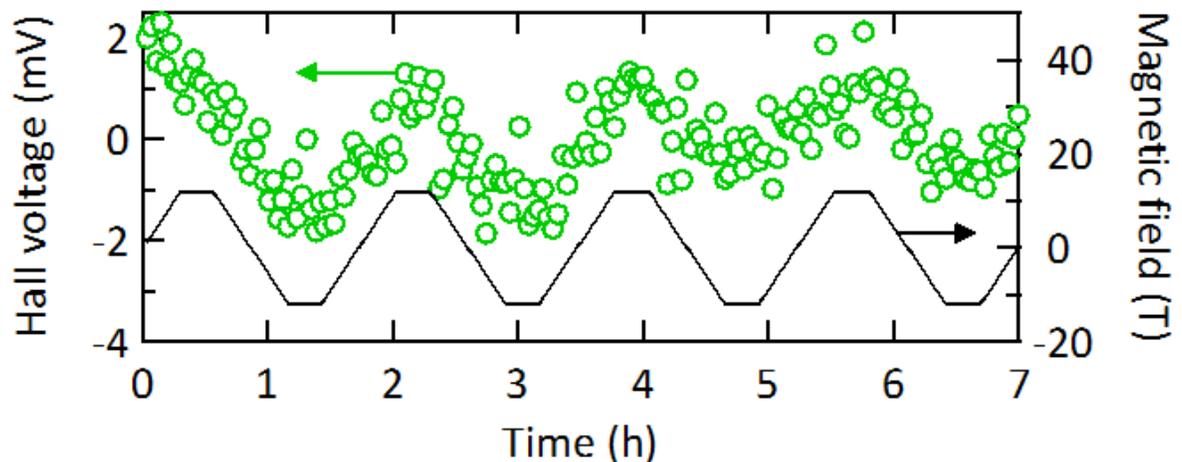


Abbildung 3-22: Messung des Hall-Effektes für Bauteil **B**. HALL Spannung (V_1 - V_3) und das Magnetfeld gemessen bei 300 K. Die Gate- und Abflussspannung waren -30 V und -2 V.

Für beide Bauteile ist die Größenordnung der Koeffizienten identisch. Die Größenordnung der HALL-Koeffizienten spielen eine entscheidende Rolle bezüglich des Mechanismus für den Ladungstransport⁴⁸. Nach der Bandtheorie sind Werte dafür proportional zu $1/nq$, mit q der Ladung jedes Ladungsträgers. In Systemen wie amorphem

Silizium oder Fullerenen sind diese Werte aber deutlich kleiner, daher wurde der HALL-Faktor α eingeführt, der sich durch die LORENTZ-Kraft ausdrücken lässt:

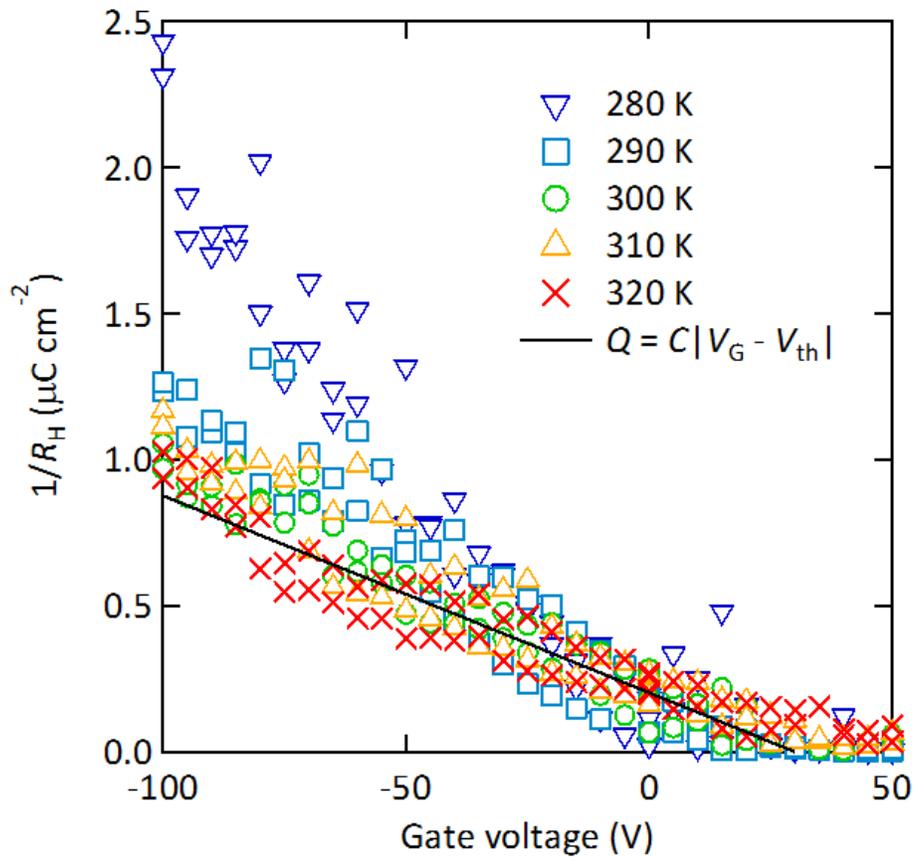


Abbildung 3-23: Abhängigkeit der HALL Koeffizienten von der Gate-Spannung bei verschiedenen Temperaturen in Bauteil **C**. Die schwarze Linie ist die berechnete Steigung der Ladungsträgerdichte bei einer Kapazität von 6.75 nF cm^{-1} .

$$F_L = \alpha q(v \times B) \quad (\text{Gleichung 3-4})$$

Daraus resultieren die veränderten Formeln für den HALL-Koeffizienten und die HALL-Mobilität:

$$R_H = \alpha / nq \quad (\text{Gleichung 3-5})$$

$$\mu_H = \alpha \mu_0 \quad (\text{Gleichung 3-6})$$

Es zeigt sich anhand der Daten, dass unterhalb von 300 K der Faktor gegen $\alpha \sim 1$ strebt und einen Band-artigen Ladungstransport befürwortet. Ein Faktor von $\alpha = 1$ wird als ideal beschrieben und gilt als Beweis der Bandtheorie, da dies nur für gute Quantenzahlen k auftritt. Oberhalb von 300 K entspricht der Mechanismus dem Übertragungsmodell mit einem Faktor von $\alpha \sim 0.5$. Berechnet wurde der HALL-Faktor durch Korrelation der Steigungen $1/R_H$ gegen $nq = C(V_G - V_{th})$ bei Raumtemperatur. Literaturbekannte Systeme wie Einkristalle von Pentacen ($\alpha \sim 0.5$) und Rubren ($\alpha \sim 1$) zeigen vergleichbare Werte, wobei **CDT-BTZ** wesentlich niedrigere Kristallinität aufweist. Es lässt sich sagen, dass das Polymer **P1_{SH}** somit in einer Grauzone zwischen beiden Transportmodellen liegt, da es temperaturabhängig Anzeichen für beide Mechanismen gibt⁴⁹.

3.4 Supramolekulare und elektronische Eigenschaften von **P1_{THIO}**, **P2** und **P3**

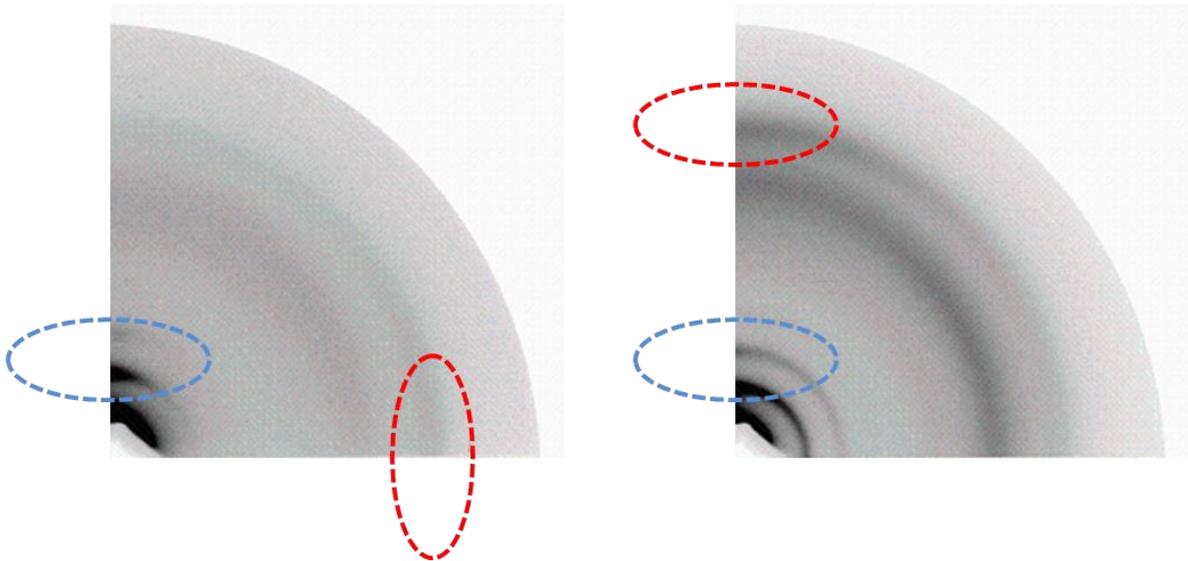


Abbildung 3-24: GIWAXS-Bilder der Polymere **P1_{THIO}** und **P2**. Fabrikation der Filme analog zu **P1**, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Leider wurde festgestellt, dass die Prozessierbarkeit von **P3** aufgrund der Unlöslichkeit in jedem organischen Lösungsmittel - auch nach Zugabe von Säure oder Base – nicht möglich ist. Da es sich auch im Extruder nicht zu einem dünnen Polymerfaden schmelzen

ließ, sind die elektronischen Eigenschaften und die supramolekulare Ordnung nicht zu bestimmen. Die Interaktionen der verzweigten Siloxan-Seitenketten miteinander sind zu stark, als dass sie sich aufbrechen ließen und eine Verarbeitung aus Lösung oder Feststoff zuließen. Nichtsdestotrotz wurden die Eigenschaften der verbliebenen Polymere **P1_{THIO}** und **P2** in diesem Kapitel untersucht und beschrieben. GIWAXS an den Polymeren wurde durchgeführt, um die supramolekulare Packung auch mit dem bereits beschriebenen Polymer **P1** zu vergleichen. In Abbildung 3-24 sind die Reflexe der GIWAXS-Messung und deren Zuordnung gezeigt.

Die zwischenlamellaren (blau) und π - π -Abstände (rot) sind in der Abbildung 3-33 markiert. Die erstgenannten Abstände betragen 2.54 nm (**P1_{THIO}**) und 2.82 nm (**P2**). Die π - π -Abstände waren in der gleichen Größenordnung (0.35 nm) wie **P1**, aber die Reflexe der π -Überlagerung traten vorwiegend in äquatorialer Ebene (**P1_{THIO}**) oder meridionaler Ebene (**P2**) auf. In der lamellaren Ebene sind für beide Polymere Reflexe zweiter Ordnung festzustellen, die Reflexe der dritten Ordnung sind für **P2** erkennbar. Daraus lässt sich sagen, dass die Anordnung von **P1** in dünnen Filmen isotrop war, da in meridionaler und äquatorialer Ebene Reflexe der π - π -Abstände auftraten, während eine anisotrope Anordnung der Polymere **P1_{THIO}** und **P2** in äquatorialer bzw. meridionaler Ebene in dünnen Filmen anhand der Reflexe zu erkennen war. Ebenso wie bei **P1** ist auch bei diesen Polymeren eine Unordnung der Seitenketten feststellbar. Die Ergebnisse zeigten, dass durch synthetische Veränderung der Endgruppen (**P1_{THIO}**) und der Seitenketten (**P2**) im Vergleich zu **P1** eine anisotrope Anordnung der Filme zu erreichen war. **P1_{THIO}** hatte eine „edge-on“-Anordnung (π -Überlappungen der Polymerketten orthogonal zur Oberfläche), während **P2** bevorzugt „face-on“ (π -Überlappungen der Polymerketten parallel zur Oberfläche) angeordnet war. In der Literatur ist bekannt, dass die Wahl der Seitenketten bei D-A-Polymeren das Packungsverhalten beeinflusst^{50,51} (Kapitel 4), ein Unterschied zwischen isotroper und anisotroper Organisation durch einen Längenunterschied der Seitenkette um 4 Methylenheiten (C16-C20) ist nach bestem Wissen nicht bekannt (**P1-P2**). Ebenso ist in der Literatur unbekannt, das Thiophenendgruppen (**P1_{THIO}**) die Packung im Vergleich zu Phenylendgruppen(**P1**) so stark beeinflussen.

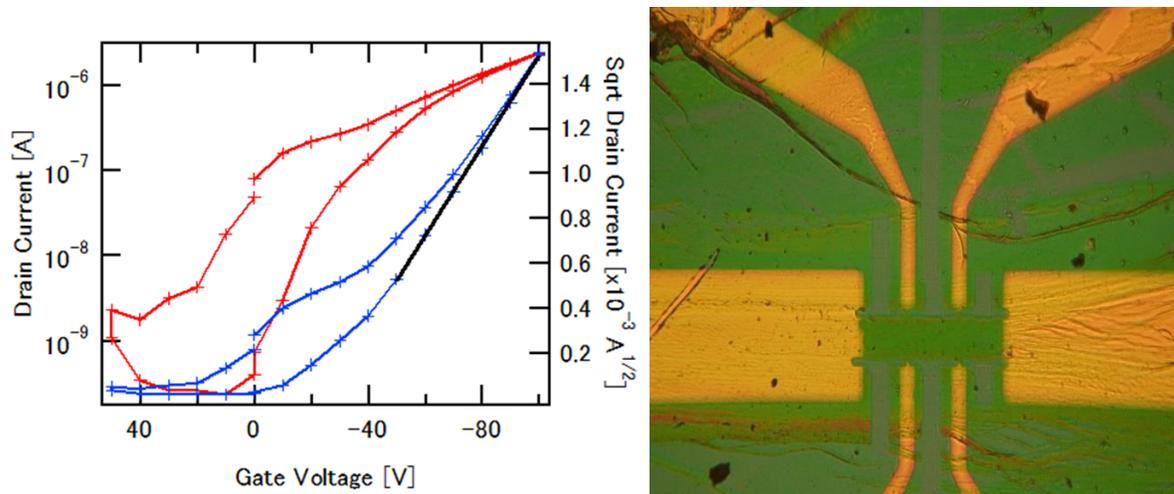


Abbildung 3-25: links: Leistungskurven von **P2**. Auftragung der Abfluss und Gate-Stromfluss gegen die Gate-Spannung bis -90 V. rechts: Fotografie des experimentellen Aufbaus.

Um die Auswirkungen der supramolekularen Eigenschaften auf die Leistung im Bauteil zu untersuchen, wurden, wiederum in Kooperation mit [REDACTED], die Eigenschaften in FETs untersucht. Der Ladungstransport in **P1_{THIO}** betrug $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($I_{on}/I_{off} = 10^4$). Die Daten der FET-Messungen sind in Abbildung 3-25 gezeigt, ebenso wie eine Fotografie des Versuchsaufbaus. In Filmen, welche durch Auftropfen auf eine ionische Flüssigkeit und Komprimierung durch ein Glasplättchen analog zu **P1_{SH}** hergestellt wurden, zeigte sich, dass das Polymer eine sehr niedrige Ladungsträgermobilität im Vergleich zu dem ursprünglichen **P1** hatte, bei vergleichbarem Molekulargewicht. Eine Begründung dafür kann die Anordnung der π -Überlappungen der Polymerketten parallel zur Oberfläche sein. Auch in durch Auftropf-Verfahren erzeugten Filmen konnte keine höhere Ladungsträgermobilität gemessen werden. Dabei betrug $\mu_h = 0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($I_{on}/I_{off} = 10^5$). Auch die Änderung der Anordnung der Elektroden auf dem ausgerichteten Film ergab keine signifikante Verbesserung des Ladungstransportes. **P2** zeigte anisotrope Anordnung der Polymerketten parallel zur Oberfläche in GIWAXS-Studien und eine gute Filmbildung auf der ionischen Flüssigkeit durch verbesserte Löslichkeit in 1,2-Dichlorbenzol, welche von den längeren Seitenketten herrührte. Nach Kompression des dünnen Filmes konnte die Ladungsträgermobilität des Filmes gemäß dem Aufbau in

Abbildung 3-26 parallel und orthogonal zur Kompressionsrichtung des jeweiligen Films gemessen werden. Da in Studien des Polymers **P1** herausgefunden wurde, dass der Grad der lamellaren Ordnung der Filme, welche mittels XXXXXXXXXX-Methode fabriziert wurden, als nicht essentiell interpretiert werden konnte und keine dichte Packung offenbarte, stellte die größeren zwischenlamellare Abstände (2.82 nm) kein Hindernis dar.

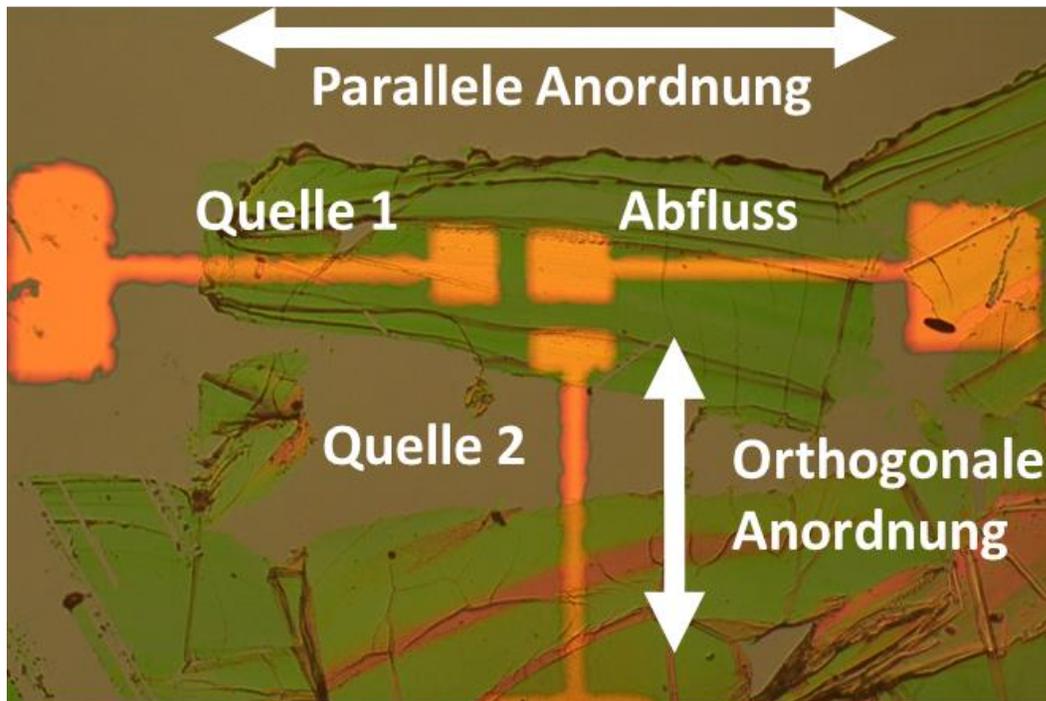


Abbildung 3-26: Fotografie des Versuchsaufbaus und der Anordnung der Elektroden parallel und orthogonal zur Ausrichtungsrichtung des Polymers **P2**.

Der Ladungstransport wurde durch Auftragung von Elektroden parallel und orthogonal zur Kompressionsrichtung gemessen. Interessanterweise war der Ladungstransport in paralleler Richtung sehr hoch mit $\mu_{h,max} = 6.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und vergleichsweise niedrig mit $0.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in orthogonaler Messung (Abbildung 3-27, links: parallel – rechts: orthogonal). **P2** zeigte auch in nicht-optimierten durch Auftropf-Verfahren erzeugten Filmen eine höhere Ladungsträgermobilität als **P1**. Dabei betrug $\mu_h = 0.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($I_{on}/I_{off} = 10^5$). Das Vergleichspolymer **P1**, welches ein ähnliches Molekulargewicht hatte und für die Vergleichsmessungen unter analogen Bedingungen verwendet wurde, erreichte $\mu_h = 0.5$

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^5$). In paralleler Anordnung der Elektroden zur Kompressionsrichtung des Polymers war **P2** dem Polymer **P1** und auch **P1_{SH}** in Bezug auf den Ladungstransport überlegen. Der Unterschied wird klar ersichtlich, auch wenn das Polymer **P2** nicht einer solchen invasiven Aufarbeitung unterzogen wurde, wie **P1**. Der Ladungstransport war dennoch nur in dieser Richtung sehr hoch; die orthogonale Anordnung der Elektroden auf dem Film offenbarte nur eine niedrige Ladungsträgermobilität. Eine Anisotropie des Ladungstransportes wurde in der Literatur bereits für MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl], P3HT⁵² und TIPS-Pentacen⁵³ gefunden. Dabei konnte festgestellt werden, dass durch anisotrope Anordnung von Polymersträngen ein steigender anisotroper Ladungstransport messbar war. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Anisotropie in GIWAXS-Messungen in engem Zusammenhang mit dem anisotropen Ladungstransport stehen.

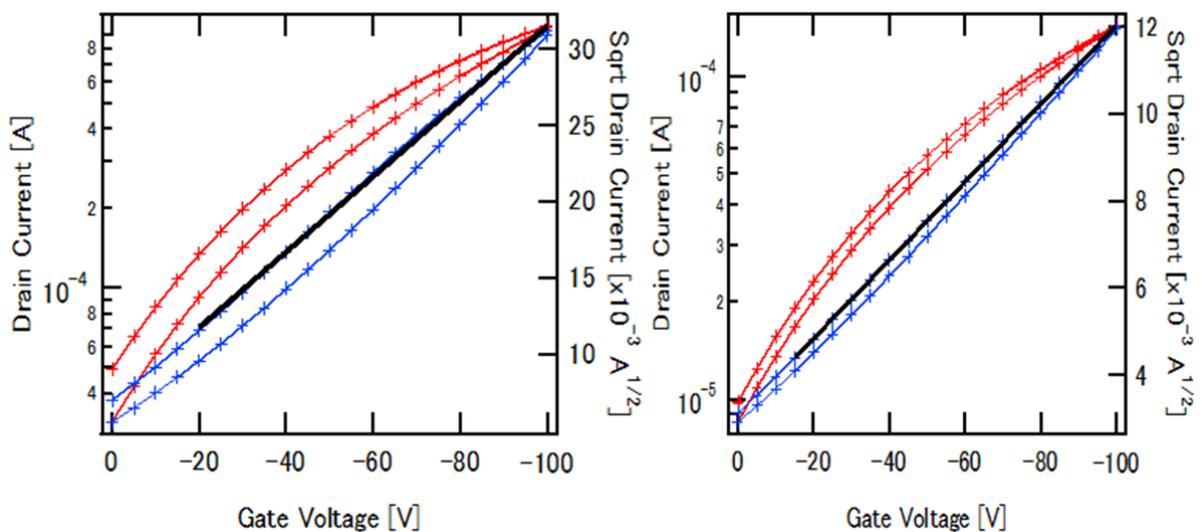


Abbildung 3-27: Leistungskurven von **P2**. Auftragung der Abfluss und Gate-Stromfluss gegen die Gate-Spannung. links: Messung in Kompressionsrichtung. $V_G = -100$ V. rechts: Messung orthogonal zur Kompressionsrichtung. $V_G = -100$ V. Daten von [REDACTED]-Gruppe.

3.5 Einflüsse der Akzeptorvariation: UV/Vis-Spektroskopie an **P4** und **P5** – Untersuchung des intramolekularen Ladungstranfers

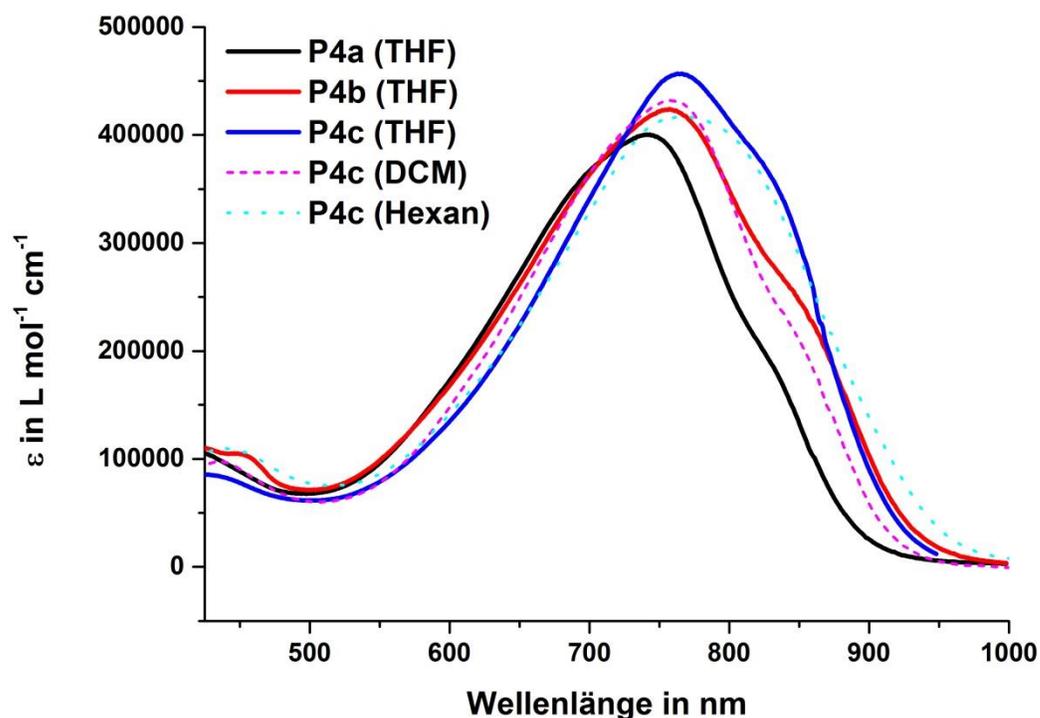


Abbildung 3-28: UV/Vis-Spektren der Polymere **P4a-c** in THF (10^{-5} M).

UV/Vis-Spektroskopie der Polymere **P4a-c** zeigte eine Abhängigkeit des bathochromen Absorptionsmaximums von dem jeweiligen Molekulargewicht der Probe. Gefunden wurden Maxima bei 740 nm (**P4a**), 755 nm (**P4b**) und 766 nm (**P4c**) (Abbildung 3-11 durchgezogene Linien). Polaritätsabhängige UV/Vis-Spektroskopie wurde durchgeführt, um einen Beweis für den intramolekularen Ladungstransfer (CT) zu führen. Das Absorptionsmaximum vorschob sich dabei mit steigender Polarität bathochrom um 26 nm von 740 nm (Hexan), 759 nm (THF) und 766 nm (DCM). Auffällig war die breite Absorption von ca. 900 – 550 nm und einem berechneten Extinktionskoeffizienten von $>400,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (kalkuliert für $M_n = 10 \text{ kg mol}^{-1}$)²¹. In der Literatur wurden DPP-basierte Polymere mit $>70,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ angegeben⁵⁴.

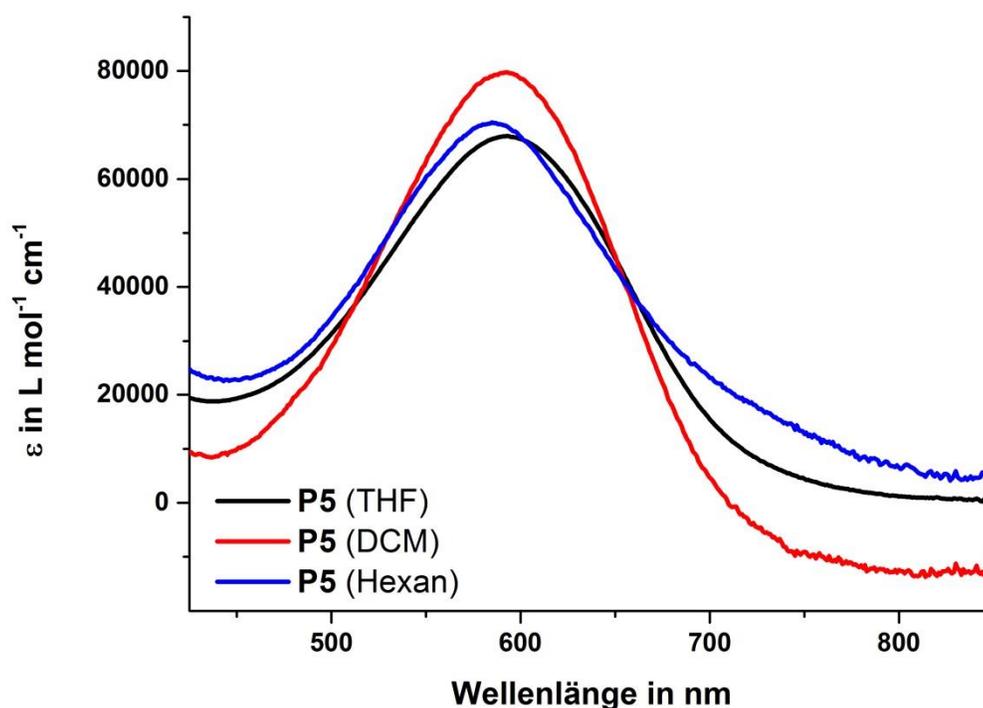


Abbildung 3-29: Polaritätsabhängige UV/Vis-Spektren **P5** (10^{-6} M).

P5 zeichnete sich durch sein Akzeptorsystem BTZ_2 (**3-14**) aus, welche die sequentielle Abfolge des resultierenden Polymers im Vergleich zu **P1** zu D-A-A-D-A-A veränderte. UV/Vis-Spektroskopie demonstrierte eine breite Absorption zwischen 700 und 430 nm mit einem Maximum bei 605 nm in THF. Der intramolekulare Ladungstransfer konnte durch UV/Vis-Spektroskopie in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels bewiesen werden. In den Lösungsmitteln Hexan (584 nm), THF (605 nm) und DCM (609 nm) konnte eine Polaritätsabhängigkeit der Absorption festgestellt werden. Damit betrug die Rotverschiebung von Hexan zu DCM 25 nm. Im Vergleich dazu zeigte **CDT-BTZ** (D-A-D-A) typischerweise eine sehr starke Polaritätsabhängigkeit der Absorption^{55,56}. Dieser Unterschied konnte mit Hilfe der Literatur erklärt werden. Für A-D-A-Ausschnitte wurde berechnet, dass entweder HOMO oder/und das LUMO für über die untersuchten Moleküle delokalisiert waren⁵⁷. Starker CT erfordert eine Lokalisierung des HOMO am Donor, während das LUMO am Akzeptor liegt⁵⁸. Abbildung 3-13 zeigt die DFT-Rechnungen (B3LYP

6-31G**) für die A-D-A-Ausschnitt von **P5** und bestätigt die Delokalisierung der Grenzorbitale.

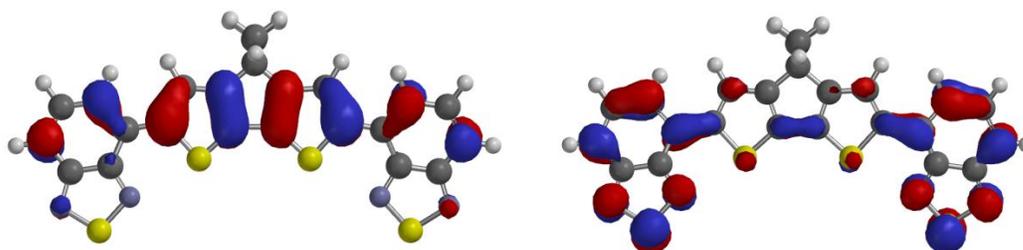


Abbildung 3-30: DFT-Berechnungen für **P5** (B3LYP 6-31G**).

3.6 Elektronische und supramolekulare Eigenschaften von **P4c** und **P5**

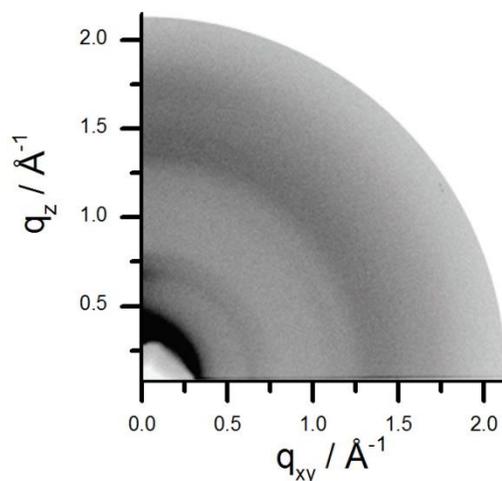


Abbildung 3-31: GIWAXS Aufnahme von **P4c**.

In analoger Weise wie **P1** konnten die supramolekularen Eigenschaften von **P4c** in dünnen Filmen mittels Röntgenstreuexperimenten untersucht werden. Die GIWAXS-Aufnahmen des Polymers (Abbildung 3-31) zeigten eine „face-on“-Anordnung der Polymerketten. Dies konnte durch die Reflexe in äquatorialer Ebene beobachtet werden.

Die π -Abstände betragen dabei 0.36 nm. Interessanterweise wurden lamellare Abstände von 1.87 nm gefunden, was auf ein sehr gutes Ineinandergreifen der Seitenketten hindeutete. Diese zwischenlamellaren Abstände waren somit kleiner als bei **P1**. Eine enge Packung waren damit **P4c** zuzuschreiben. Dies stand in Übereinkunft mit der Literatur, dass DPP-basierte Polymere, welche verzweigte Seitenketten beinhalten, sehr enge interlamellare Packungen ausbilden (1.5 – 2.0 nm)^{59,60}.

Des Weiteren wurde in FETs der Ladungstransport untersucht. Der Aufbau der Bauteile basierte auf einem mit HMDS modifizierten Substrat, unter welchem Goldkontakte angebracht waren und welches damit „bottom-gate“ Konfiguration hatte. Die Filme wurden analog zu den bereits beschriebenen Prozeduren gefertigt. Dabei wurde eine Ladungsträgermobilität für die Lochleitung von $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gefunden (Abbildung 3-32). Das An/Aus-Verhältnis war mit 5×10^1 sehr niedrig, was auf einen sehr hohen Sperrstrom zurückzuführen war. Die Transfercharakteristiken deuteten zudem darauf hin, dass das Polymer ambipolaren Ladungstransport zulässt. Bei einer Gate-Spannung von -15 bis 20 V konnte ein Anstieg der Leistungskurve gesehen werden, jedoch ließ sich an diesem Bauteil keine Zuordnung des Elektronentransports treffen. Daher sind auch hier weitere Studien von Nöten. Die Ladungsträgermobilität war dennoch sehr gering, da **DPP**-basierte Polymere in der Literatur bereits $>12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreichten⁶¹. Gründe dafür sind das niedrige Molekulargewicht von **P4c** und die nicht-optimierte Verarbeitung des Auftropf-Verfahrens, welche aber keine 4-5 Größenordnungen Unterschied an gemessener Ladungsträgermobilität erklären können. So wurde geschlussfolgert, dass sich die Kombination von dem starkem Donor **CDT** und dem starken Akzeptor **DPP** nachteilig auf den Ladungstransport auswirkt. In der Literatur sind **CDT-DPP**-Polymere mit kurzen Seitenketten zu finden, welche eine Ladungsträgermobilität von $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ hatten²².

Bereits die ersten optischen Untersuchungen an **P4c** deuteten darauf hin, dass dieses ein potentieller Kandidat für die OPV war. Ein hoher gemessener Extinktionskoeffizient von über $400000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und eine optische Energielücke von 1.7 eV waren Indizien für

diese Behauptung. Polymere, welche auf den Monomeren **CDT** und **DPP** (in beiden Fällen sehr kurze Seitenketten) basieren, wurden in der Literatur bereits darauf hin untersucht. Der Wirkungsgrad war jedoch mit 0.49 %²² in der Literatur sehr niedrig gewesen. In Kooperation mit [REDACTED] konnten im Rahmen dieser Arbeit erste Mehrschichtensolarzellen von **P4c** angefertigt und vermessen werden. In Tabelle 3-4 sind die Ergebnisse aufgezeigt, wobei die Konzentration des Polymers in Chloroform und Trichlorbenzol variiert wurde, ebenso wie das Verhältnis von Donor (**P4c**) und Akzeptor (PC₆₁BM). Die Drehgeschwindigkeiten bei der Fabrikation der Filme mittels „spin-coating“ Verfahren (Aufschleudern) lagen zwischen 500 und 1250 rpm (Umdrehungen pro Minuten). Daraus resultierten Schichtdicken von 22 bis 190 nm.

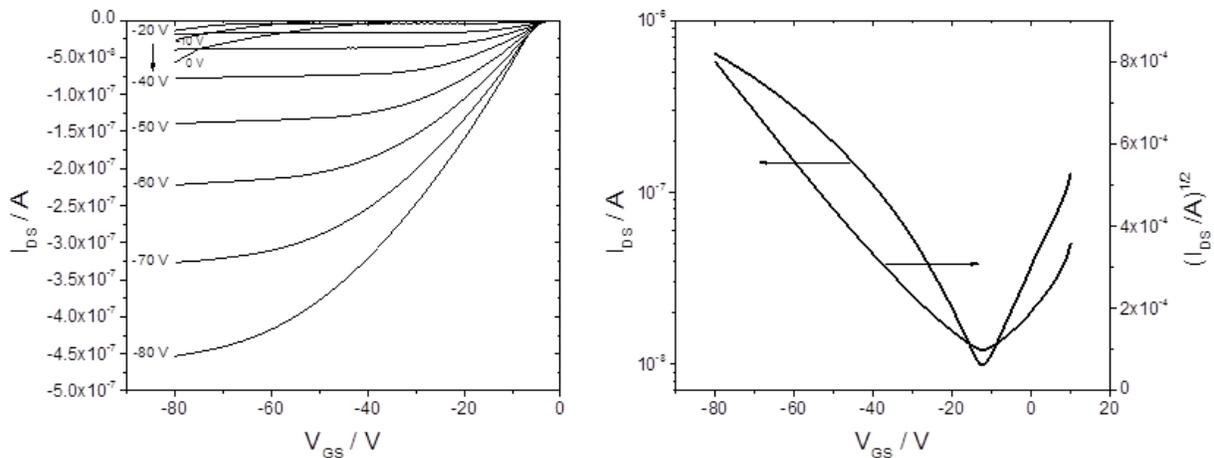


Abbildung 3-32: Leistungskurven von **P4**: links – Leistungskurve von **P4c**. Gate-Spannung wurde auf 0 V bis -80 V gesetzt; rechts – Transferkurve mit Sättigung bei einer Spannung zwischen Gate und Quelle von $V_{GS} = -80$ V.

Die nach Methoden A und B dargestellten Bauteile unterscheiden sich lediglich in ihrer Schichtdicke von 22 nm (A) und 190 nm (B). Gemessen werden konnten dabei Wirkungsgrade von 0.08 – 0.15 %. Die Leerlaufspannung V_{OC} ist nur minimal erhöht, wenn man von A zu B verfährt. Bauteil C lieferte den besten Wirkungsgrad mit 0.23 % und einem erhöhten Kurzschlussstrom von 0.57 mA cm^{-1} . In Abbildung 3-39 sind die Leistungskurve von Bauteil C zu den genannten Werten und ebenso das Absorptionsspektrum der Zelle zu

erkennen. Letzteres zeigte eine sehr breite Absorption durch die gesamte Zelle von 1000 - 450 nm, wie es die ideale Voraussetzung für eine leistungseffiziente Solarzelle ist. Es handelte sich hier um eine nicht-optimierte Messung. Aufgrund der niedrigen Ladungsträgermobilität waren die Wirkungsgrade im Vergleich zu bekannten **DPP**-Polymeren sehr gering, da bereits über 9.5 % berichtet wurden. Dies entspricht fast zwei Größenordnungen⁶².

	c	CHL/TCB	P4c/PC ₆₁ BM	V _{oc}	J _{sc}	FF	η
A	7.5 mg mL ⁻¹	1:3	1:3	0.44 V	0.34 mA cm ⁻¹	41 %	0.08 %
B	7.5 mg mL ⁻¹	1:3	1:3	0.54 V	0.34 mA cm ⁻¹	59 %	0.15 %
C	5.0 mg mL ⁻¹	1:2	1:2	0.55 V	0.57 mA cm ⁻¹	54 %	0.23 %

Tabelle 3-4: Methoden zur Bauteiloptimierung von **P4c** Mehrschichtensolarzellen.

Daten wurden von [REDACTED] erhalten.

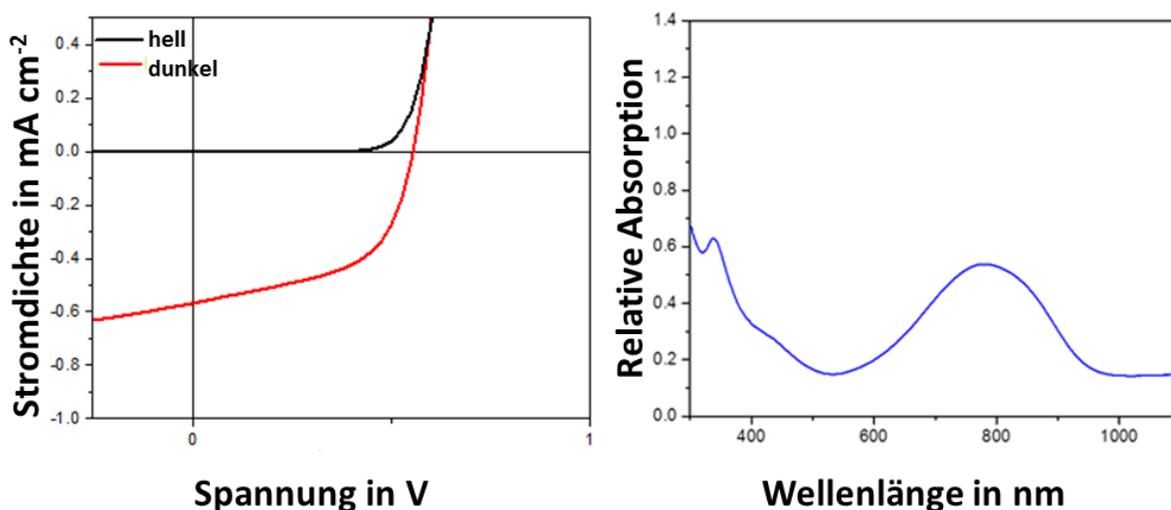


Abbildung 3-33: Leistungskurven von **P4c** Mehrschichtensolarzellen. Rechts: Absorption durch die Zelle.

Die supramolekularen Eigenschaften von **P5** konnten mittels GIWAXS in dünnen Filmen untersucht werden. Die Aufnahme ist in Abbildung 3-34 erkennbar. **P5** zeigte hohe

Aggregation in Lösung und daher eine niedrige Tendenz zur Filmbildung. Dies lag begründet in der limitierten Löslichkeit. Nichtsdestotrotz konnten Daten aus den Messungen entnommen werden. Die Unordnung ist zwar sehr hoch, was sich an dem Fehlen der Reflexe, welche den π -Abständen zuzuordnen sind, bemerkbar machte, jedoch sind die Abstände in der lamellaren Ebene auswertbar und wurden zu 2.3 nm bestimmt. Reflexe höherer Ordnung fehlen komplett, daher ist die Packung in dünnen Filmen als sehr schlecht einzustufen. Die schlechte Verfilmbarkeit verhinderte ebenso Untersuchungen hinsichtlich des Ladungstransportes. Daher wurde das Thema der Einführung des Doppelakzeptors an dieser Stelle beendet und als nicht zielführend eingestellt.

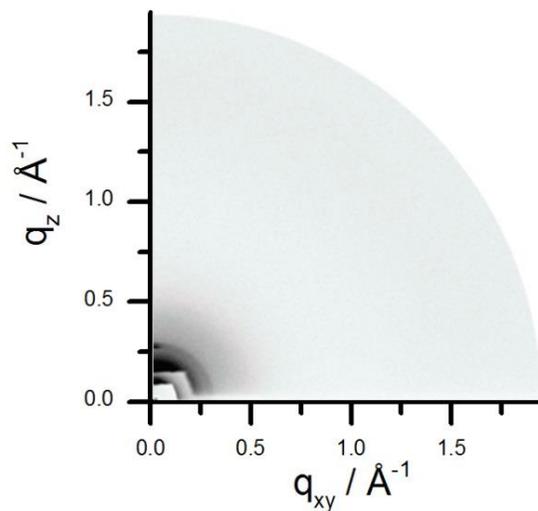


Abbildung 3-34: GIWAXS-Aufnahme von **P5**.

Die Variation des Akzeptors bewirkte für **P4c** und **P5** im Vergleich zu **P1** eine engere interlamellare Packung von 1.8 nm bzw. 2.3 nm. Eine gemessene Ladungsträgermobilität in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und Wirkungsgrade in Solarzellen bei ca. 0.2 % für P4c waren sehr gering und entsprachen nicht dem Stand der Literatur. Somit konnte die Synthese der Monomereinheit **3-9A** zwar als Erfolg angesehen werden, die entstandenen Polymere eignen sich dennoch nicht für die Anwendung in der organischen Elektronik.

3.7 Zusammenfassung

Dieses Kapitel schildert die Synthese und Anwendung von **CDT-BTZ** Polymeren **P1**, **P1_{THIO}**, **P2** und **P3** und Polymere, die auf der ersten Darstellung des Bausteins **3-9a** basierten (**P4** und **P5**). Es konnte durch intensive Aufarbeitung ein sehr hochmolekulares **P1_{SH}** mit einem M_n von 36 kg mol^{-1} und M_p von 55 kg mol^{-1} erhalten werden, welches niedermolekularer Polymerfraktionen entbehrte. GIWAXS Studien an **P1_{SH}** zeigten π - π -Abstände von 0.35 nm und eine eng-verteilte zwischenlamellare Packung von 2.55 nm. In dünnen Filmen wurde eine Ladungsträgermobilität von über $5.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen, bei niedrigen Temperaturen (240 K) bis zu $6.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Diese negative Temperaturabhängigkeit des Ladungstransports demonstrierte einen Band-artigen Transportmechanismus, was mit der ersten Messung eines HALL Effektes bewiesen werden konnte. Bei Temperaturen um 240 K konnte durch einen berechneten HALL Faktor von $\alpha \sim 1$, welcher als ideal gilt, der Band-artige Transportmechanismus bewiesen werden. Bei höheren Temperaturen sinkt α gegen einen Wert von ca. 0.5, was wiederum durch das Übertragungsmodell beschrieben werden kann. Somit befindet sich das Polymer in der Grauzone zwischen beiden Konzepten.

Des Weiteren wurden die Polymere **P1_{THIO}** und **P2** in ihren elektronischen und supramolekularen Eigenschaften mit **P1** verglichen. GIWAXS-Studien zeigten Reflexe bis zu zweiter (**P1_{THIO}**) und dritter (**P2**) Ordnung für die zwischenlamellaren Abstände und die Reflexe der π -Ebene in äquatorialer (**P1_{THIO}**) und meridionaler (**P2**) Ebene vorhanden ist. Im Vergleich zu **P1** waren **P1_{THIO}** und **P2** in dünnen Filmen somit anisotrop angeordnet. Damit konnte bewiesen werden, dass sowohl Endgruppen als auch Seitenketten, welche durch synthetische Methoden variiert wurden, großen Einfluss auf die Anordnung der Polymere hat. In FETs wurden Ladungsträgermobilitäten von $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**P1_{THIO}**) und sehr hohe $6.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**P2**) gemessen. Damit zeigte sich, dass **P2** dem Polymer **P1** und auch dem Polymer **P1_{SH}** in Bezug auf den Ladungstransport überlegen war.

Die erste Synthese der Distannylverbindung **3-9a** mit langen Hexadecylketten konnte bewerkstelligt werden. In einer Polymerisation konnte dieses mit **DPP (3-15)** und **BTZ₂ (3-**

14) unter STILLE-Bedingungen zu **P4c** und **P5** umgesetzt wurde. Die GIWAXS-Aufnahmen von **P4c** zeigten eine „face-on“-Anordnung der Polymerketten. Es wurden lamellare Abstände von 1.87 nm gefunden, was auf ein sehr gutes Ineinandergreifen der Seitenketten hindeutet. In FETs wurde der Ladungstransport untersucht und eine Ladungsträgermobilität $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (An/Aus-Verhältnis = 5×10^1) gefunden. Die Transfercharakteristiken deuteten zudem darauf hin, dass das Polymer ambipolaren Ladungstransport zulässt. Erste Mehrschichtensolarzellen konnten mit **P4c** gebaut werden und zeigten Wirkungsgrade von 0.23 %.

3.8 Literaturverzeichnis

- (1) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3472.
- (2) Ashraf, R. S.; Schroeder, B. C.; Bronstein, H. A.; Huang, Z.; Thomas, S.; Kline, R. J.; Brabec, C. J.; Rannou, P.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2029.
- (3) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2605.
- (4) Brzeziński, J. Z.; Reynolds, J. R. *Synthesis* **2002**, *2002*, 1053.
- (5) Schlüter, A. D.; Wegner, G. *Acta Polymerica* **1993**, *44*, 59.
- (6) Sergeyev, N. M. *Organic Magnetic Resonance* **1978**, *11*, 127.
- (7) Solouki, T.; Marto, J. A.; White, F. M.; Guan, S.; Marshall, A. G. *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 4139.
- (8) Mei, J.; Kim, D. H.; Ayzner, A. L.; Toney, M. F.; Bao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20130.
- (9) Kim, J.; Han, A. R.; Hong, J.; Kim, G.; Lee, J.; Shin, T. J.; Oh, J. H.; Yang, C. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 4933.
- (10) Kanimozhi, C.; Yaacobi-Gross, N.; Chou, K. W.; Amassian, A.; Anthopoulos, T. D.; Patil, S. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 16532.

- (11) Anant, P.; Lucas, N. T.; Jacob, J. *Organic Letters* **2008**, *10*, 5533.
- (12) Tieke, B. *Makromolekulare Chemie, Wiley-VCH, Weinheim* **2005**.
- (13) Sonar, P.; Grimsdale, A. C.; Heeney, M.; Shkunov, M.; McCulloch, I.; Müllen, K. *Synthetic Metals* **2007**, *157*, 872.
- (14) Williams, T. *J Mater Sci* **1970**, *5*, 811.
- (15) Chang, T. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 1591.
- (16) Kularatne, R. S.; Magurudeniya, H. D.; Sista, P.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 743.
- (17) Cook, S. D.; Sible, V. S. *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 163.
- (18) Tung, L. H. *Journal of Applied Polymer Science* **1966**, *10*, 1271.
- (19) Martin, K.; Spickermann, J.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1996**, *10*, 1471.
- (20) Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Müllen, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 2540.
- (21) Chen, G.-Y.; Chiang, C.-M.; Kekuda, D.; Lan, S.-C.; Chu, C.-W.; Wei, K.-H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1669.
- (22) Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Turbiez, M. G. R.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 2240.
- (23) Shi, H.; Zhao, Y.; Jiang, S.; Xin, J. H.; Rottstegge, J.; Xu, D.; Wang, D. *Polymer* **2007**, *48*, 2762.
- (24) Dutta, P.; Park, H.; Lee, W.-H.; Kang, I. N.; Lee, S.-H. *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 132.
- (25) Gao, Z.; Qu, B.; Wu, H.; Yang, H.; Gao, C.; Zhang, L.; Xiao, L.; Chen, Z.; Wei, W.; Gong, Q. *Synthetic Metals* **2013**, *172*, 69.
- (26) Huo, L.; Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Jiang, Y.; Chen, T. L.; Yang, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564.
- (27) Lin, H.-W.; Lee, W.-Y.; Chen, W.-C. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 2120.
- (28) Lei, T.; Cao, Y.; Fan, Y.; Liu, C.-J.; Yuan, S.-C.; Pei, J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 6099.

- (29) Yang, H.; Shin, T. J.; Yang, L.; Cho, K.; Ryu, C. Y.; Bao, Z. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 671.
- (30) Luo, C.; Kyaw, A. K. K.; Perez, L. A.; Patel, S.; Wang, M.; Grimm, B.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J.; Heeger, A. J. *Nano Letters* **2014**, *14*, 2764.
- (31) Wang, J.; Ueda, M.; Higashihara, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52*, 1139.
- (32) Ko, S.; Verploegen, E.; Hong, S.; Mondal, R.; Hoke, E. T.; Toney, M. F.; McGehee, M. D.; Bao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16722.
- (33) Schroeder, B. C.; Rossbauer, S.; Kline, R. J.; Biniek, L.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; McCulloch, I.; Nielsen, C. B. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2883.
- (34) Kroon, R.; Diaz de Zerio Mendaza, A.; Himmelberger, S.; Bergqvist, J.; Bäcke, O.; Faria, G. C.; Gao, F.; Obaid, A.; Zhuang, W.; Gedefaw, D.; Olsson, E.; Inganäs, O.; Salleo, A.; Müller, C.; Andersson, M. R. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 11578.
- (35) Niedzialek, D.; Lemaury, V.; Dudenko, D.; Shu, J.; Hansen, M. R.; Andreasen, J. W.; Pisula, W.; Müllen, K.; Cornil, J.; Beljonne, D. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 1939.
- (36) Olivier, Y.; Niedzialek, D.; Lemaury, V.; Pisula, W.; Müllen, K.; Koldemir, U.; Reynolds, J. R.; Lazzaroni, R.; Cornil, J.; Beljonne, D. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2119.
- (37) O'Connor, B. T.; Reid, O. G.; Zhang, X.; Kline, R. J.; Richter, L. J.; Gundlach, D. J.; DeLongchamp, D. M.; Toney, M. F.; Kopidakis, N.; Rumbles, G. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 3422.
- (38) Reese, C.; Bao, Z. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 763.
- (39) Hamadani, B. H.; Natelson, D. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 443.
- (40) Asadi, K.; Gholamrezaie, F.; Smits, E. C. P.; Blom, P. W. M.; Boer, B. d. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1947.
- (41) Gershenson, M. E.; Podzorov, V.; Morpurgo, A. F. *Reviews of Modern Physics* **2006**, *78*, 973.
- (42) Takeya, J.; Yamagishi, M.; Tominari, Y.; Hirahara, R.; Nakazawa, Y.; Nishikawa, T.; Kawase, T.; Shimoda, T.; Ogawa, S. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*.

- (43) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- (44) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098.
- (45) Podzorov, V.; Menard, E.; Rogers, J. A.; Gershenson, M. E. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 226601.
- (46) Mitsui, C.; Okamoto, T.; Yamagishi, M.; Tsurumi, J.; Yoshimoto, K.; Nakahara, K.; Soeda, J.; Hirose, Y.; Sato, H.; Yamano, A.; Uemura, T.; Takeya, J. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 4546.
- (47) Lin, J. F.; Li, S. S.; Linares, L. C.; Teng, K. W. *Solid-State Electronics* **1981**, *24*, 827.
- (48) Sekitani, T.; Takamatsu, Y.; Nakano, S.; Sakurai, T.; Someya, T. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*.
- (49) Yamagishi, M.; Soeda, J.; Uemura, T.; Okada, Y.; Takatsuki, Y.; Nishikawa, T.; Nakazawa, Y.; Doi, I.; Takimiya, K.; Takeya, J. *Physical Review B* **2010**, *81*, 161306.
- (50) Guo, X.; Puniredd, S. R.; Baumgarten, M.; Pisula, W.; Müllen, K. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 5467.
- (51) Guo, X.; Kim, F. S.; Seger, M. J.; Jenekhe, S. A.; Watson, M. D. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 1434.
- (52) Huang, Y.-F.; Chang, C.-W.; Smilgies, D.-M.; Jeng, U. S.; Inigo, A. R.; White, J. D.; Li, K.-C.; Lim, T.-S.; Li, T.-D.; Chen, H.-Y.; Chen, S.-A.; Chen, W.-C.; Fann, W.-S. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2988.
- (53) Headrick, R. L.; Wo, S.; Sansoz, F.; Anthony, J. E. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*.
- (54) Son, S. K.; Lee, H.-S.; Ha, J. S.; Kim, K. H.; Son, H. J.; Ko, M. J.; Kim, H.; Lee, D.-K.; Kim, J. Y.; Lee, W.; Park, S.; Choi, D. H.; Kim, B. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *124*, 232.
- (55) Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Morana, M.; Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Brabec, C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.

- (56) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2884.
- (57) Polander, L. E.; Pandey, L.; Barlow, S.; Tiwari, S. P.; Risko, C.; Kippelen, B.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 23149.
- (58) Ghomrasni, S.; Ayachi, S.; Alimi, K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015**, *76*, 105.
- (59) Chen, M. S.; Lee, O. P.; Niskala, J. R.; Yiu, A. T.; Tassone, C. J.; Schmidt, K.; Beaujuge, P. M.; Onishi, S. S.; Toney, M. F.; Zettl, A.; Fréchet, J. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 19229.
- (60) Kanimozhi, C.; Yaacobi-Gross, N.; Burnett, E. K.; Briseno, A. L.; Anthopoulos, T. D.; Salzner, U.; Patil, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 17253.
- (61) Kang, I.; Yun, H.-J.; Chung, D. S.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14896.
- (62) Dou, L.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Chen, C.-C.; You, J.; Yang, Y. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 825.

4 Der Seitenketteneffekt: *cis*- und *trans*-Alkenylsubstituenten zur Optimierung von Löslichkeit und Packungsverhalten

Der Ansatz zur Optimierung von Löslichkeit und Packungsverhalten eines polymeren Halbleiters lag in der Modifikation der Hexadecylsubstituenten (C16) an dem D-A-Polymer **CDT-BTZ (P1)**, das, wie in dem vorangegangenen Kapitel besprochen, die Messung hoher Ladungsträgermobilitäten bis $5.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ermöglichte, zu den stereoisomeren Alkenen *cis*- und *trans*-Hexadec-8-en. Das Grundgerüst von **P1** wurde gewählt, da es wie zuvor beschrieben, einen engen Zusammenhang zwischen der supramolekularen Organisation in dünnen Filmen und Ladungsträgermobilität in FETs zeigte. Dennoch blieb der Einfluss der Hexadecylsubstituenten unspezifiziert. Sterischer Anspruch und die räumliche Form der Seitenkette spielen eine entscheidende Rolle, da eine Krümmung oder gar Rückfaltung der Seitenketten deren Ineinandergreifen beeinträchtigt und eine dichte Packung in der lamellaren Ebene erschwert. Daher wurde die erste Synthese von D-A Polymeren (**P6** und **P7**), die stereoisomere Alkenylsubstituenten beinhalten, entwickelt. Die Zickzack-Form der *trans*-Seitenkette an der Peripherie von **P7** begünstigt das lamellare Ineinandergreifen der Substituenten und verhindert die Rückfaltung der Seitenketten. Im Gegensatz dazu weisen die *cis*-Substituenten an **P6** eine weniger reguläre Form auf, die eine starke Krümmung zeigt. Es wurde vermutet, dass diese Form eine schlechtere Packung des Polymers in dünnen Filmen bewirkt. Messungen des Ladungstransports in FETs und GIWAXS-Studien lieferten Aufschluss über den Einfluss der Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungskonfiguration in den Seitenketten auf Ladungsträgermobilität und Packungsverhalten. Durch den Vergleich von **P6** und **P7** können Parameter wie zwischenlamellare Distanzen und π - π -Abstände gegen die Ladungsträgermobilität in FETs und die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln korreliert werden.

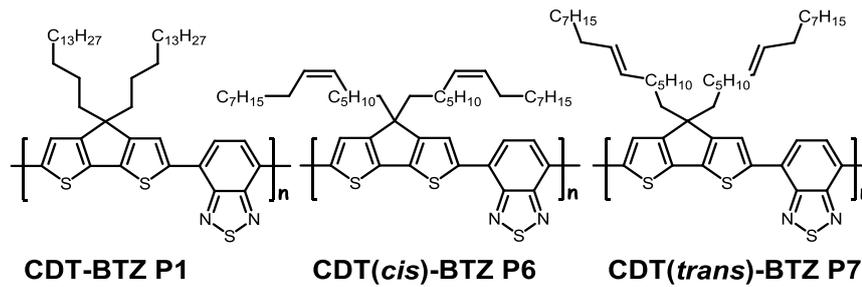


Abbildung 4-1: CDT-BTZ-Polymer **P1** und stereoisomere Polymere CDT(*cis*)-BTZ **P6** und CDT(*trans*)-BTZ **P7**.

Weiterführendes Ziel war die Seitenketten-induzierte Veränderung des Packungsverhaltens und der Löslichkeit eines D-A-Polymers in dünnen Filmen für die Anwendung in FETs. Dies wurde anhand der *cis*-zu-*trans*-Isomerisierung von **P6** untersucht. Während Methoden zur drastischen Veränderung funktioneller Seitenketten, wie zum Beispiel die Spaltung von Acetalen oder Estern inklusive anschließender Decarboxylierung, in der Literatur beschrieben sind¹, wurde nur wenig Aufmerksamkeit auf die Modifikation unter Erhaltung der chemischen Struktur der Seitenkette gelegt. Diese Konfigurationsänderung, die durch Isomerisierung der funktionellen Gruppe in der Seitenkette erzielt werden kann, beachtet im Gegensatz zu bekannten Methoden die Tatsache, dass Alkylsubstituenten trotz Allem einen wichtigen Anteil an der supramolekularen Organisation in dünnen Filmen haben²⁻⁸. Die Modifikation der dünnen Filme wurde dabei mittels GIWAXS nachvollzogen mit Unterstützung der FT-IR-Spektroskopie. Löslichkeitsänderungen, die durch die Isomerisierung auftreten, wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie dokumentiert. Durch die Konfigurationsänderung der C-C-Doppelbindung wurde eine Formveränderung der Seitenketten in **P6** bewirkt, welche sich vorteilhaft auf das Ineinandergreifen der Seitenketten auswirkt.

4.1 Synthese

Die Synthese von Poly(4,4-di((*Z*)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (**CDT(*cis*)**) und 2,6-Dibrom-4,4-di((*E*)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (**CDT(*trans*)**) ist in Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 zu sehen. Im Falle des *cis*-Isomers wurde zunächst die Alkylkette hergestellt mittels nukleophiler Substitutionsreaktion von 1,6-Dibromhexan mit

lithiiertem Dec-1-in in 87% Ausbeute. Anschließend folgte eine quantitative, selektive, heterogen-katalysierte Hydrierungsreaktion des entstandenen 1-Brom-hexadec-8-ins unter Verwendung des LINDLAR-Katalysators unter Wasserstoffatmosphäre. Die Einführung des Alkensubstituenten in das bekannte CDT-Gerüst gelang ebenfalls durch eine nukleophile Substitutionsreaktion in Kaliumhydroxid-basischem DMF bei moderater Temperatur (50 °C) und lieferte Verbindung **6-5** in 70 % Ausbeute. Der nachfolgende Schritt war die Bromierung der Verbindung **6-5**. Diese gelang durch radikalische Bromierung durch N-Bromsuccinimid (NBS) in Essigsäure/Chloroform (v:v = 2:1) bei -5 °C unter Sauerstoffausschluss. Zuvor wurden mehrere Wege zur Zielverbindung versucht, scheiterten aber stets an der ebenfalls bei der Reaktion mit NBS auftretenden Bromierung in α -Stellung (Allylstellung) zu der Doppelbindung. Tritt diese Nebenreaktion ein, kann die Vielzahl an entstehenden Produkten nicht durch konventionelle chromatographische Methoden getrennt werden. Daher wurden die Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Polarität des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur optimiert. Verschiebt sich das Verhältnis der Essigsäure/Chloroform-Lösung zu sehr in Richtung des Zweitgenannten, wird die Bromierung in α -Stellung zur Doppelbindung wahrscheinlicher. Ebenso begünstigen Temperaturen über 0 °C die ungewünschte Nebenreaktion. Nach Aufarbeitung mittels r-GPC in Chloroform wurde das Produkt **CDT(cis)** in 78 % Ausbeute erhalten. Die Gesamtausbeute über vier Reaktionsschritte betrug 48 % (Abbildung 4-2).

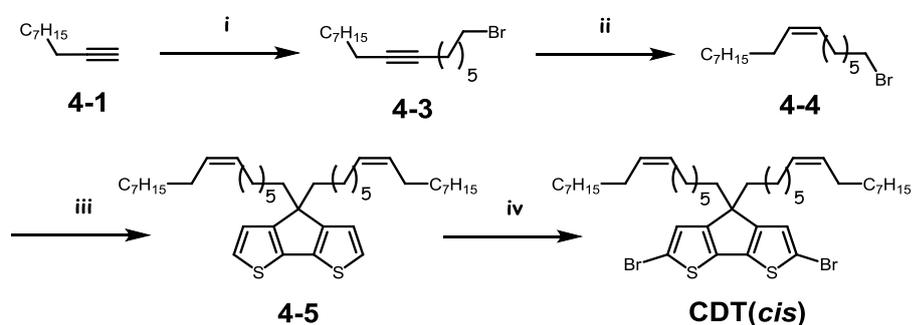


Abbildung 4-2: Synthese von **CDT(cis)**; Bedingungen: i) n -BuLi, THF, Ph_3CH , TMEDA, 1,6-Dibromhexan **4-2**, -78 °C, 2 h, **87%**, ii) Lindlars Katalysator, Chinolin, Hexan, H_2 , rt, 12 h, **quant.**, iii) CDT, DMF, KOH, 50 °C, 16 h, **70 %**, iv) NBS, AcOH, Chloroform, -10 °C, 5 h, **78 %**

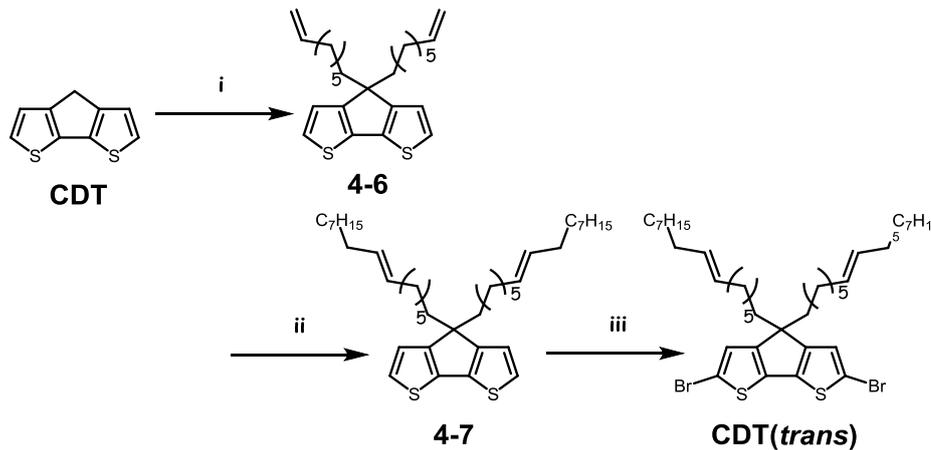


Abbildung 4-3: Synthese von **CDT(trans)**; Bedingungen: i) 1-Bromooct-8-en, KOH, DMF, 50 °C, 16 h, **80 %**, ii) NBS, AcOH, Chloroform, -10 °C, 5 h, **55 %**, iii) Grubbs Katalysator 2. Generation, 1-Decen, DCM, Rückfluss, 10 h, **64 %**.

Im Gegensatz zu dem *cis*-Isomer wurde für die Synthese des **CDT(trans)** zu einer konvergenten Schrittfolge modifiziert, da eine *trans*-Doppelbindung durch eine einfache und effiziente Metathesereaktion unter der Verwendung von zwei unterschiedlichen terminalen Olefinen⁹ darstellbar ist. Daher wurde die Synthese ausgehend von CDT mit einer nucleophilen Substitutionsreaktion mit 1-Bromooct-8-en begonnen, was der Reaktion 3-7c-1 aus Kapitel 3 entspricht. Anschließend wurde die resultierende Verbindung bromiert, da an dieser Stelle im Reaktionszyklus erst eine α -Position zu der Doppelbindung vorhanden ist. Effektiv bedeutet dies eine niedrigere Wahrscheinlichkeit für die ungewünschte Nebenreaktion. Die Reaktion wurde in analoger Weise zu der letzten Reaktion zum *cis*-Monomer durchgeführt und verläuft in 55% Ausbeute zu **4-7**. Im letzten Schritt konnte in einer Metathesereaktion mit Grubbs Katalysator 2. Generation das gewünschte Produkt in 64 % Ausbeute erhalten werden, wobei unumgesetztes Edukt mittels r-GPC entfernt wurde. Die Gesamtausbeute betrug 28 % (Abbildung 4-3). Die resultierenden Monomerverbindungen **CDT(cis)** und **CDT(trans)** konnten mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, FD-Massenspektrometrie und hochauflösender Elektrosprayionisation-Massenspektrometrie (ESI-HR) charakterisiert werden, welche vollständige Übereinkunft mit den erwarteten Werten zeigte. Des Weiteren erfolgte eine Analyse mittels FT-IR-Spektroskopie und mittels HPLC durch unterschiedliche Retentionszeiten. Diese Ergebnisse werden im Rahmen der Diskussion über die Isomerisierungsstudien besprochen.

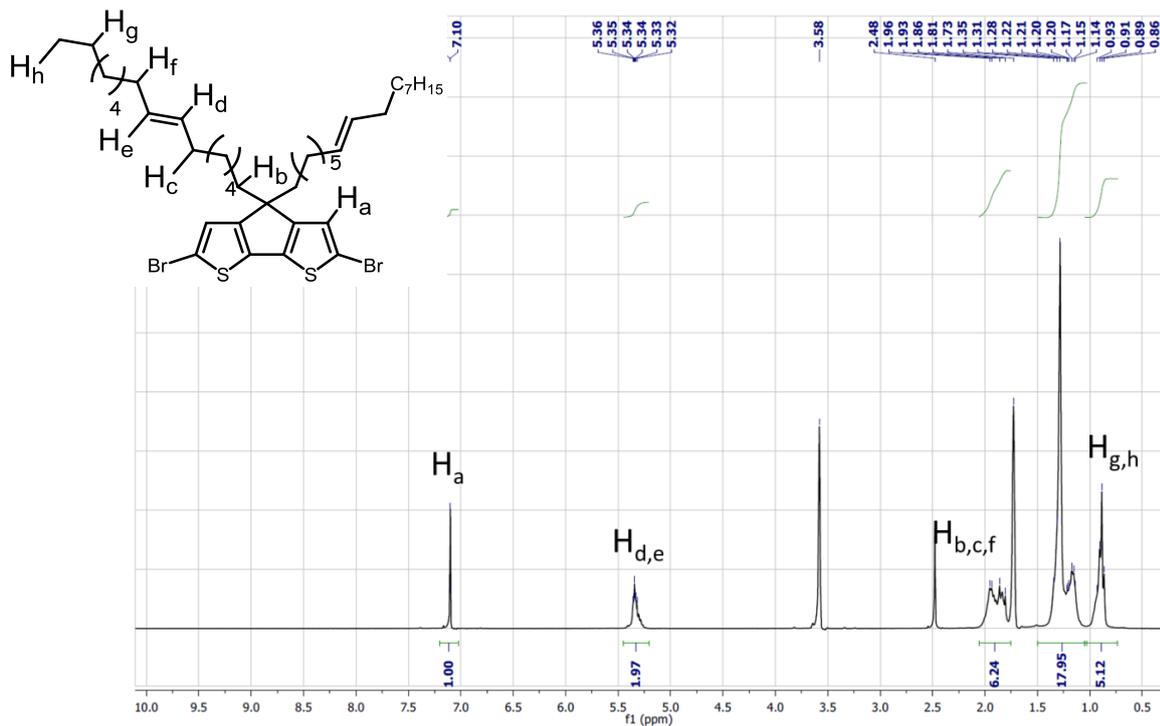


Abbildung 4-4: ^1H -NMR-Spektrum von **CDT(trans)** in THF-d_8 (300 MHz). Das Spektrum des *cis*-Gegenstücks zeigte identische Verschiebungen und Integrale.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **CDT(trans)** ist in Abbildung 4-4 gezeigt. Das ^1H -NMR-Spektrum der *cis*-Verbindung unterschied sich nicht in der Verschiebung und den Integralen der Signale und ist daher im experimentellen Teil ausgewertet. Die Platzierung der Doppelbindung, in C8-Position von dem CDT-Gerüst entfernt, erschwert die Auswertung der Kopplungskonstanten der olefinischen Signale deutlich. Aufgrund der hohen Symmetrie und der annähernden Äquivalenz der beiden Protonen der Doppelbindung wurden Spektren nach HOMO-Entkopplung¹⁰ gemessen. Für jedes Olefinproton wird ein Dublett (Kopplung mit anderem Olefinproton) von Triplet (Kopplung mit α -Protonen) Signalen erwartet, welche in ihrer Verschiebung nahezu übereinander fallen. Einstrahlen bei der Resonanzfrequenz der Protonen bei 2 ppm entkoppelte die α -Protonen von den Olefinprotonen **H_d** und **H_e**. Diese koppeln danach bei dieser Messung nur noch miteinander und ergeben für die *cis*-Verbindung idealerweise zwei Dubletts, deren Kopplungskonstante jeweils 10.2 Hz entspricht. Im Falle der *trans*-Komponente wurde eine höhere Kopplungskonstante von mindestens 15 Hz erwartet. Aufgrund der hohen Symmetrie wurde experimentell jedoch ein Singulett Signal gefunden (Abbildung 4-5).

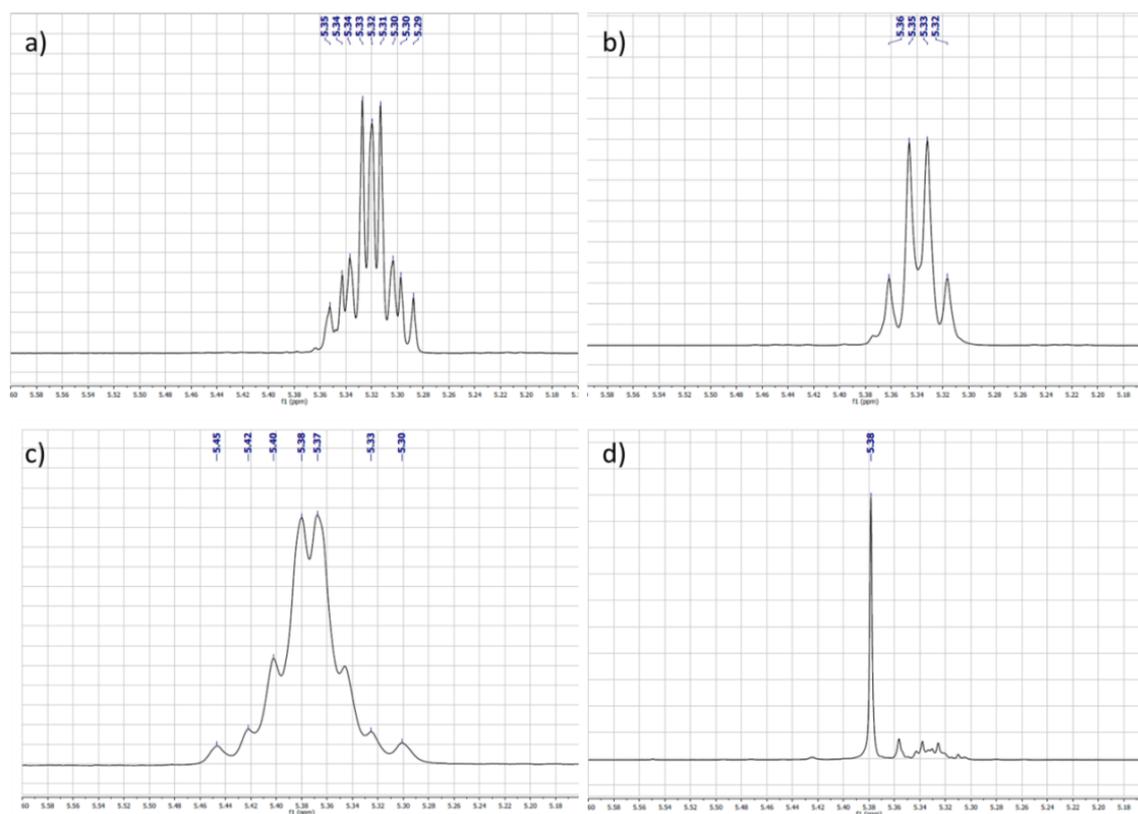


Abbildung 4-5: a) reines **CDT(cis)**, b) **CDT(cis)** nach Entkopplung der α -ständigen Protonen der C-C-Doppelbindung, c) **CDT(trans)** und d) **CDT(trans)** nach Entkopplung der α -ständigen Protonen der C-C-Doppelbindung (700 MHz, THF- d_6). Leider gelang im Fall von d) die vollständige Entkopplung nicht.

Die beiden isomeren-reinen Polymere Poly(4,4-di((Z)-hexadec-7-en-1-yl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-co-benzo[c][1,2,5]thiadiazol) (**P6**) und Poly(4,4-di((E)-hexadec-7-en-1-yl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-co-benzo[c][1,2,5]thiadiazol) (**P7**) konnten unter SUZUKI-Bedingungen analog zu **P1** dargestellt werden (Abbildung 4-6). Vorab wurde gründlich untersucht, ob das aktive Metallzentrum des Palladiumkomplexes Pd(PPh₃)₄ Isomerisierungen der Doppelbindungen verursacht. Dies wurde überprüft, indem die Monomere **CDT(cis)** und **CDT(trans)** jeweils unter SUZUKI-Bedingungen für 3 Tage ohne Zugabe einer Boronsäurekomponente **4-8** bei 100 °C gerührt wurden. Im Gegensatz zu nachweisbarer und erwarteter Debromierung der Monomere konnte keine Isomerisierung der Doppelbindungen beobachtet werden. Diese Feststellung zeigte eindeutig die generelle Darstellbarkeit der isomeren-reinen Polymere **P6** und **P7**.

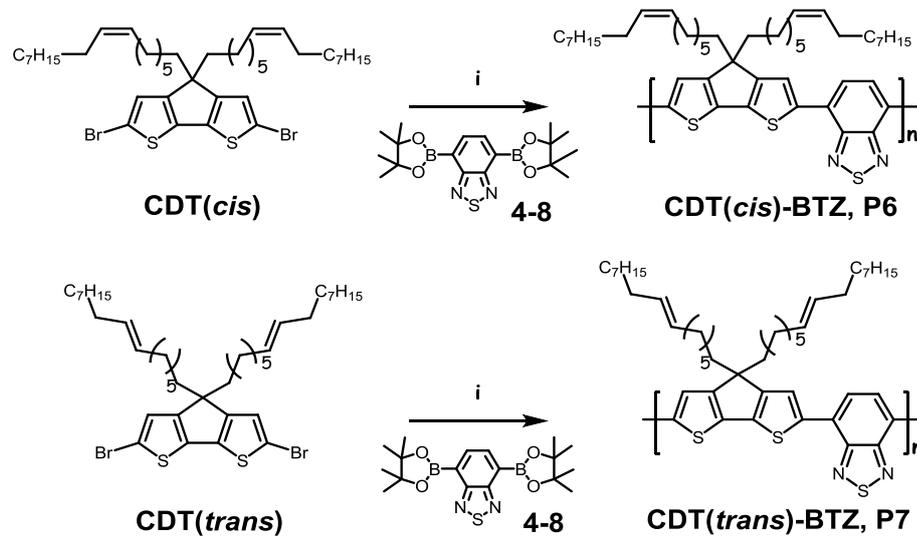


Abbildung 4-6: Polymerisation zu **P6** und **P7**; Bedingungen: i) **4-8**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 24h, 100°C, **60-86%**.

Die Polymere fielen nach einem Tag (**P6**) und 5 Stunden (**P7**) aus der Reaktionslösung aus. Es wurde dennoch in beiden Fällen 24 Stunden Reaktionszeit beachtet. Die funktionellen Endgruppen wurden mit Phenylboronsäure und anschließend Brombenzol umgesetzt, um einen definitiven Ausschluss an restlichen Mengen von terminalen Endgruppen zu gewährleisten. Die Aufarbeitung war für beide Polymere jeweils identisch. Die Reaktionslösung samt ausgefallenem Polymer wurde in Methanol gegeben, das Polymer durch eine Glasfritte abfiltriert, jeweils dreimal in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und wieder in Methanol ausgefällt. Nach Filtration wurde das Polymer in einen Soxhlet-Filter überführt und unter siedendem Ethylacetat, Aceton und zuletzt Hexan niedermolekulare Fraktionen wie Dimere, Trimere usw. abgetrennt. Zuletzt konnten möglicherweise verbliebene Metallatome der SUZUKI-Reaktion durch das Metallorganische Netzwerk BASOLITE 100 der Firma BASF SE entfernt werden. Dies geschah durch Rühren des in 1,2,4-Trichlorbenzol gelösten Polymers mit dem Netzwerk bei 100 °C für 2 Stunden. Das Netzwerk konnte heiß abfiltriert werden, das jeweilige Polymer wurde durch Fällen in Methanol und anschließender Filtration in eine Glasfritte gewonnen. Die Ausbeute betrug 60-86 % für mehrere durchgeführte Polymerisationen. Die höchstmolekular gewonnen Polymere **P6** und **P7** werden im Folgenden diskutiert.

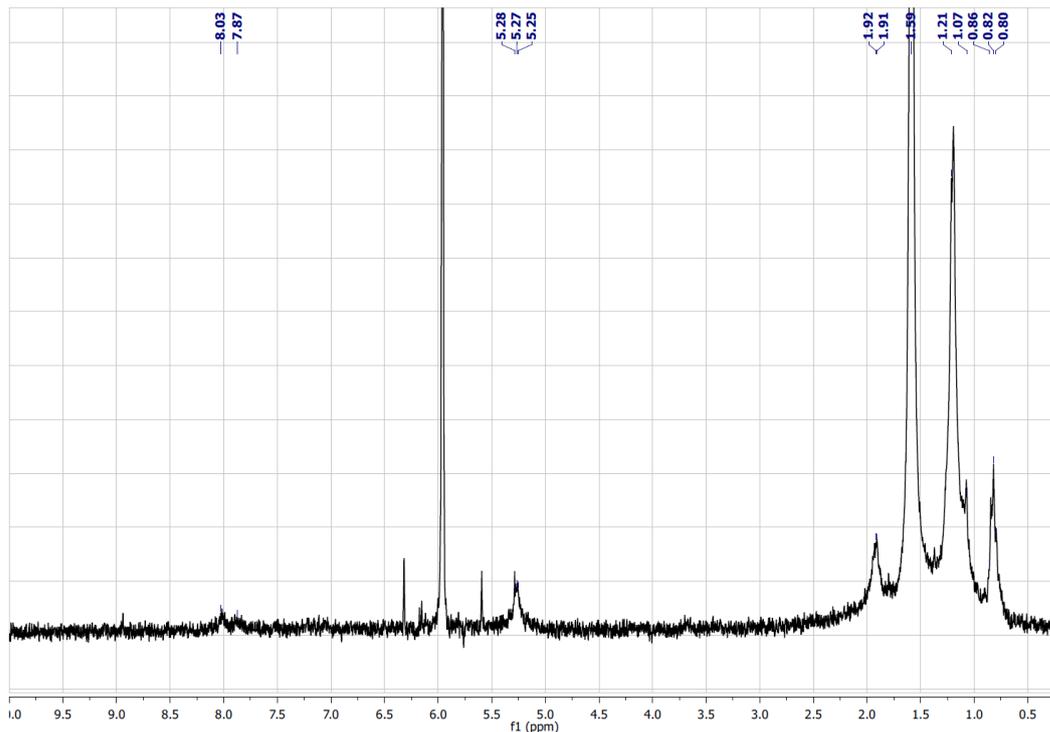


Abbildung 4-7: ^1H -NMR-Spektrum von **P6** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 (500 MHz, 100 °C). Das ^1H -NMR-Spektrum von **P7** entspricht den gleichen Verschiebungen. Die Kopplungskonstanten sind aufgrund der Signalverbreiterung bei Polymeren nicht zu bestimmen.

Analytische GPC zeigte Molekulargewichte für **P6** von $M_n = 21.4 \text{ kg mol}^{-1}$ und eine Polydispersität von $\text{PDI} = 2.6$. Für **P7** wurde ein niedrigeres Molekulargewicht von $M_n = 10.4 \text{ kg mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $\text{PDI} = 2.5$ gefunden, was im Einklang mit der Beobachtung ist, dass das Polymer schon nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden ausgefallen war. Das ^1H -NMR Spektrum von **P6** bestätigte die Struktur gemäß Erwartung (Abbildung 4-7). Deutlich sichtbar sind die aromatischen Signale von **CDT** (8.03 ppm) und **BTZ** (7.87 ppm) und die olefinischen Protonen bei 5.27 ppm. Die Spektren der beiden isomeren-reinen Polymere **P6** und **P7** unterscheiden sich nicht in der Verschiebung ihrer Signale. Aufgrund der Signalverbreiterung bei Polymerverbindungen konnte eine Entkopplung der Protonen in α -Stellung zu den olefinischen Protonen nicht erfolgen. Da eine klare Aufspaltung der Signale nicht möglich ist, konnten die Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden. In der IR-Spektroskopie waren Deformationsschwingungen der *trans*-Isomere im Bereich unter 1000 cm^{-1} messbar. Die FT-IR-Spektren dienen als qualitativer Beweis für *trans*-Isomere

und werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. TGA zeigte einen ersten Gewichtsverlust bei 425 °C (**P6**) und 414 °C (**P7**), was für eine hohe thermische Beständigkeit in vergleichbaren Dimensionen wie **P1** sprach (Abbildung 4-8). DSC wurde in einem Bereich von -50 °C bis 320 °C gemessen. Es wurden keine Phasenübergänge beobachtet.

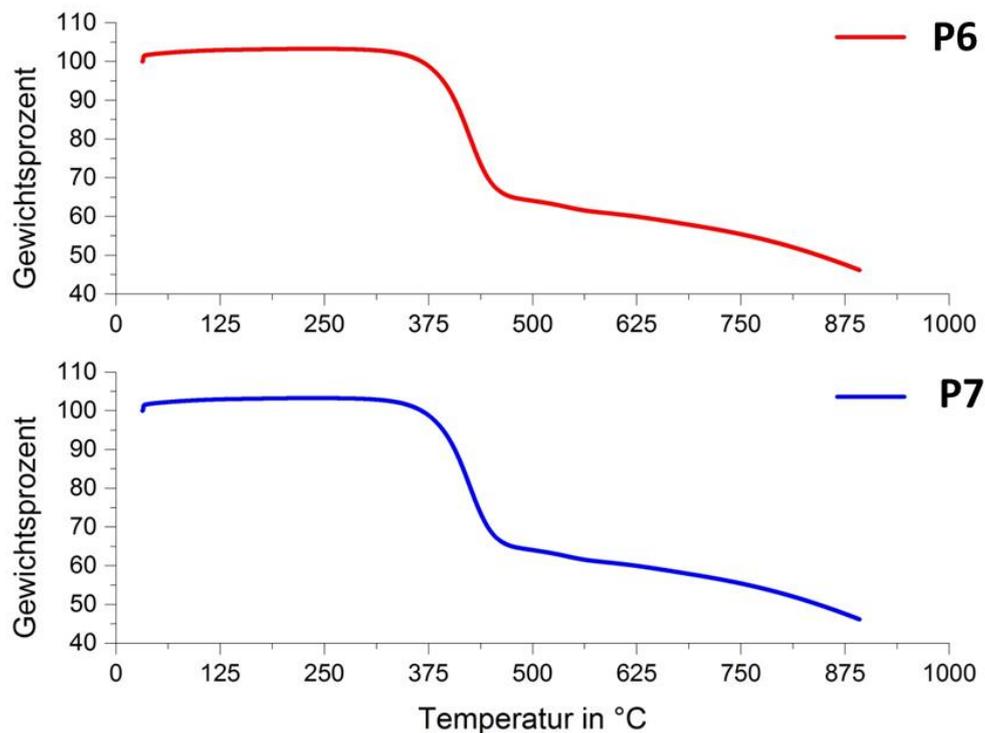


Abbildung 4-8: TGA für **P6** und **P7** (Heizrate 10 °C/min).

4.2 FET-Messungen für **P6** und **P7**

Der Ladungstransport in den Polymeren **P6** und **P7** wurde in FETs untersucht. Der Aufbau der Transistoren entsprach der „bottom-contact, bottom-gate“-Architektur. Ein 300 nm dickes SiO₂-Substrat bedeckt mit hoch-dotiertem Silizium, welches als Gate-Elektrode diente, wurde mit HMDS funktionalisiert. Die Filme konnten durch das Auftropf-Verfahren aus einer 2 mg/mL 1,2-Dichlorobenzollösung unter Stickstoffatmosphäre bei 100 °C fabriziert werden. Anschließend wurden die Filme bei 200 °C unter Schutzgasatmosphäre für eine Stunde angeregt. Die Kanallängen und –breiten waren 10 bzw. 700 µm. Die Bauteile zeigten unipolares Feldeffektverhalten mit einer maximalen Lochmobilität von $0.61 \pm 0.06 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 1 \times 10^5$) für **P6** und $0.39 \pm 0.04 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 6 \times 10^5$) für **P7** (Tabelle 4-1). Die Werte liegen in einer

miteinander vergleichbaren Größenordnung und der minimale Unterschied lässt sich der Molekulargewichtsdifferenz zuschreiben. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Ladungsträgermobilität wurde bereits beschrieben.

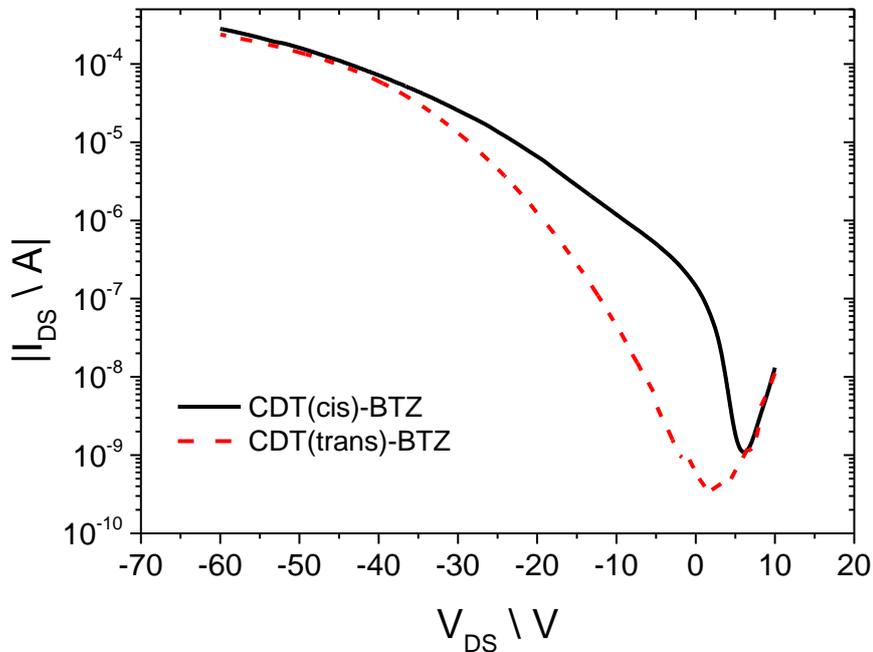


Abbildung 4-9: Leistungskurven der FET-Messungen an **P6** (schwarz) und **P7** (rot). Filme prozessiert aus 2 mg/mL Lösung der Polymere in *o*-DCB.

Abbildung 4-9 zeigt die Leistungskurven in FETs von **P6** (schwarz) und **P7** (rot). Es war deutlich erkennbar, dass sich der Sperrstrom und die Einschaltspannung für die Bauteile der Polymere deutlich unterschieden. Das führte zu einem höheren An/Aus-Verhältnis des Bauteils von **P7** von 6×10^5 , da weniger Ladungsfallen an den Korngrenzen auftraten¹¹⁻¹⁴. Es wurde vermutet, dass der Ladungstransport bei niedriger Spannung, durch zusätzliche Fallen initiiert, von diffusen Alkylketten in **P6** limitiert wurde. Das stand in Übereinkunft mit dem niedrigeren Einschaltstrom von **P7** bei 2 V; dem gegenüber 6 V für **P6**.

	$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	PDI	$\mu_{h,\text{max}} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
P6	21.4	2.6	0.61 ± 0.06	1×10^5
P7	10.4	2.5	0.39 ± 0.04	6×10^6

Tabelle 4-1: GPC (PS-Standard, 130°C).und Ladungsträgermobilität in FETs von **P6** und **P7**.

4.3 GIWAXS-Studien für **P6** und **P7**

Die supramolekulare Organisation in dünnen **P6** und **P7** Filmen wurde mittels GIWAXS untersucht. Diese Messungen ergaben wertvolle Informationen über die Organisation in dünnen Filmen inklusive der lamellaren Abstände und der π -Abstände¹⁵⁻¹⁷. Die Filme wurden in analoger Weise zu den Messungen im Transistor hergestellt.

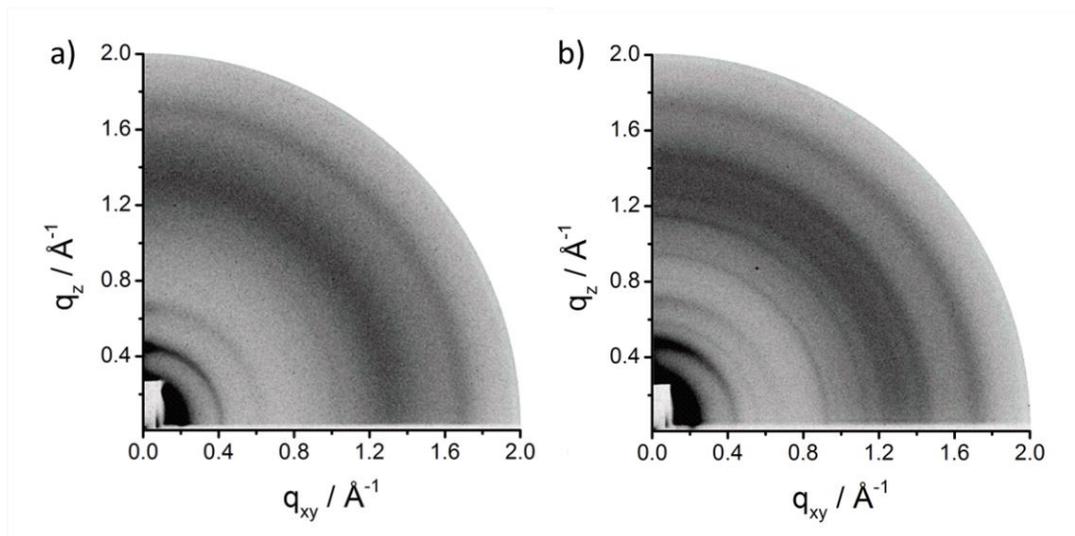


Figure 4-10: GIWAXS Daten der Verbindungen **P6** (links) und **P7** (rechts). Filme fabriziert aus 2 mg/mL Lösung der Polymere in *o*-DCB.

Die GIWAXS-Beugungsmuster, welche in Abbildung 4-13 zu sehen sind, zeigten deutliche Unterschiede im Packungsverhalten zwischen **P6** und **P7**. In der meridionalen Ebene im Bild von **P6** zu erkennen sind Kleinwinkelreflexe, welche der Schichtstruktur zugeschrieben wurden. Die räumliche Periodizität von 2.66 nm als interlamellarer Abstand wurde den Hauptpeaks bei $q_z = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{xy} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ entnommen. Reflexe bis zu einer Ordnung dritten Graden bestätigten eine Fernordnung über die gesamte Filmdicke. Die vorwiegende Intensitätsverteilung der beschriebenen Reflexe entlang der meridionalen Ebene ließ auf eine parallele Anordnung der Polymerrückgrate zum Siliziumsubstrat schließen. Die isotropen Weitwinkelreflexe in der äquatorialen Ebene bei $q_z = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_{xy} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ wurden verwendet, um einen π -Abstand von 0.37 nm zu errechnen. Für **P7** wurde in analoger Weise verfahren. Die errechneten Werte belaufen sich auf 2.48 nm als lamellarer Abstand bei einem gleichbleibenden π -Abstand von 0.37 nm. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ordnung von **P7** trotz seines geringen

Molekulargewichts im Vergleich zu **P6** deutlich erhöht ist. Ein lamellarer Abstand von 2.48 nm beschreibt eine sehr enge Packung in der Schicht zwischen den π -überlagernden Polymerrückgraten. Dies ist insofern bemerkenswert als **P7** damit eine engere Packung aufweist als das Polymer **P1_{SH}** (2.55 nm), welches in Kapitel 2 beschrieben wurde und überragende Eigenschaften in der Anwendung zeigte.

4.4 *cis-trans*-Isomerisierung der Seitenketten

Die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die daraus resultierenden niedrigen Molekulargewichte für **P7**, welches eine enge zwischenlamellare Packung in dünnen Filmen zeigte, machte die Isomerisierung der *cis*-Substituenten in **P6** sehr wichtig. Durch Formangleichung via *cis-trans*-Isomerisierung der Substituenten in dem gut löslichen **P6**, war es das Ziel, die Organisation in dünnen Filmen zu Dimensionen von interlamellaren Abständen und supramolekularer Organisation von **P7** zu verbessern. Die Bedingungen einer Isomerisierung wurden zunächst an dem *cis*-Monomer **CDT(cis)** getestet, um durch konventionelle Methoden wie der HPLC die quantitative Analyse der *cis-trans*-Isomerisierung durchzuführen. Die hohe Anzahl an möglichen Isomeren eines Polymers schränkte im Gegensatz zum Monomer die Auswahl der Analysemethoden sehr ein. Die Testergebnisse der Isomerisierung an **CDT(cis)** wurden auf das Polymer **P6** übertragen.

Es wurde berichtet, dass Anregung mittels hochenergetischem UV-C-Licht (Wellenlänge unter 200 nm) zu einer *cis-zu-trans* Isomerisierung bei Fettsäuren und anderen langen ungesättigten Aliphaten führt¹⁸⁻²². Jedoch ist diese Methode für das gewünschte System nicht geeignet, da bei dieser Wellenlänge andere Übergänge wie π - π^* -Übergänge stattfinden und das Polymer bei längerer Bestrahlung degradiert. Dies wurde vorab an einem **P1** getestet. Daher musste eine chemische Lösung für die Isomerisierung gefunden werden. Reagenzien wie Acetophenon, Diphenylsulfid und elementarem Iod, welche durch radikalische Addition / Eliminierung unter Rotation der Seitenkette zu einer thermodynamischen Gleichgewichtsverlagerung zu Gunsten der *trans*-Konfiguration führten, wurden getestet²³.

4.4.1 Isomerisierungsstudien an CDT(*cis*)

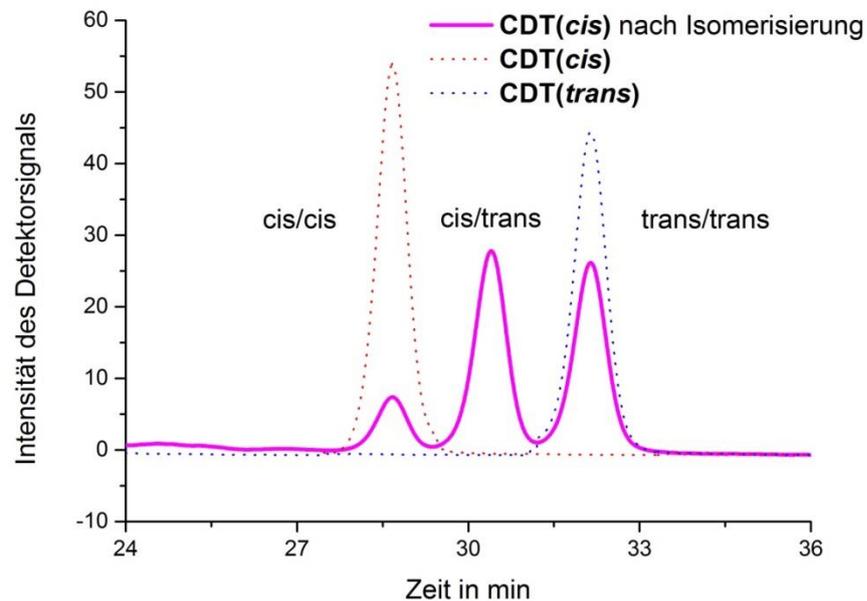


Abbildung 4-11: HPLC-Analyse zur quantitativen Bestimmung der Isomerenverteilung nach der Isomerisierungsmethode iii). Messung in Toluol bei 100 °C. Auftragung der Zeit gegen die Intensität.

In der Literatur ist zu finden, dass Anregung mit UV-C Licht bei einer Wellenlänge von ca. 200 nm zu einer Isomerisierung von langen aliphatischen Alkenen wie Fettsäuren führt²². Dieser Ansatz konnte nicht für das Polymersystem verwendet werden, da unter anderem π - π^* -Übergänge bei gleicher Wellenlänge und auftretende Degradation des Polymers dies verhinderten. Daher musste ein neuer Weg für die Isomerisierung gefunden werden. Mehrere chemische Isomerisierungsmethoden wurden in der Literatur gefunden und getestet^[4-6]. Die vielversprechendsten Methoden waren: 1) Iod unter Bestrahlung bei 365 nm, 2) Acetophenon unter Bestrahlung bei 365 nm und 3) Diphenylsulfid unter Bestrahlung bei 365 nm. Die Anregung mit Licht ist in jedem Fall erforderlich, da sie die Ausbildung von Radikalen der Reagenzien initiiert, welche durch einen Additions-Eliminierungsmechanismus an die Doppelbindung die Einstellung des thermischen Gleichgewichts forcieren²³. Aus den Versuchen resultierte, dass Methode 1) einen sehr starken unwiderruflichen Dotierungseffekt bei organischen Halbleitern bewirkt und die Isomerisierung nur in begrenztem Rahmen abläuft. Methode 2) führt im Polymer zu einer Degradierung des Materials. Diese wurde

anhand von **P6**, aber auch einem **P1** bestätigt. Daher konnten diese Methoden nicht angewandt werden. Methode 3) in Gegenwart von 2.2 Äquivalenten Diphenylsulfid bei Bestrahlung mit Licht bei einer Wellenlänge von 365 nm verlief in Toluol unter Schutzgasatmosphäre zu einer Mischung von *cis:trans*-Isomeren von 23:77 ausgehend von **CDT(*cis*)** (entspricht *cis:trans* = 100:0)²⁴. Dies konnte quantitativ durch HPLC Analyse nachgewiesen werden. Abbildung 4-11 zeigt die Elutionskurve (schwarz) nach der Isomerisierung mittels Methode 3). Hinterlegt sind aus Demonstrationsgründen die isomeren-reinen Monomere (rot **CDT(*cis*)** und blau **CDT(*trans*)**). Aus diesen Ergebnissen lässt sich sagen, dass die Isomerisierung der *cis*-Verbindung zu einem sehr großen Teil in Richtung der *trans*-Isomere verläuft, jedoch nicht quantitativ ist. Das ist in Übereinstimmung mit der Literatur²⁴.

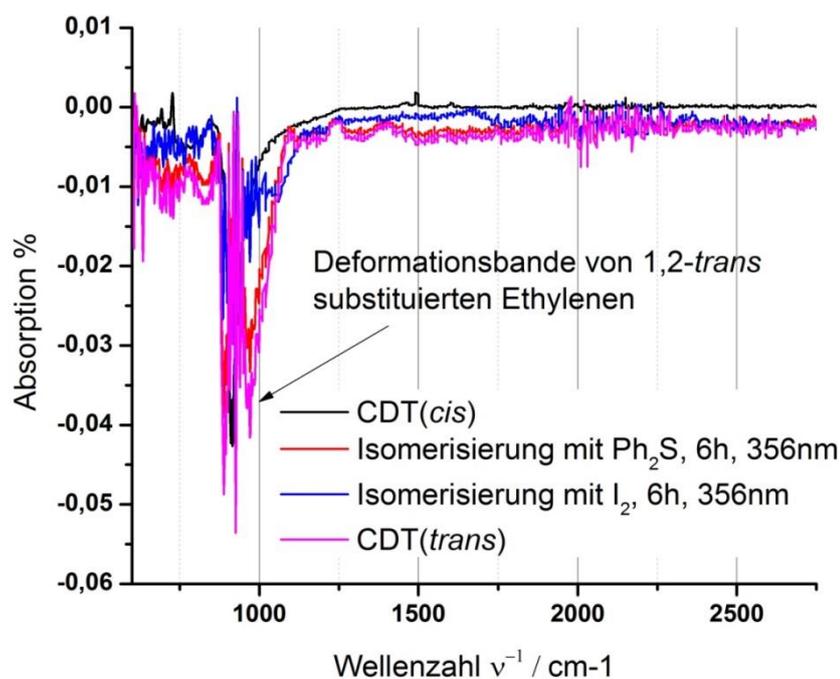


Figure 4-12: FT-IR-Spektren der Verbindungen **CDT(*cis*)** (schwarz), **CDT(*cis*)** nach Isomerisierung mit Diphenylsulfid (rot) **CDT(*cis*)** nach Isomerisierung mit Iod (blau) und als Referenz **CDT(*trans*)** (lila). Auftragung der Wellenzahl gegen die Absorption.

Ein qualitativer Nachweis der *trans*-Isomere wurde mittels FT-IR-Spektroskopie durchgeführt²⁵⁻²⁷ aufgrund der Deformationsschwingungen bei ca. 970 cm^{-1} für *trans*-ständige Doppelbindungen. Abbildung 4-12 zeigt die gemessenen Spektren aus Lösung.

Klar ersichtlich war die stark ausgeprägte Bande bei $<1000\text{ cm}^{-1}$ im Falle der *trans*-Monomers und der isomerisierten Verbindungen nach Methode i) und iii). Diese Ergebnisse zeigten, dass Methode iii) sehr gut geeignet ist für das **CDT(cis)**-System. Im Folgenden wurde die Methode auf die Polymere in Lösung und dünnen Filmen auf **P6** angewendet.

4.4.2 Isomerisierungsstudien an **P6**

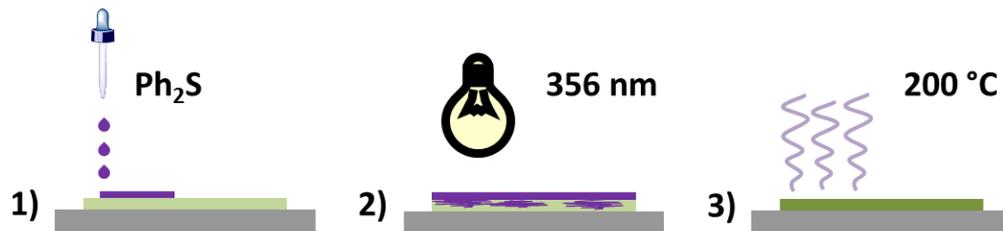


Abbildung 4-13: Isomerisierung im Film. Die Filme wurden mittels Auftropf-Verfahren aus einer 2 mg/mL Lösung der Polymere in DCB fabriziert.

Die *cis-trans*-Isomerisierung wurde in dünnen Filmen und in Lösung untersucht. In Abbildung 4-13 ist eine schematische Illustration der filmbasierten Isomerisierung zu sehen. Dazu war es nötig, einen **P6**-Film, welcher mittels Auftropf-Verfahren fabriziert wurde, langsam mit reinem Diphenylsulfid zu betropfen, bis der Film mit einer dünnen Schicht des Reagenzes bedeckt war (1. Schritt). Im Anschluss wurde der Film in einem UV-Reaktor mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 12 Stunden bestrahlt. Dabei fand die Isomerisierung statt, und das Reagenz baute sich in einem radikalischen Mechanismus zu seinen Degradationsprodukten ab (2. Schritt). Durch Anregung des Films bei 200 °C für 30 Minuten konnten diese Nebenprodukte durch Abdampfen entfernt werden (3. Schritt). Die Filme wurden jeweils vor und nach der Prozedur vermessen, um eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die Filme zu gewährleisten. In Lösung gestaltete sich die *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindungen in den Seitenketten von **P6** in ähnlicher Weise. Eine 2 mg/mL Lösung von **P6** in *o*-Dichlorbenzol wurde mit 2 Äquivalenten Diphenylsulfid pro Doppelbindung (Berechnung mittels M_n des **P6**) versetzt. Anschließend wurde die Lösung in einem kontinuierlichen Argonstrom entgast, um Sauerstoffausschluss zu gewährleisten. Die Lösung wurde in einem UV-Reaktor mit Licht der Wellenlänge ebenfalls für 12 Stunden bestrahlt. Dabei war es wichtig, ein Reaktionsgefäß zu wählen, dessen

Lichtdurchlässigkeit bei einem Wellenlängenbereich von 300 nm beginnt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Polymer aus Methanol gefällt und filtriert. Das erhaltene, in Lösung isomerisierte Polymer wurde anschließend in analoger Weise prozessiert und bei 200 °C angeregt.

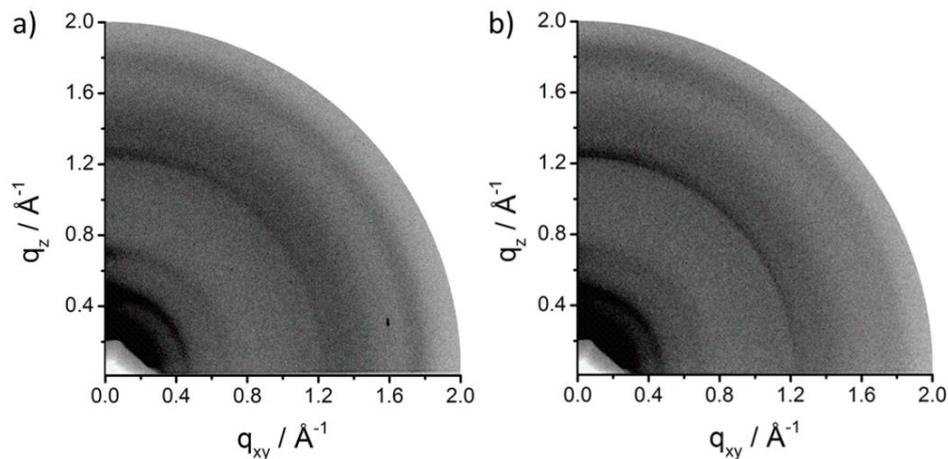


Abbildung 4-14: GIWAXS-Beugungsbilder der isomerisierten **P6** Polymere: Die Konfiguration der Doppelbindung wurde verändert in a) Lösung und b) dünnem Film.

Die GIWAXS-Ergebnisse der Filme von **P6**, welches im Film oder in Lösung mit Diphenylsulfid behandelt wurde, sind in Abbildung 4-17 dargestellt. Zunächst zeigten die beiden Beugungsbilder keinen signifikanten Unterschied in der Packung bezüglich ihrer π -Abstände oder Zwischenschichtabstände im Vergleich zum ursprünglichen **P6**. Ein möglicher Grund liegt darin, dass die *cis-trans*-Isomerisierung nicht vollständig verlief. Dies wurde anhand des Monomers in der HPLC-Analyse bewiesen, welche quantitativ ein Verhältnis von *cis:trans* von 23:77 bewies. Dies bedeutete, dass nahezu 25 % der Doppelbindungen in der ungünstigeren *cis*-Konfiguration blieben und sich damit die Abstände zwischen den Schichten sich nicht verringern konnten. Die Seitenketten können nicht vollständig ineinandergreifen, wie in **P7**, welches ausschließlich *trans*-konfigurierte Doppelbindung in den Seitenketten aufweist.

Nichtsdestotrotz konnte über die Halbwertsbreite (engl. full width half maximum, FWHM)²⁸ der Hauptreflexe der Zwischenschichten, welche in der meridionalen Ebene der Bilder zu sehen waren, ein aussagekräftiger Beweis zur Veränderung der Ordnung geführt werden. Die Reflexe verdeutlichen die Kohärenzlänge der Schichtstruktur, und die Auswertung der Daten beweist eine Veränderung der Ordnung in den Filmen. Die

Tabelle 4-2 zeigte die Auswertung der Halbwertsbreiten für die Polymere, welche über verschiedene Prozeduren isomerisiert wurden:

- i) unberührtes **P6**, welches nur *cis*-Isomere in den Seitenketten aufweist.
- ii) **P6**, welches mit Diphenylsulfid im Film behandelt wurde.
- iii) **P6**, welches mit Diphenylsulfid im Film behandelt wurde und mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt wurde.
- iv) **P6**, welches in Lösung mit Diphenylsulfid unter Lichteinstrahlung isomerisiert und anschließend zu einem dünnen Film verarbeitet wurde.

	i)	ii)	iii)	iv)
FWHM / 10^{-2} \AA^{-1}	1.60±0.02	1.49±0.02	1.48±0.02	1.36±0.02

Tabelle 4-2: Vergleich der Halbwertsbreiten der Zwischenschichtreflexionen in dünnen Filmen mit unterschiedlichen Isomerisierungsprozeduren der Doppelbindungen in den Substituenten.

Alle Filme wurden anschließend bei 200 °C angeregt, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Dabei wurde die höchste Halbwertsbreite für das Ausgangspolymer **P6** beobachtet (Prozedur i). Es wurde eine sukzessive Abnahme der Werte mit zunehmender Isomerisierung beobachtet. Diese schritt von reinem **P6** (i) zu dem im Film mit Diphenylsulfid behandelten **P6** (ii) zu dem im Film mit Diphenylsulfid versetzten und anschließend bei 365 nm bestrahlten **P6** (iii) hin zu dem in Lösung isomerisierten und anschließend verfilmten **P6** (iv). Daraus lässt sich eine zunehmende Verbesserung der Ordnung der Polymerfilme ablesen. Ebenso wurden XRD-Messungen der Filme durchgeführt, um den Effekt von Licht und Reagenz beziehungsweise der Kombination beider auf **P6** zu untersuchen. Die Ergebnisse wurden mit **P7** verglichen. Die vollständigen Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 4-15 zu finden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reflexe für **P7** zu kleineren Winkeln verschoben sind im Vergleich zu **P6**. Diese Tatsache erklärt auch die nicht-vorhandene Vergleichbarkeit der FWHM-Parameter bei den GIWAXS-Messungen. Die Reflexe von **P6** waren bei 3.2° (schwarz), im Falle von **P7** bei 2.6° (rot). Mit voranschreitender Isomerisierung im Film ist eine leichte Annäherung der Reflexe von **P6** hin zu **P6 – fsw** (**P6** nach Behandlung mit Diphenylsulfid und Lichteinstrahlung bei 365 nm) in Richtung **P7** zu erkennen. Dies

ist ein weiterführender Beweis der höheren Ordnung durch die Formangleichung der Seitenketten von *cis*- zu *trans*-Isomeren. Die Formation der *trans*-Isomere in den Seitenketten von **P6** konnte qualitativ mittels der FT-IR-Spektroskopie belegt werden (Abbildung 4-16). Die rote Linie im Spektrum beschreibt den **P6**-Film, welcher im dünnen Film isomerisiert wurde (**P6 – fsw**), die blaue Linie den lösungsisomerisierten **P6**-Film (**P6 – ssw**). Zum Vergleich sind die Spektren der reinen Polymere **P6** (schwarz) und **P7** (lila) gezeigt.

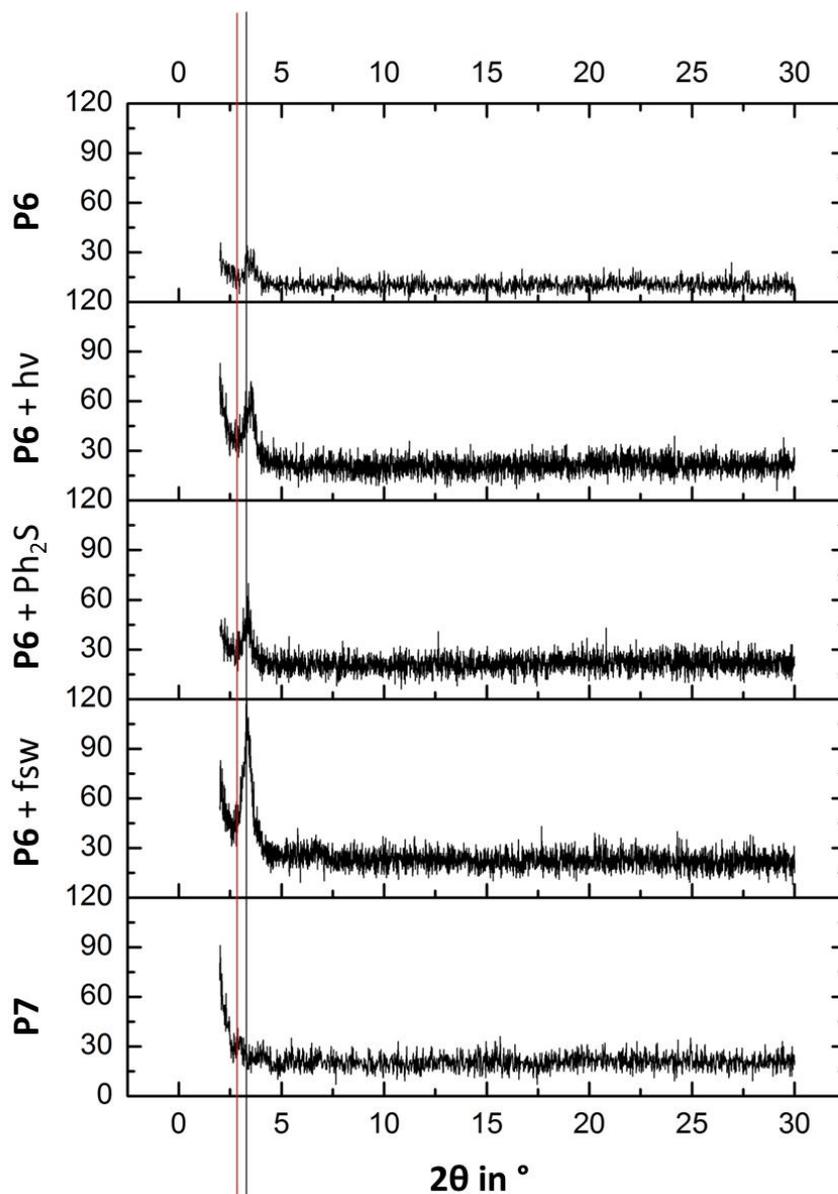


Abbildung 4-15: XRD der Filme. a) **P6**, b) **P6** nach Lichteinstrahlung, c) **P6** mit Diphenylsulfid, d) **P6** nach Kombination von Lichteinstrahlung und Reagenz und e) **P7**.

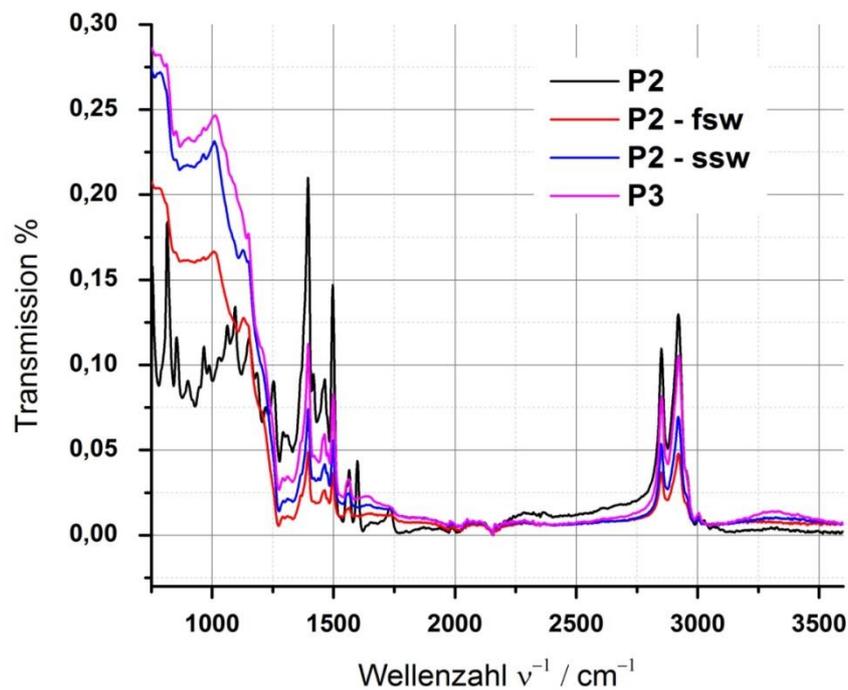


Abbildung 4-16: FT-IR-Spektren der Polymerfilme. Breite, starke Banden unterhalb 1000 cm^{-1} (Deformationsbanden) als Beweis der *trans*-Konfiguration der Doppelbindungen.

Der Ladungsträgertransport in den **P6** Polymeren, deren Doppelbindungen in den Seitenketten zu den *trans*-Isomeren modifiziert wurden, wurde in FETs untersucht. Die Bauteile waren basierend auf einem mit HMDS modifiziertem Substrat mit am Boden angebrachten Goldkontakten und „bottom-gate“-Konfiguration. Die Filme wurden analog zu den bereits beschriebenen Prozeduren gefertigt. Wie in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, lagen die Ladungsträgermobilitäten bei $0.61 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 1 \times 10^5$) für **P6** und $0.39 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 6 \times 10^5$) für **P7**. Die geringfügigen Unterschiede in den Werten wurden den Molekulargewichtsdifferenzen der untersuchten Polymere zugeschrieben. Dieser Fakt wurde bereits in Kapitel 3 beschrieben, da **CDT-BTZ**-Polymere eine sehr starke Abhängigkeit von Molekulargewicht und Leistung im Bauteil zeigten. Trotz der nicht-vorhandenen gravierenden Unterschiede der Ladungsträgermobilitäten der Polymere wurde bereits festgestellt, dass sich die Leistungskurven der Messungen zwischen **P6** und **P7** variieren. Es zeigte sich, dass der Sperrstrom und die Einschaltspannung für die Bauteile der Polymere deutlich unterschieden. Das führte zu einem höheren An/Aus-Verhältnis des Bauteils von **P7** von

6×10^5 , da weniger Ladungsfallen an den Korngrenzen auftraten. Es wurde daher vermutet, dass der Ladungstransport bei niedriger Spannung durch zusätzliche Fallen initiiert von diffusen Alkylketten in **P6** limitiert wurde²⁹⁻³³. Das stand in Übereinkunft mit dem niedrigeren Einschaltstrom von **P7** bei 2 V; dem gegenüber 6 V für **P6**. Im Folgenden sollte die Isomerisierung im Film Schritt für Schritt nachvollzogen werden, indem die einzelnen Komponenten der lichtunterstützten chemischen Behandlung an einem **P6** Film nacheinander angewendet wurden.

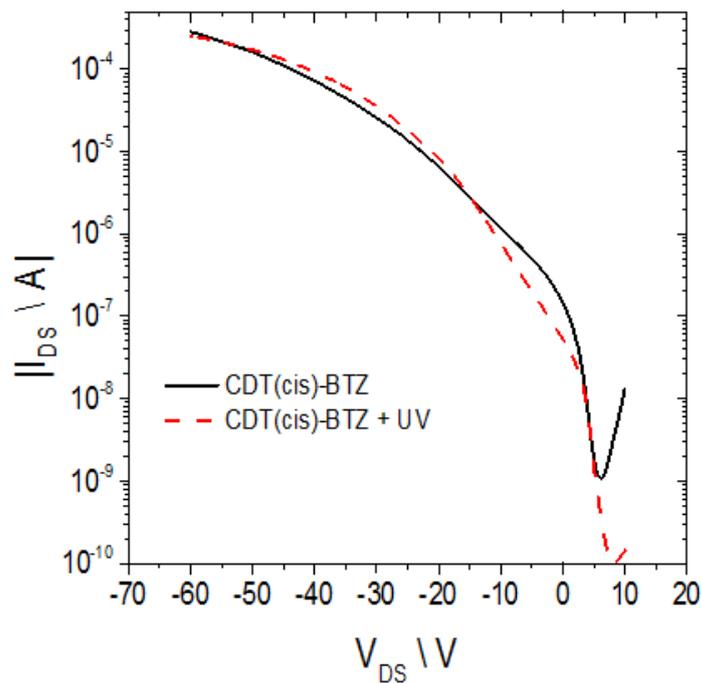


Abbildung 4-17: Transfercharakteristika von **P6** vor (schwarz) und nach Bestrahlung des dünnen Filmes mit Licht der Wellenlänge 365 nm (rot).

Der Einfluss der erhöhten Organisation in dünnen Filmen war klar erkennbar für die Polymere **P6**, welche in dünnen Filmen isomerisiert wurden. Dies konnte mittels der Auswertung der FWHM bereits bewiesen werden. In FETs zeigten die Polymere **P6**, deren Doppelbindungen zu den trans-Isomeren verändert wurden, bessere Werte für den Sperrstrom („off-current“) und die Einschaltspannung („turn-on voltage“). Abbildung 4-17 zeigt die Transferkurven eines **P6**, welches in einem Bauteil vor und nach Bestrahlung mit Licht bei 365 nm vermessen wurde. Interessanterweise wurde festgestellt, dass bei der Bestrahlung bereits der Sperrstrom deutlich abfällt und damit ein deutlich verbesserter Wert festgestellt werden konnte. Diese Veränderung der Bauteiloperation ließ darauf schließen, dass die Lichteinstrahlung bei 365 nm bereits

leichte Veränderungen beziehungsweise Verbesserungen der Polymerorganisation bewirkte. Folglich wurde ein höheres An/Aus-Verhältnis von $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 1 \times 10^6$ im Bauteil gemessen, welches auf höheren Transport zwischen den Polymerschichten schließen ließ.

In Abbildung 4-18 sind die Ergebnisse der Messungen eines gleichen Bauteils von **P6** erkennbar, welches zunächst mit Diphenylsulfid behandelt wurde und anschließend mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt wurde. Die FWHM-Parameter der Filme zeigten bereits höhere Ordnung für die beiden Methoden ii und iii in GIWAXS-Studien. Verringerte Kohärenzlängen entlang der Periodizität der Zwischenschichten mit Werten der FWHM Parameter von $1.49 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ für den mit Diphenylsulfid behandelten Film (ii) und $1.49 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ für den anschließend bestrahlten Film (iii) zeigten bereits eine Überlegenheit gegenüber reinem **P6**. Jedoch war die Differenz zwischen den beiden Filmen ii und iii nur verschwindend gering, was daran liegen kann, dass schon geringe Lichteinstrahlung zur Radikalausbildung von Diphenylsulfid führte. Die Transferkurven von reinem **P6** und **P6** nach Methode ii unterschieden sich nur geringfügig und legten denselben Wert für den Sperrstrom dar.

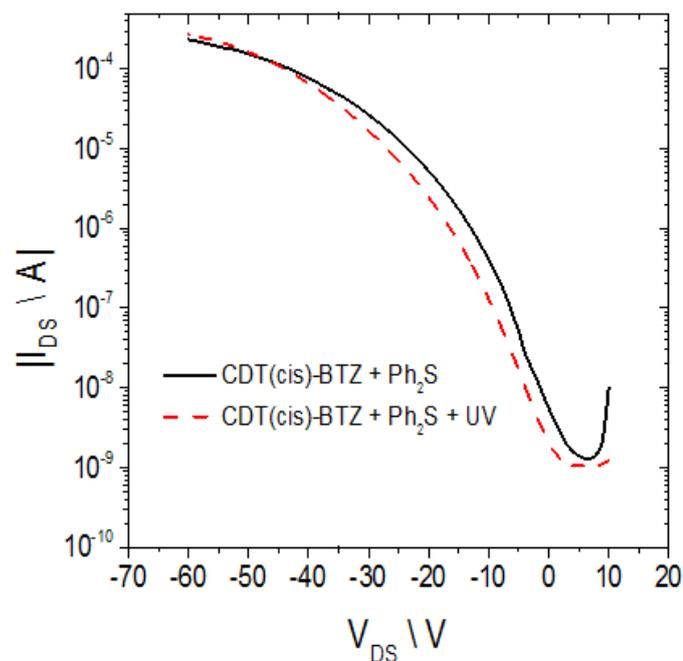


Abbildung 4-18: Transfercharakteristika von **P6** nach Behandlung mit Diphenylsulfid (schwarz) und anschließender Bestrahlung des dünnen Filmes mit Licht der Wellenlänge 365 nm (rot).

Der hohe Siedepunkt von Diphenylsulfid kann ein Grund dafür sein, dass eventuell verbliebene Anteile des Reagenzes die Form der Kurve minimal veränderten. Jedoch ließ sich aus den Werten des Sperrstroms und der Einschaltspannung keine signifikante Änderung feststellen, welche die erhöhte Organisation des Films ii bestätigten hätten können.

Lichtanregung des mit Diphenylsulfid behandelten Films (iii) induzierte Änderungen zu der *trans*-Konfiguration der Doppelbindungen in den Seitenketten von **P6**, was zu engerer Packung und verringerten Kohärenzlängen in den kristallinen Domänen führte. FWHM-Parameter unterstützen die Aussage, dass höhere Ordnung und eine höhere Einheitlichkeit in den Zwischenschichten der Packung in dem Polymer nach Methode iii das Einfangen von Ladungsträgern (engl. trapping) an den Zwischenschichtgrenzen verminderte. Aus diesem Effekt resultierte sowohl ein niedrigerer Sperrstrom, mit welchem sowohl ein besseres An/Aus-Verhältnis von $I_{on}/I_{off} = 3 \times 10^5$ als auch ein verbesserter, niedriger Wert des Einschaltstroms einhergeht. Interessanterweise konnte nur die vollständige Behandlung mit Diphenylsulfid und Lichteinstrahlung bei 365 nm den Einschaltstrom vermindern und in vergleichbare Regionen von **P7** bewegen. Damit ist das Konzept der Isomerisierung der Doppelbindungen in den Seitenketten von **P6** in dünnen Filmen nachvollzogen worden.

4.4.3 Löslichkeitsstudien vor und nach der Isomerisierung

Bereits während der Polymerisation zu den Polymeren **P6** und **P7** war ersichtlich, dass sich die Löslichkeit der resultierenden Polymere stark unterscheidet. Dies wurde an der Tatsache erkannt, dass das **P7** bereits nach sehr kurzer Reaktionszeit von 5 Stunden vollständig ausgefallen war. Das *cis*-Pendant **P6** war erst nach einem Tag aus der Reaktionslösung ausgefallen. Daher wurde mittels UV/Vis Spektroskopie und mit Hilfe der Lambert-Beer'schen Gleichung eine Löslichkeitsstudie in THF durchgeführt, um diese Differenzen zu quantifizieren. Diese Gleichung ist grundlegend bekannt als,

$$A = \epsilon c d \quad (\text{Gleichung 4-1})$$

wobei A die Absorption, ϵ der Extinktionskoeffizient, c die Konzentration der Probenlösung und d die Dicke der Probe sind. Durch die Messung einer Reihe von definierten Konzentrationen des jeweiligen Polymers in THF konnte die Absorption

gegen die Konzentration linear aufgetragen werden. Anschließend wurde eine übersättigte Lösung des jeweiligen Polymeres angefertigt und deren Absorption nach zweimaliger Verdünnung gemessen³⁴. Durch die Geradensteigung der beschriebenen Kalibration konnte jeweils die maximale Löslichkeit der Polymere in THF bestimmt werden. Diese lag bei 1.18 mg mL^{-1} für **P6** und 0.51 mg mL^{-1} für **P7**. Die Löslichkeit für **P7** mit *trans*-Isomeren der Doppelbindungen in den Seitenketten wurde damit sehr stark erniedrigt. Daher konnten auch keine höhermolekularen Polymere bei der Reaktion gewonnen werden. Die Aggregation der Polymere **P7** ist auch in Lösung zu stark, da die Seitenketten optimal ineinandergreifen können. Dies konnte durch GIWAXS-Messungen durch eine sehr enge zwischenlamellare Packung bestätigt werden (Kapitel 4.4.2)

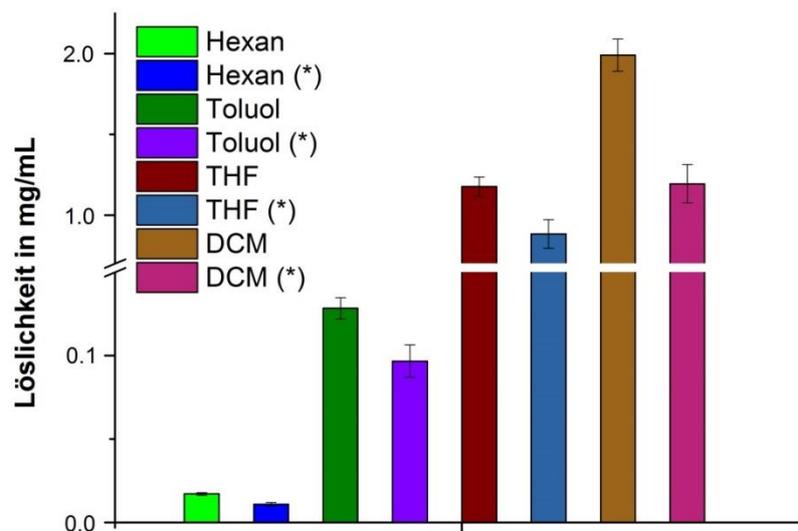


Abbildung 4-19: Quantitative Bestimmung der Löslichkeit nach Kalibration. In Hexan, Toluol, THF und DCM ist die Löslichkeit von **P6** vor und nach (*) der Isomerisierung der Doppelbindungen in den Seitenketten demonstriert.

Auch die Isomerisierung der Doppelbindungen in den Seitenketten von **P6** wurde quantitativ anhand der Löslichkeit nachvollzogen, indem in den Lösungsmitteln Hexan, Toluol und DCM zusätzlich zu THF Eichgeraden angefertigt wurden. Kalibrationen mittels Absorptionsmessungen an Lösungen definierter Konzentrationen in diesen Lösungsmitteln von **P6** und die anschließende Berechnung der Löslichkeit des Polymeres

in einer gesättigten Lösung konnten in beschriebener Weise stattfinden. Anschließend wurde eine große Menge **P6** in *o*-Dichlorbenzol mit Diphenylsulfid und Lichteinstrahlung isomerisiert, in Methanol ausgefällt und filtriert. Erneut wurden gesättigte Lösungen der resultierenden, in den Seitenketten veränderten Polymere gemessen und mit den Ausgangswerten des reinen, unveränderten **P6** verglichen. Abbildung 4-19 zeigt ein Säulendiagramm der experimentell bestimmten Daten. Die Auswertung ergab eine hohe Differenz der Werte vor und nach der Isomerisierung der Doppelbindungen in den Seitenketten von **P6**. In Hexan betrug die Löslichkeit vorher $1.7 \times 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1}$ und danach $1.1 \times 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1}$, was einer Verminderung um 35 % entspricht. In Toluol waren die Unterschiede etwas geringer bei 25 % mit gemessenen Werten von $1.3 \times 10^{-1} \text{ mg mL}^{-1}$ vorher und danach $9.7 \times 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1}$. In THF war eine Löslichkeitsverminderung um 27 % errechnet worden, da vorher 1.2 mg mL^{-1} und danach $8.8 \times 10^{-1} \text{ mg mL}^{-1}$ des Polymers gelöst waren. Die signifikantesten Unterschied lieferte die Messung in DCM, im welchem sich zuvor 2.0 mg mL^{-1} und danach 1.2 mg mL^{-1} lösten. Dies entspricht einer Veränderung um 40 %. Der Fehler der Messungen wurde bewusst hoch gewählt mit 10 %, da restliche Mengen an Diphenylsulfid, welche bei der Isomerisierung möglicherweise verblieben sind, die Messergebnisse leicht verfälschen könnten. Nichtsdestotrotz sind die Werte aussagekräftig und bestätigten die Erwartungen. Die Daten konnten in der Weise interpretiert werden, dass das bessere Ineinandergreifen der Seitenketten durch die Formangleichung durch *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindungen eine dichtere Annäherung der Polymerrückgräte erlaubte und somit ein höheres Maß an Aggregation in Lösung. Dies steht in Übereinkunft mit den in GIWAXS und FETs gefundenen Ergebnissen.

4.5 Zusammenfassung

Die erste Synthese von D-A-Polymeren, welche stereoisomere Alkenylsubstituenten beinhalten, wurde bewerkstelligt. Es konnten zwei Polymere erhalten werden, **P6** und **P7**. Die Formunterschiede zwischen den Substituenten aufgrund der *cis*-beziehungsweise *trans*-ständigen Doppelbindung bewirkten eine klare Ungleichheit der Polymere **P6** und **P7** in Bezug auf das Ineinandergreifen dieser löslichkeitsfördernden Gruppen in den lamellaren Zwischenschichten. Die Zickzack-Form in den *trans*-Alkenen forcierte dieses Ineinandergreifen der Substituenten in der lamellaren Ebene, während

die gekrümmte Form der Substituenten mit Doppelbindung in *cis*-Stellung in diesem Zusammenhang hinderlich und deshalb ungünstig für die Organisation des Polymers **P6** war. Daher organisierte sich das Polymer **P7** in höher geordneten Strukturen als **P6**. Eine Zwischenschichtdistanz von 2.48 nm wurde gefunden für **P7**; der Abstand für **P6** war 2.66 nm. Der zwischenlamellare Abstand war für **P7** kleiner als für das beschriebene **P1** (2.55 nm) mit linearen, gesättigten Hexadecylketten und demonstrieren eine extrem dichte Packung für **P7**. Dies unterstrich den besonderen Einfluss der Zickzack-Form der *trans*-Seitenketten. Leider wurde bei **P7** eine erwartete, verminderte Löslichkeit festgestellt; eine Tatsache, welche die Wichtigkeit der Isomerisierung der *cis*-Doppelbindungen in den Seitenketten von **P6** zu den *trans*-Isomeren unterstrich. Diese Konfigurationsänderung in den Alkenylsubstituenten führte zu einer Formangleichung an die Seitenketten in **P7** und wurde vorteilig für die Ordnung der Polymerschichten gefunden. Die Werte der FWHM-Parameter in GIWAXS-Messungen bestätigten eine höhere Ordnung der isomerisierten **P6** Polymere (Feststoff, Lösung). **P6**, **P7** und die isomerisierten **P6** Polymere zeigten niedrigere Sperrströme in FETs für die beiden letztgenannten und daher auch ein besseres An/Aus-Verhalten. Durch Isomerisierung von **P6** im Film konnte mittels Diphenylsulfid und Lichtanregung ebenso der Einschaltstrom in Regionen von **P7** verändert werden. Dieser lag bei **P7** bei 2V; bei **P6** hingegen bei 6V. All diese Phänomene konnten durch die höhere Ordnung und die kleineren Zwischenschichtabstände für die Polymere mit *trans*-konfigurierten Seitenketten erklärt werden, welche den Ladungseinfang an den mittleren Grenzflächen zwischen den Schichten reduzierten. Nichtsdestotrotz konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ladungsträgermobilitäten festgestellt werden ($0.3 - 0.6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Löslichkeitsunterschiede bis 40 %, welche durch die Formangleichung während der Isomerisierung der *cis*-Substituenten in **P6** zu den *trans*-Isomeren auftraten, wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie nachvollzogen. Es wurde geschlussfolgert, dass das bessere Ineinandergreifen der Seitenketten durch die Formangleichung eine dichtere Annäherung der Polymerrückgrate erlaubte und erhöhte Aggregation in Lösung förderte.

Zusammenfassend wurde eine neue Methode in der Optimierung von der zwischenlamellaren Packung von dünnen Halbleiterfilmen gefunden und angewandt, welche eine neue Perspektive in der Halbleitertechnologie beschreibt. Durch

chemische Behandlung konnten Filme, welche aus dem sehr gut löslichen **P6** fabriziert wurden, modifiziert und in der Anwendung verbessert werden.

Dieses Konzept kann in naher Zukunft auch in anderen Zielgebieten der organischen Elektronik Anwendung finden. Eine Studie des „self-assemblies“ diskotischer Nanographenausschnitte wie Alkyl-substituierte Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen (HBC)³⁵ in Abhängigkeit von der Konfiguration der Alkenylseitenketten wäre beispielsweise hilfreich, um eine direkte Kontrolle über Aggregation und Phasenausbildung solcher Materialien zu erhalten³⁶.

4.6 Azobenzolseitenketten als reversible Schalter in D-A-Polymeren

Im Zusammenhang mit Stimuli-induzierten Veränderungen von Form und makromolekularen Eigenschaften eines chemischen Materials war es unmöglich, Azobenzol als molekularen Schalter nicht zu berücksichtigen³⁷. Die Funktionsweise dieser Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung, welche durch aromatische Benzolringe stabilisiert wird, ist wie folgt beschrieben: Es handelt sich dabei um eine reversible *trans-cis*-Isomerisierung, welche durch Anregung mit Licht einer Wellenlänge von ca. 320 nm erfolgt³⁸. Diese Photoisomerisierung verläuft im Pikosekundenbereich von 10^{-12} s und die entstehenden *cis*-Isomere sind meist, je nach Substitutionsmuster³⁹ an den Benzolringen, sehr langlebig (ca. 1 – 2 Stunden)⁴⁰. Eine schematische Illustration des Übergangs der beiden Isomeren ist in Abbildung 4-20 gezeigt. Sehr gut erkennbar sind die Veränderung des Dipolmoments und der räumliche Form⁴¹. Im sichtbaren Bereich des UV/Vis-Spektrum sind die $\pi\text{-}\pi^*$ -(S_2) und $n\text{-}\pi^*$ -(S_1) Übergänge verdeutlicht⁴². Der letztgenannte Übergang findet aufgrund der nichtbindenden Elektronen der Stickstoffatome statt⁴³ und erklärt die Unterschiede zu den Kohlenstoffanaloga wie Stilben⁴⁴ in der Isomerisierung⁴⁵. Azobenzol geht durch eine Anregung aus dem Grundzustand S_0 in die S_1 - und S_2 -Zustände eine *trans-cis*-Isomerisierung ein⁴⁶, während bei Anregung der S_1 - und S_2 -Zustände die gegenläufige *cis-trans*-Isomerisierung stattfindet⁴⁷. Der genaue Mechanismus der Isomerisierung ist noch nicht genau geklärt. Die bisherigen Ergebnisse auf diesem Forschungsgebiet schlagen eine Inversion einer der beiden Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen⁴⁸ oder eine Rotation um die Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung vor⁴⁹. Letzterer geht ein Bindungsbruch der Doppelbindung

voraus. Der elektronische $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang führt dabei zur Inversion⁵⁰ des Stickstoffatoms⁵¹. Andererseits könnte die Isomerisierung auch durch eine Anregung in den S_2 -Zustand erfolgen, welcher den Rotationsmechanismus wahrscheinlicher machen würde⁵². Dieser Mechanismus ist dem des Stilbens sehr ähnlich.

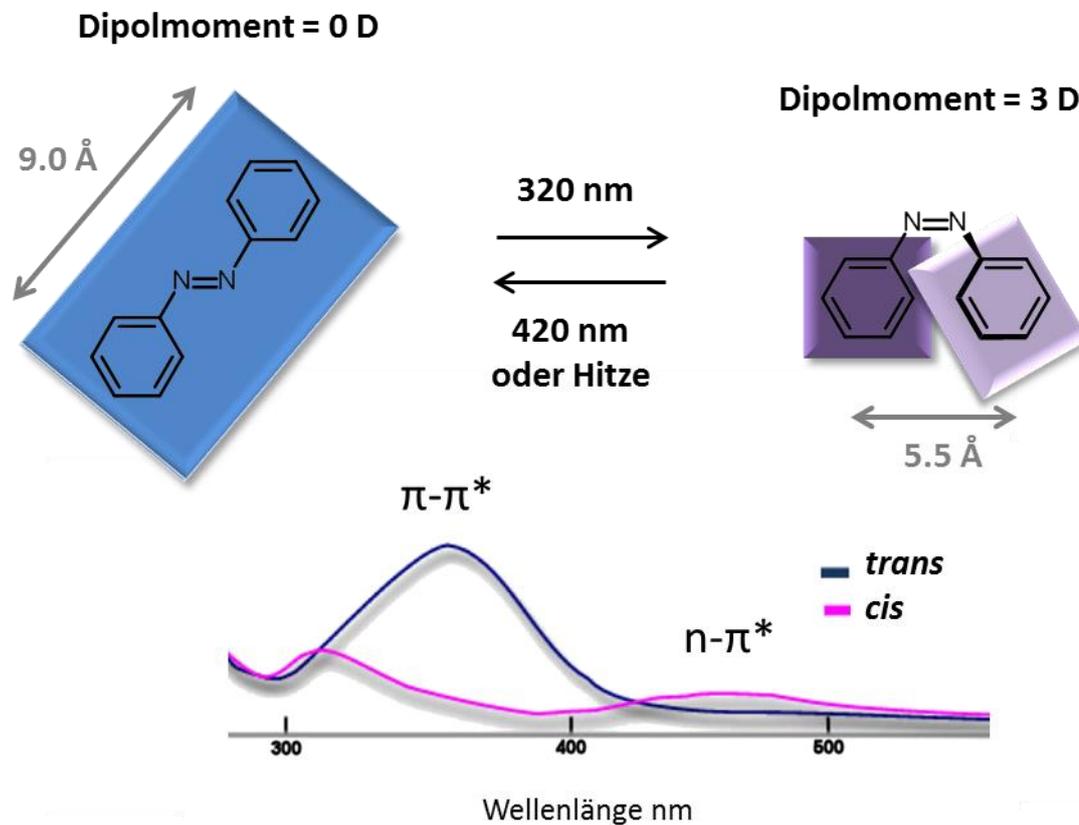


Abbildung 4-20: Photoisomerisierung von Azobenzol. Unterschiede zwischen *trans*- (links) und *cis*-Isomer (rechts) anhand des Dipolmoments, der räumlichen Form und der elektronischen Übergänge im optischen Bereich (UV/Vis Spektrum).

Das Konzept dieser Arbeit lässt sich sehr leicht an das vorangegangene Thema angliedern. Durch die Formveränderung via Isomerisierung sollten Unterschiede der Packung und der Aggregation der beiden Isomeren in den Seitenketten von Donor-Akzeptor-Polymeren herausgearbeitet werden. Der Unterschied zu vorangegangenen Studien an Alkenylsubstituenten war, dass hier die Isomerisierung von *trans* nach *cis* erfolgt⁵³. Ebenso ist die Licht-induzierte Isomerisierung für Azobenzol reversibel⁵⁴, sodass die Synthese nur eines Monomerbaustein erforderlich war. Ebenso war erwartet, dass die Verdrillung der *cis*-Azobenzolseitenketten eine räumliche Krümmung

aufweist und daher das Polymer mit *cis*-Seitenketten schlechter organisiert ist⁵⁵. Im Vergleich dazu sollte die *trans*-Verbindung wiederum durch eine Zickzack-Struktur die Ordnung in der lamellaren Ebene stark erhöhen. Eine Lichtanregung vor der Verfilmung des Polymers zur besseren Löslichkeit und die anschließende Rückisomerisierung bei der Anregung des Films waren das Ziel zur Fortführung des Grundkonzeptes der Seitenkettenbeeinflussung von Materialien für die organische Elektronik.

4.6.1 Synthese

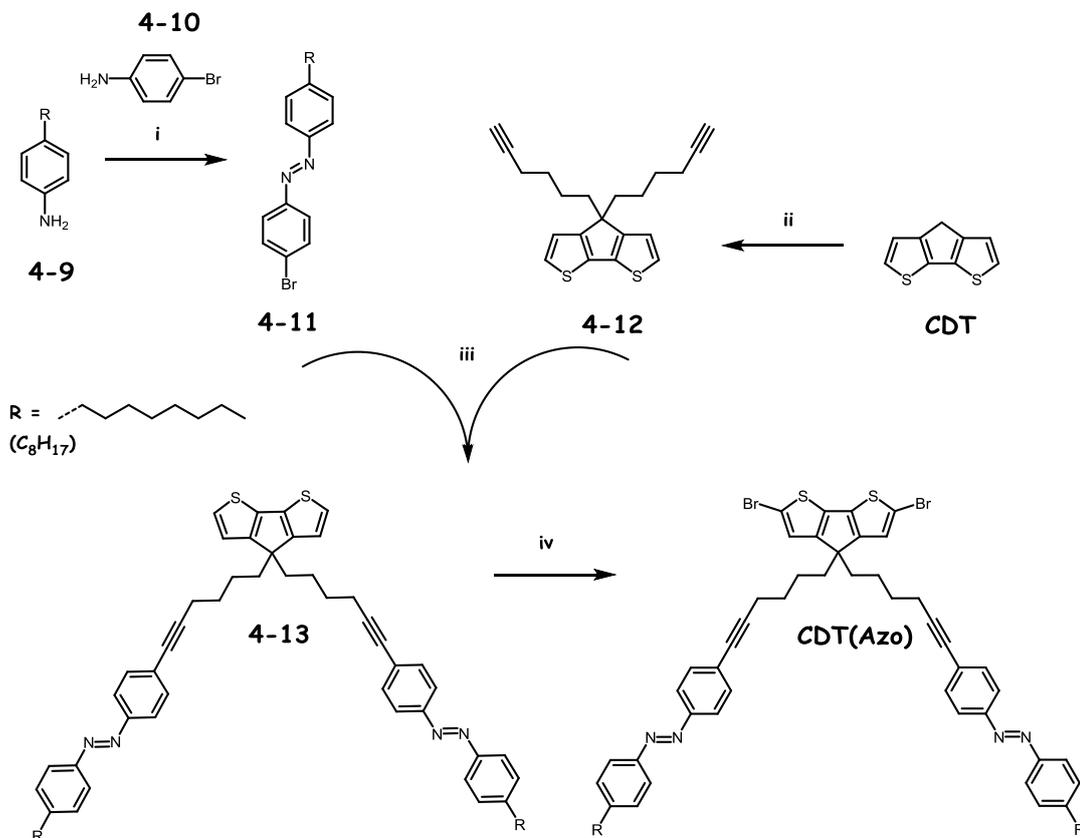


Abbildung 4-21: Syntheschema der Azoverbindung **CDT(Azo)**; Bedingungen: i) K₂S₂O₈, Ethylacetat, 5h, rt, dann **6-10**, 5 h, rt, **90 %** ii) 1-Chlorhex-5-in, KOH, DMF, 50°C, 12 h, **77 %** iii) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, NEt₃, PPh₃, THF, 12 h, **56 %** iv) NBS, AcOH, Chloroform, 0°C, 7 h, **77 %**.

Das Syntheschema zu Poly(((1*E*,1'*E*)-2,2'-(((4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(hex-1-yn-6,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(1-(4-octylphenyl)diazen)-co-benzo [c][1,2,5]thiadiazol) (**CDT(Azo)**) ist in Abbildung 4-21 gezeigt. In einem konvergenten Weg wurden in einer jeweils einstufigen Route die Komponenten **4-11** und **4-12**

dargestellt. Im Falle von **4-11** wurde das 4-Octylanilin zu der entsprechenden Nitrosoanilinverbindung oxidiert und diese mit 4-Bromanilin umgesetzt. Die Darstellung von **6-12** hingegen verlief in bekannter Weise durch eine nucleophile Substitutionsreaktion von **CDT** mit 1-Chlorhex-5-in. Beide Einheiten wurden in einer SONOGASHIRA-Reaktion miteinander kovalent verbunden und das entstandene Produkt **4-13** mittels NBS an den 2-Positionen des CDT-Grundgerüsts bromiert. Die resultierende Zielverbindung **CDT(Azo)** wurde zunächst chromatographisch aufgereinigt und anschließend mittels r-GPC in Chloroform von restlichen Unreinheiten befreit. Die Gesamtausbeute betrug über die vier Schritte 30 %.

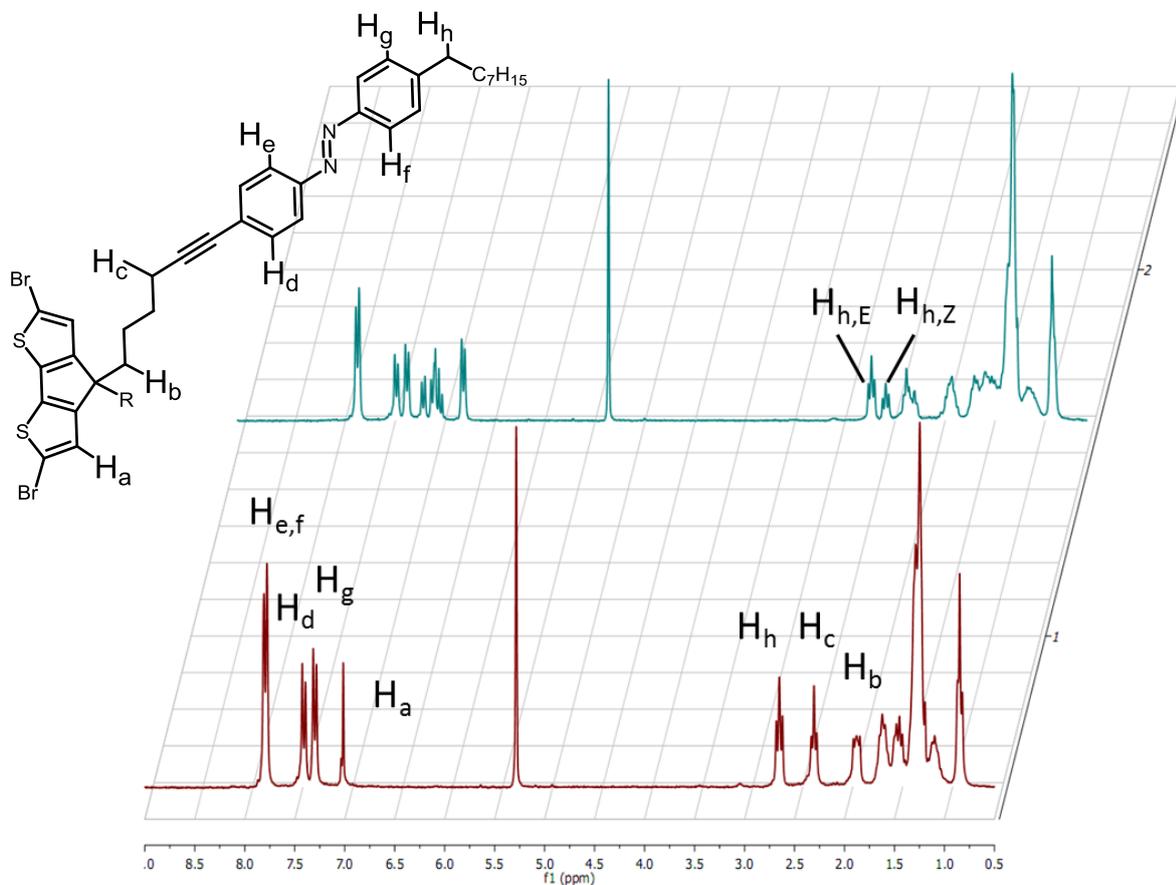


Abbildung 4-22: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **CDT(Azo)** in CD_2Cl_2 (250 MHz) vor (rot) und nach (grün) Lichteinstrahlung bei 365 nm. Aliphatische Protonen bei 2.7 ppm zur Berechnung der Isomerenverteilung von 1.67 (*trans*): 1 (*cis*).

Die Zielverbindung **CDT(Azo)** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, FD Massenspektrometrie, hochauflösender Elektrosprayionisation-Massenspektrometrie (ESI-HR) und Elementaranalyse charakterisiert und zeigten Übereinkunft mit der erwarteten Struktur. Das ^1H -NMR-Spektrum ist vor und nach der Bestrahlung mit Licht

bei 365 nm in Abbildung 4-22 gezeigt. Die Zuordnung der Signale lässt sich leicht treffen, da die Protonen des *cis*-Isomers im Vergleich zu der *trans*-Verbindung in das Hochfeld verschoben sind. Grund dafür ist der anisotrope Effekt der π -Wolke des aromatischen Rings. Durch Integration der Signal der jeweiligen Protonen H_n konnte eine Isomerenverteilung von *cis:trans* = 1: 1.7 gefunden werden. Somit wurden 36 % der Seitenketten isomerisiert. Dies entsprach den Erwartungen, da die Wahrscheinlichkeit für eine Seitenkette bei 60 % liegt. Pro Monomer sind zwei Azobenzolgruppen vorhanden.

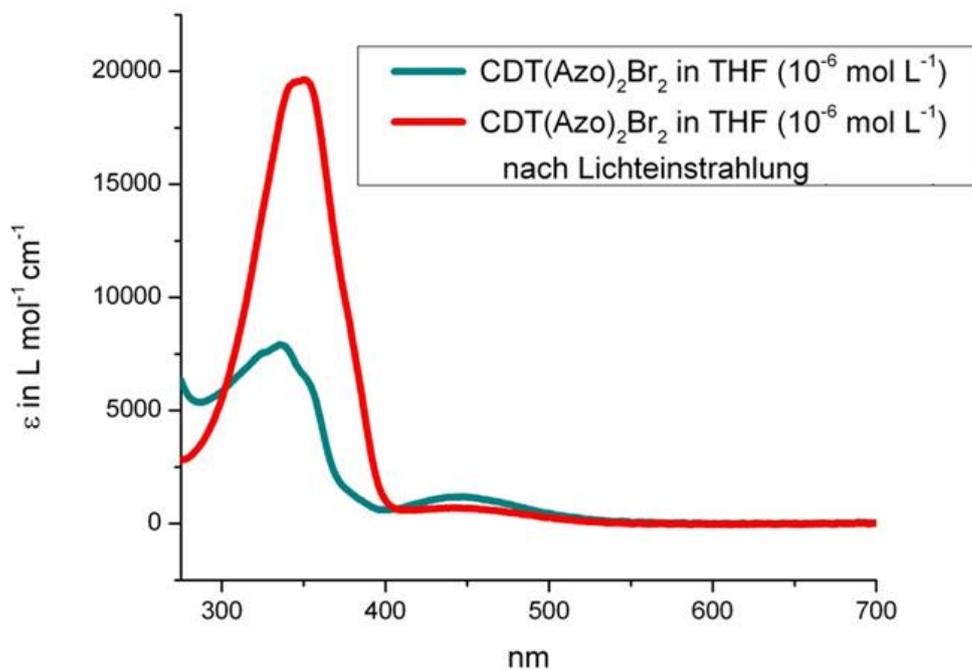


Abbildung 4-23: UV/Vis-Spektrum der Verbindung **CDT(Azo)** vor (rot) und nach (cyan) Lichteinstrahlung bei 365 nm in THF (10^{-6} M).

Das UV/Vis Spektrum der Monomereinheit **CDT(Azo)** ist vor und nach Bestrahlung in Abbildung 4-23 gezeigt. Es wurde eine Bestrahlzeit von 20 min gewählt. Zu erkennen ist der elektronische $n\text{-}\pi^*$ -Übergang (S_1) der *cis*-Verbindung bei 452 nm. Dieser Übergang ist für die *trans*-Isomere symmetrieverboten. Die S_2 -Übergänge der Isomere liegen bei 356 nm (*trans*) mit einer sehr hohen Extinktion von etwa $20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und bei 343 nm (*cis*) mit einer deutlich niedrigeren Extinktion von $8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diese Übergänge entsprachen in beiden Fällen dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang. Damit ließ sich die

Funktionsweise der Isomerisierung durch optische Methoden, welche auch im Polymer anwendbar sind, nachweisen.

(1*E*,1'*E*)-2,2'-(((2,6-dibromo-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl))bis(hex-1-yne-6,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(1-(4-octylphenyl) diazen) (**P8**) wurde durch eine Polymerisation unter SUZUKI-Bedingungen dargestellt. Die Reaktionsbedingungen wurden vorab an der Monomereinheit getestet, da die starke Basizität des Kaliumcarbonats eine Degradation der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung bewirken hätte können. Nach 3 Tagen konnte keinerlei Abbau des Monomers beobachtet werden. Damit konnte Umsetzung zu **P8** erfolgen. Das Schema der Reaktion ist in Abbildung 4-27 zu erkennen. Die verbliebenen, funktionellen Endgruppen wurden nach Beendigung der Polymerisationsdauer von 2 Tagen mittels Brombenzol und Phenylboronsäure abreagiert. Die Aufarbeitung wurde analog der vorweg beschriebenen Polymere vollzogen. Schon nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden war ein Ausfallen von **P8** in der Reaktionslösung zu erkennen; nach 4 Stunden war die verbliebene Reaktionslösung schon annähernd farblos und das Polymer komplett als Feststoff ausgefallen.

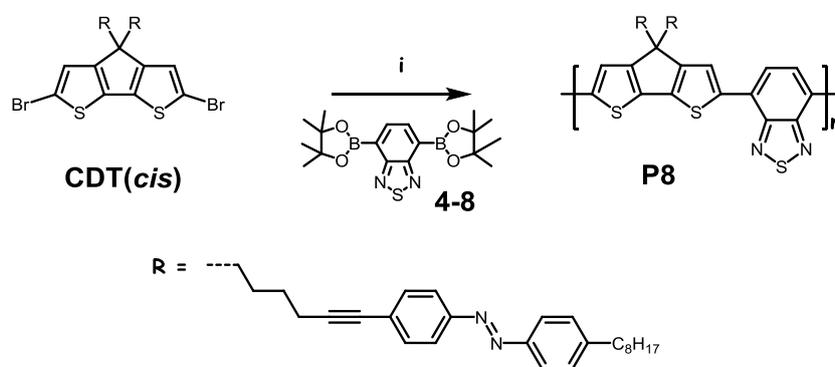


Abbildung 4-24: Darstellung von **P8**; Bedingungen: i) **6-8**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 24h, 100°C, **79%**.

Das frühe Ausfallen des Polymers aus der Reaktionslösung zeigte bereits, dass die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von **P8** begrenzt war. Nach der Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Essigester und Hexan, wobei nahezu keine Abtrennung von niedermolekularen Ketten eintrat, konnte **P8** nicht mehr in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst werden. Diese Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln versagte den Einsatz von ¹H-NMR-Spektroskopie als Charakterisierungsmethode, ebenso wie detaillierte Analyse

mittels GPC. Das Molekulargewicht musste somit mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie des Feststoffs geschehen. Das Spektrum dieser Untersuchung ist in Abbildung 4-25 zu erkennen. Diese Methode ist jedoch nur begrenzt aussagekräftig für Stoffe mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung, da MALDI-TOF-Massenspektrometrie bekannt dafür ist, nicht das wahre Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung anzuzeigen. Dies liegt daran, dass die Desorptionseffizienz stark von der Größe der Moleküle abhängt. Nichtsdestotrotz wurden Peaks bis zu ca. 9000 m/z detektiert, was 6 Wiederholungseinheiten von **CDT(Azo)-BTZ** entspricht. Da die Peaks stark verbreitert waren, konnte keine exakte Zuordnung über das Isotopenmuster erfolgen. DSC Messung zeigte an **P8** keinen signifikanten Phasenübergang im untersuchten Bereich von -50 – 250 °C. Die thermische Stabilität war bis 373 °C gegeben, da bei dieser Temperatur der erste Massenverlust in der TGA-Messung erkennbar war (Abbildung 4-26).

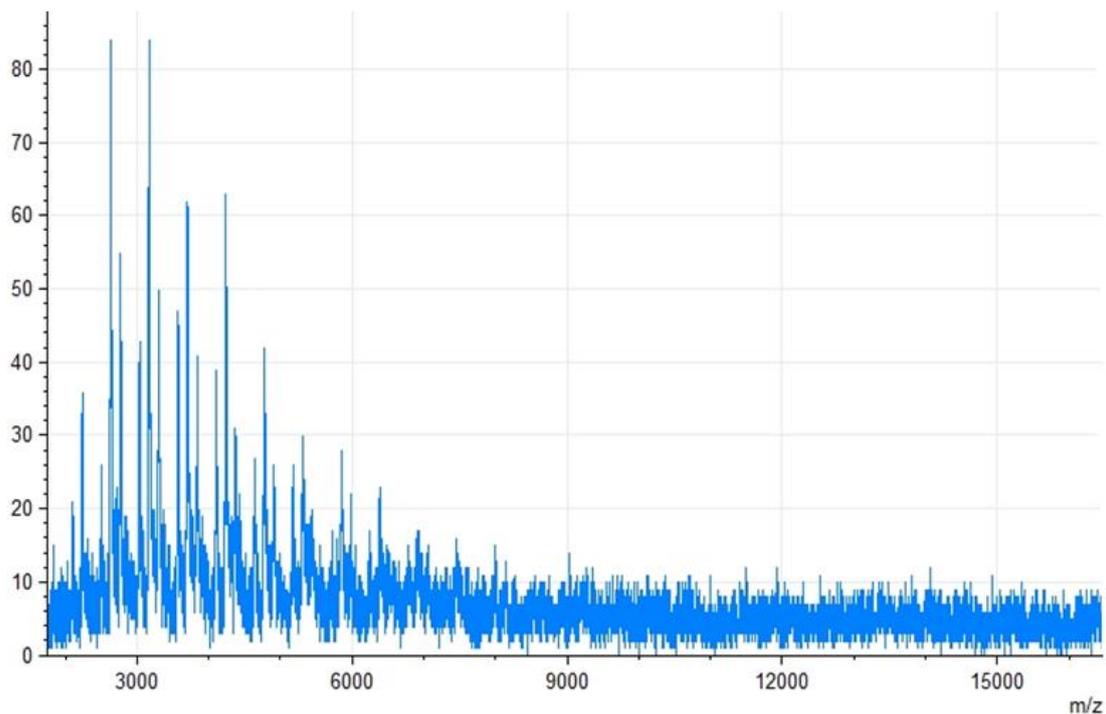


Abbildung 4-25: MALDI-TOF-Massenspektrum von **P8** (Dithranol, linearer Modus).

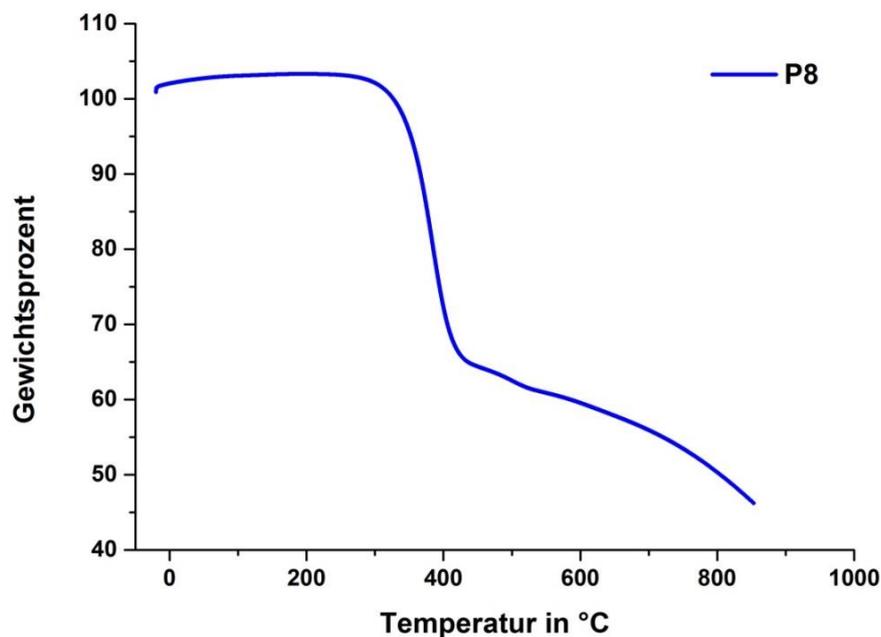


Abbildung 4-26: TGA von **P8** (Heizrate 10 °C/min).

4.6.2 2DWAXS-Studien und UV/Vis-Spektroskopie an **P8**

Die Unmöglichkeit einer filmprozessierten Anwendung aufgrund der stark begrenzten Löslichkeit von **P8** in organischen Lösungsmitteln limitierte die Charakterisierungsmethoden in großem Maße. Nichtsdestotrotz konnte durch Extrusion des Feststoffs eine 2DWAXS-Messung durchgeführt werden, welche wiederum in Abbildung 4-27 abgebildet ist. Die Ordnung des Polymers ist sehr gering, daher sind nur die Reflexe des amorphen Halos zu erkennen. Dieses Phänomen konnte durch den sterischen Anspruch der Seitenkette und das daraus resultierende sehr schlechte Ineinandergreifen erklärt werden. Die Bestrahlung mit Licht zeigte keine Veränderung der Messung, ebenso wenig wie die Veränderung der Temperatur. Damit konnte das Konzept nicht bewiesen werden. Somit verblieb die Untersuchung mittels optischer Methoden, welche bei großer Verdünnung durchgeführt werden konnte, da sich das Polymer **P8** nur in sehr geringem Maße in *o*-Dichlorbenzol löst. Eine Löslichkeit von 10^{-7} M wurde abgeschätzt, kann jedoch nicht exakt bestimmt werden. Das Polymer löste sich nicht vollständig in *o*-Dichlorbenzol. Es wurde vermutet, dass nur niedermolekulare Fraktionen von **P8** gelöst waren. Die Lösung wurde mittels UV/Vis-

Spektroskopie vor und nach Anregung mittels Licht bei 365 nm untersucht, und die Spektren sind in Abbildung 4-28 zu erkennen.

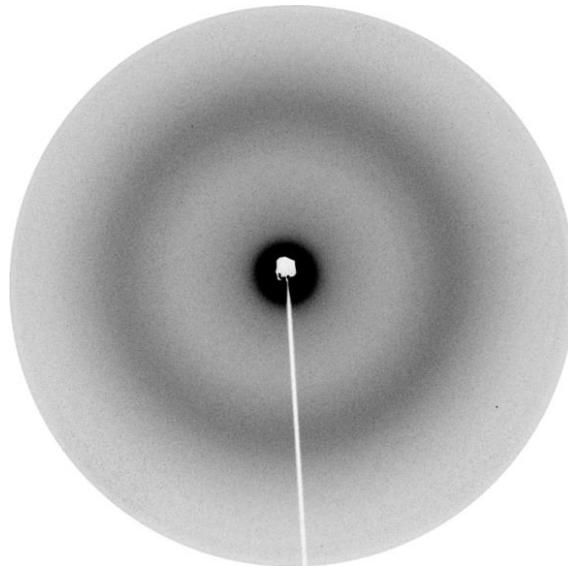


Abbildung 4-27: 2DWAXS-Untersuchung an **P8**. Minimale Reflexe in der Mitte deuten auf die intrakolumnaren Abstände hin, das amorphe Halo dient der Demonstration der Unordnung und die äußeren Reflexe zeigen schwach die π -Abstände. Zuordnung aufgrund der Schwäche der Signale nicht exakt durchführbar.

Die Absorptionsspektren von **P8** (blau) und **P8** nach Anregung mit Licht (violett) zeigten eine Ladungstransferbande des konjugierten Rückgrats bei 718 nm (blau) beziehungsweise 699 nm (violett). Zudem war die S_1 -Bande der *cis*-Isomere in den Seitenketten bei 435 nm zu erkennen. Die S_2 -Banden unterscheiden sich um 12 nm und lagen 356 nm (*trans*) und 344 nm (*cis-trans*). Auffällig war, dass die Ladungstransferbande des *trans*-Isomers im Vergleich zum *cis*-Isomer rotverschoben auftraten. Diese Tatsache wurde einem Polaritätsunterschied zwischen den Isomeren zugeschrieben, der das Polymerrückgrat beeinflusst. Da die polaritätsabhängige UV/Vis-Spektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln durch die stark limitierte Löslichkeit von **P8** nicht möglich war, konnte ein vollständiger Beweis dahingehend nicht geführt werden. Thermische Rückisomerisierung (*cis* zu *trans*) der durch Lichtinduktion generierten *cis*-Spezies verhinderte die temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie.

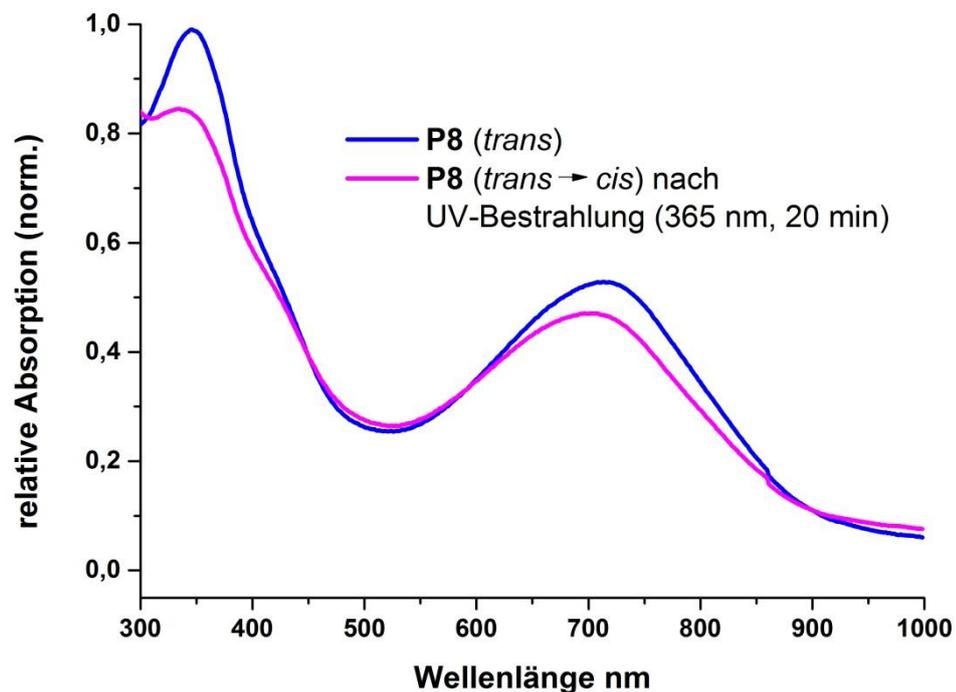


Abbildung 4-28: UV/Vis-Spektren von **P8** vor (*trans*) und nach (*cis*) Bestrahlung mittels Licht von einer Wellenlänge 365 nm.

4.6.3 Zusammenfassung

Dieses kurze Unterkapitel beleuchtete die Darstellung eines ersten D-A-Polymers, welches Azobenzol-funktionalisierte Seitenketten beinhaltet. Es konnte gezeigt werden, dass die konvergente Synthese zu der Verbindung **CDT(Azo)** funktionierte, jedoch versagte die limitierte Löslichkeit des resultierenden Polymers **P8** die vollständige Überprüfung des ausgedachten Konzeptes. Somit konnten nur die thermische Stabilität mittels TGA, die Ordnung beziehungsweise die Unordnung des Polymers mittels 2DWAXS und die Polaritätsunterschiede mittels UV/Vis-Spektroskopie herausgearbeitet werden. Es zeigte sich, dass die Konfiguration der Azobenzole in den Seitenketten einen Einfluss auf die Polarität des Polymerrückgrates hatte. Die bathochrome Verschiebung des *trans*-Isomers im Vergleich zum *cis*-Isomer erlaubte die Schlussfolgerung, dass sich die konjugierten Aromaten in **P8** im Falle einer *trans*-Konfiguration der Azobenzole in den Seitenketten in Lösung günstiger anlagern. Um das Konzept der Azobenzole in Seitenketten von Donor-Akzeptor-Polymeren auszuführen, wäre eine hypothetische Studie mit vermehrten, löslichkeitsfördernden Substituenten

an den Aromaten in den Seitenketten notwendig oder die Synthese eines statistischen Blockcopolymers mit einem weiteren CDT-Baustein, welcher ausschließlich lange Alkylketten trägt, nötig. In dieser Hinsicht war die Schlussfolgerung zu treffen, dass die Einführung der spezifischen Azobenzol-Seitenketten nur der Vervollständigung des Überthemas des Seitenketteneffektes unterzuordnen ist. Dies unterstützte die hohe Bedeutung des vorangegangenen Themas der *cis-trans*-Isomerisierung in Alkenylsubstituenten.

4.9 Literaturverzeichnis

- (1) Nielsen, C. B.; Sohn, E.-H.; Cho, D.-J.; Schroeder, B. C.; Smith, J.; Lee, M.; Anthopoulos, T. D.; Song, K.; McCulloch, I. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 1806.
- (2) DeLongchamp, D. M.; Kline, R. J.; Jung, Y.; Lin, E. K.; Fischer, D. A.; Gundlach, D. J.; Cotts, S. K.; Moad, A. J.; Richter, L. J.; Toney, M. F.; Heeney, M.; McCulloch, I. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5709.
- (3) Hsu, W. P.; Levon, K.; Ho, K. S.; Myerson, A. S.; Kwei, T. K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1318.
- (4) Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Ma, Z.; Hellström, S.; Zhuang, W.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2067.
- (5) Park, Y. D.; Kim, D. H.; Jang, Y.; Cho, J. H.; Hwang, M.; Lee, H. S.; Lim, J. A.; Cho, K. *Organic Electronics* **2006**, *7*, 514.
- (6) Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *134*, 2180.
- (7) Yang, C.; Orfino, F. P.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6510.
- (8) Weder, C.; Wrighton, M. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
- (9) Zong, K.; Deininger, J. J.; Reynolds, J. R. *Organic Letters* **2013**, *15*, 1032.
- (10) Bodkin, C.; Simpson, P. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1969**, 829b.
- (11) Garnier, F.; Horowitz, G.; Fichou, D.; Yassar, A. *Synthetic Metals* **1996**, *81*, 163.
- (12) Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Grenzer, J.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Asawapirom, U.; Janietz, S.; Scherf, U.; Lieberwirth, I.; Wegner, G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2162.

- (13) Loo, Y.-L.; Register, R. A.; Ryan, A. J.; Dee, G. T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8968.
- (14) O'Connor, B. T.; Reid, O. G.; Zhang, X.; Kline, R. J.; Richter, L. J.; Gundlach, D. J.; DeLongchamp, D. M.; Toney, M. F.; Kopidakis, N.; Rumbles, G. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 3422.
- (15) Pisula, W.; Tomović, Ž.; Simpson, C.; Kastler, M.; Pakula, T.; Müllen, K. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4296.
- (16) Sinha Ray, S.; Okamoto, M. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1539.
- (17) Tashiro, K.; Sasaki, S. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 451.
- (18) Duester, G. *European Journal of Biochemistry* **2000**, *267*, 4315.
- (19) Schoenlein, R.; Peteanu, L.; Mathies, R.; Shank, C. *Science* **1991**, *254*, 412.
- (20) Zimmerman, W. F. *Vision Research* **1974**, *14*, 795.
- (21) Wood, R.; Lee, T. *Journal of Chromatography A* **1983**, *254*, 237.
- (22) Weber, F. J.; Isken, S.; de Bont, J. A. M. *Microbiology* **1994**, *140*, 2013.
- (23) Moussebois, C.; Dale, J. *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1966**, 260.
- (24) Gunstone, F. D.; Ismail, I. A. *Chemistry and Physics of Lipids* **1967**, *1*, 264.
- (25) Yang, W. h.; Hulteen, J.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 4313.
- (26) de Kock, R. J.; Hol, P. A. H. M.; Bos, H. Z. *Anal. Chem.* **1964**, *205*, 371.
- (27) Ishida, K. *Journal of the Spectroscopical Society of Japan* **1961**, *9*, 197.
- (28) Balzar, D.; Audebrand, N.; Daymond, M. R.; Fitch, A.; Hewat, A.; Langford, J. I.; Le Bail, A.; Louër, D.; Masson, O.; McCowan, C. N.; Popa, N. C.; Stephens, P. W.; Toby, B. H. *Journal of Applied Crystallography* **2004**, *37*, 911.
- (29) George, G. M.; Jack, M. B.; Alex, C. M. In *Organic Field-Effect Transistors*; CRC Press: 2007, p 341.
- (30) Henning, S. In *Organic Field-Effect Transistors*; CRC Press: 2007, p 103.
- (31) Hoichang, Y. In *Organic Field-Effect Transistors*; CRC Press: 2007, p 371.
- (32) Hong, Z.; Michelle, L. S.; Mark, E. R.; Colin, R.; Abhijit Basu, M.; Stefan, C. B. M.; Zhenan, B.; Jason, L. In *Organic Field-Effect Transistors*; CRC Press: 2007, p 159.
- (33) Michael, G. K. In *Organic Field-Effect Transistors*; CRC Press: 2007, p 551.
- (34) Stangenberg, R.; Saeed, I.; Kuan, S. L.; Baumgarten, M.; Weil, T.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, *35*, 152.

- (35) Wu, J.; Fechtenkötter, A.; Gauss, J.; Watson, M. D.; Kastler, M.; Fechtenkötter, C.; Wagner, M.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11311.
- (36) Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 718.
- (37) Merino, E.; Ribagorda, M. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, *8*, 1071.
- (38) Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature* **2003**, *425*, 145.
- (39) Gegiou, D.; Muszkat, K. A.; Fischer, E. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 12.
- (40) Malkin, S.; Fischer, E. *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 2482.
- (41) Koshima, H.; Ojima, N.; Uchimoto, H. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6890.
- (42) Brown, E. V.; Granneman, G. R. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 621.
- (43) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 1809.
- (44) Nägele, T.; Hoche, R.; Zinth, W.; Wachtveitl, J. *Chemical Physics Letters* **1997**, *272*, 489.
- (45) Bortolus, P.; Monti, S. *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*, 648.
- (46) Rodier, J. M.; Myers, A. B. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 10791.
- (47) Sension, R. J.; Repinec, S. T.; Szarka, A. Z.; Hochstrasser, R. M. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 6291.
- (48) Asano, T.; Yano, T.; Okada, T. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 4900.
- (49) Chang, C.-W.; Lu, Y.-C.; Wang, T.-T.; Diau, E. W.-G. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10109.
- (50) Nishimura, N.; Tanaka, T.; Asano, M.; Sueishi, Y. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1986**, 1839.
- (51) Marcandalli, B.; Liddo, L. P.-D.; Di Fede, C.; Bellobono, I. R. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1984**, 589.
- (52) Shin, D. M.; Whitten, D. G. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5206.
- (53) Noble, A. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1856**, *98*, 253.
- (54) Natansohn, A.; Rochon, P. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 4139.

(55) Wei-Guang Diao, E. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 950.

5 D- π -A-Materialien für Farbstoffsolarzellen

Das Ziel war die Kombination von **CDT**¹ mit neuen Donor- und Akzeptorsystemen, welche jeweils eine eigene Struktureigenschaft beinhalten sollten. Die Donorverbindungen, die in Kooperation mit  und   dargestellt wurden, wurden vorab mittels Dichtfunktionaltheorie berechnet und sind in Abbildung 5-1 gezeigt. Der Indolocarbazoldonor sollte durch seine Eigenschaft als zweifach geschlossenes Triphenylamin eine erweiterte Konjugation aufweisen, wobei seine Grenzorbitalenergien mit einem HOMO = -5.57 eV und einem LUMO = -1.27 eV energetisch höher liegen im Vergleich zu unsubstituiertem Triphenylamin. Des Weiteren wurde das Problem der Aggregation umgangen, indem man Triangulen, welches durch drei Dimethylmethylenbrücken diese Aggregation verhindert, eingesetzt hat. Die Moleküle können durch den sterischen Anspruch nur in geringem Maße übereinander stapeln. Die Energiewerte sind dabei HOMO = -4.73 eV und das LUMO = -0.29 eV. Der dritte Donor besitzt eine dendritische Struktur und ist der stärkste Donor der hier gezeigten Verbindungen. Die **dendritische Struktur** weist mit einem berechneten HOMO-Level von -4.26 eV einen höherliegenden Energiewert für das Grenzorbital auf im Vergleich zu der literaturbekannten Donorstruktur **DialkoxyTPA** mit einem HOMO-Energiewert von -4.60 eV^{2,3}. Die Akzeptoren sind in Abbildung 5-2 gezeigt, wobei beachtet werden muss, dass zur vollständigen Konjugation und damit Berechnung von Energiewerten die Strukturen um eine Ethyleneinheit an Stelle der CH₂-Einheit erweitert wurden. Dies vervollständigt die π -Konjugation und simuliert den Akzeptor nach Einbau in die Systeme. Leicht zu erkennen ist, dass der Rhodanin-N-Essigsäure-Akzeptor⁴ ein niedrigeres LUMO mit -2.83 eV und damit einen stärkeren Elektronenzug besitzt⁵. Beide Akzeptoren werden in den „push-pull“-Systemen verwendet und miteinander verglichen. Literaturbekannte Systeme

verwenden zumeist den Cyanacrylatanker, da dieser synthetisch leicht zugänglich ist und gute Bindungsaffinität zu TiO_2 zeigte^{3,6-8}.

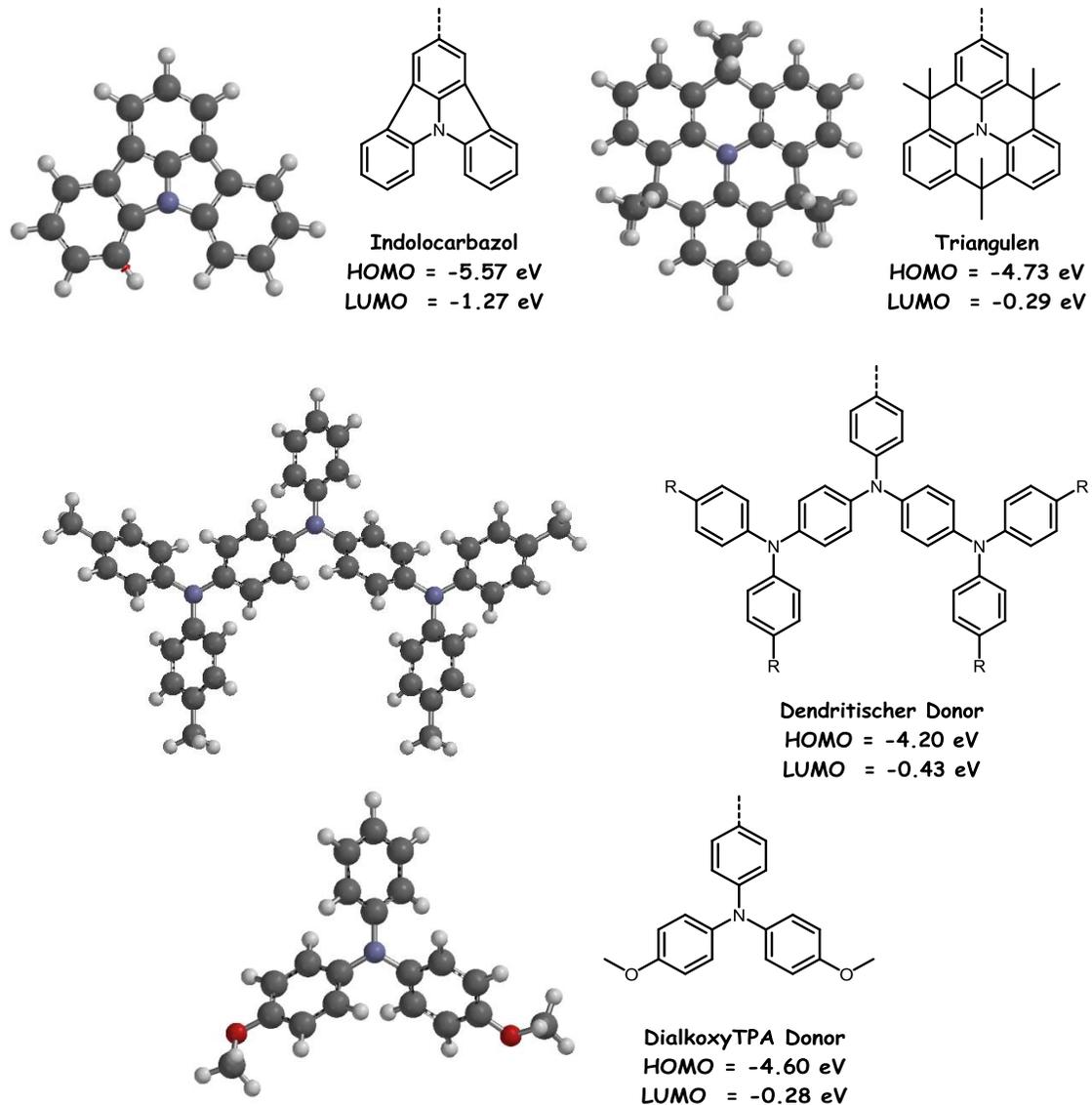


Abbildung 5-1: Berechnete Donorstrukturen – links: energieminierte Berechnung, rechts: Chemische Struktur inklusive Grenzorbitalenergien.

Die Verbindungen wurden in Feststoff als auch Flüssigsolarzellen in Kooperation mit [REDACTED], [REDACTED] bei [REDACTED] und [REDACTED] an der Universität [REDACTED] in Solarzellen gemessen. Zudem wurde in Kooperation mit [REDACTED] die photoinduzierte Absorption und die Photolumineszenzlebensdauer

untersucht, um Prozesse betreffend der Ladungsseparation und –rekombination in Solarzellen zu untersuchen.

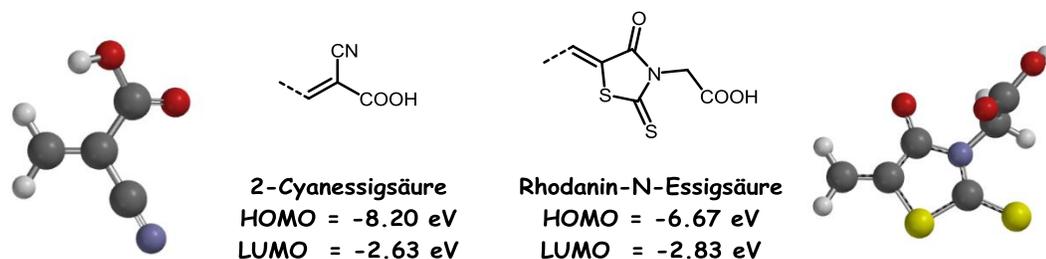


Abbildung 5-2: Akzeptorstrukturen: links – 2-Cyanessigsäure (berechnet, Chemische Struktur); rechts – Rhodanin-N-Essigsäure (Chemische Struktur, berechnet).

5.1 Farbstoffe mit Cyanacrylatankergruppe

Die Zielverbindungen 2-Cyano-3-(4,4-dibutyl-6-(indolo[3,2,1-*jk*]carbazol-2-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)acrylsäure (**5-1**), 2-Cyano-3-(4,4-dibutyl-6-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-8,12-dihydro-4*H*-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-*defg*]acridin-2-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)acrylsäure (**5-2**) und 3-(6-(4-(Bis(4-(bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)amino)phenyl)amino)phenyl)-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)-2-cyanoacrylsäure (**5-3**) wurden mittels DFT berechnet werden. Eine klare Separation der Lokalisierung von HOMO und LUMO an Donor bzw. Akzeptor war zu erkennen. Diese Trennung der Grenzorbitale nimmt in der Reihe **5-1** zu **5-2** zu **5-3** zu. Bei **5-1** ist das HOMO nahezu vollständig über das Molekül verteilt, während das LUMO eine Ausprägung am Akzeptor zeigt. Für **5-2** nimmt die Separation minimal zu, und die Grenzorbitale lassen sich Donor und Akzeptor zuordnen. Interessanterweise zeigt sich bei **5-3** eine nahezu vollständige Lokalisation des HOMOs am dendritischen Donor und des LUMOs an der Ankergruppe. Dies spricht für einen sehr ausgeprägten „push-pull“-Effekt. Daher werden hohe Extinktionskoeffizienten und eine rotverschobene Ladungstransferbande in der Absorption erwartet. Diese Ausprägung ist bei **5-3** am deutlichsten zu erwarten. Die berechneten Energielücken von 2.72 eV (**5-1**), 2.32 eV (**5-2**) und 2.07 eV (**5-3**) sprechen für eine Absorption 450 - 600 nm und decken

damit den Bereich des sichtbaren Lichtes ab, auf den in Farbstoffsolarzellen gezielt wird. In der Tabelle 5-1 sind die Moleküle inklusive ihrer Grenzorbitale aufgeführt, und die berechneten Energiewerte sind diesen zugeordnet.

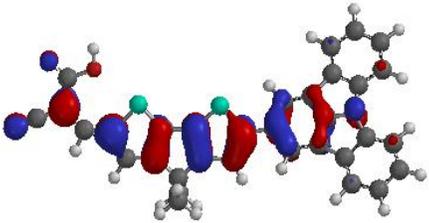
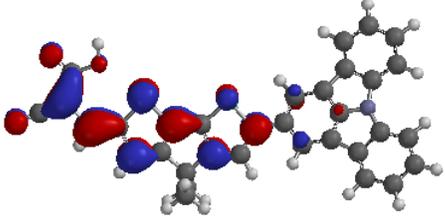
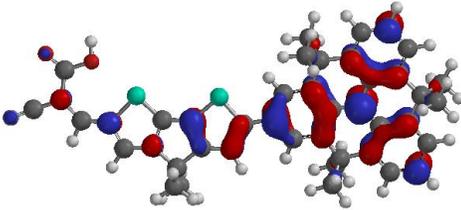
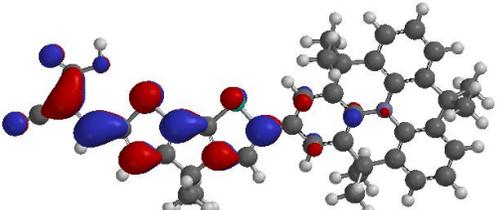
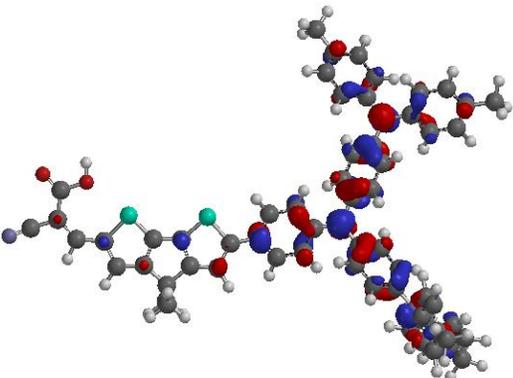
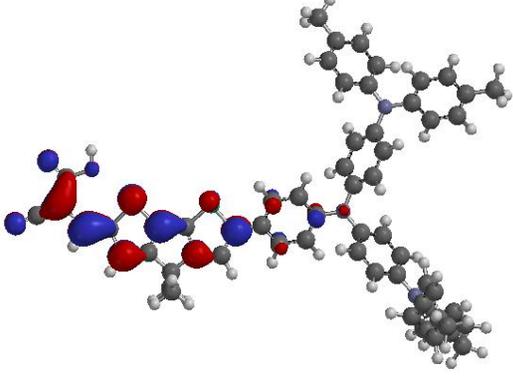
	HOMO (berechnet)	LUMO (berechnet)
5-1		
	<u>-5.35 eV</u>	<u>-2.63 eV</u>
5-2		
	<u>-4.95 eV</u>	<u>-2.63 eV</u>
5-3		
	<u>-4.62 eV</u>	<u>-2.55 eV</u>

Tabelle 5-1: DFT-Berechnungen der Grenzorbitale von 5-1, 5-2 und 5-3.

5.1.1 Synthese der Zielverbindungen

Die Synthese der 4-(Diphenylamino)phenyltriphenylbenzol-1,4-diamin-Donoreinheit (5-9) ist in Abbildung 5-3 beschrieben. Diese Arbeit entstand in einer Kooperation mit XXXXXXXXXX und ist beschrieben durch vier Reaktionsschritte, die in einer 40 %-igen Ausbeute zu der Zielverbindung, dem Boronsäureester 5-9, führte. Zunächst wurde

in einer Cu-katalysierten Ullmann–Reaktion das 4,4′-Dibromtriphenylamin (**5-5**) dargestellt, welches im Folgenden in einer Buchwald-Hartwig-Reaktion zu der Verbindung **5-7** umgesetzt wurde. Anschließend wurde die Verbindung **5-7** mit NBS in Chloroform bromiert und das entstandene Bromierungsprodukt **5-8** unter Suzuki-Bedingungen durch Umsetzung mit Bis(pinacolato)diboron boryliert.

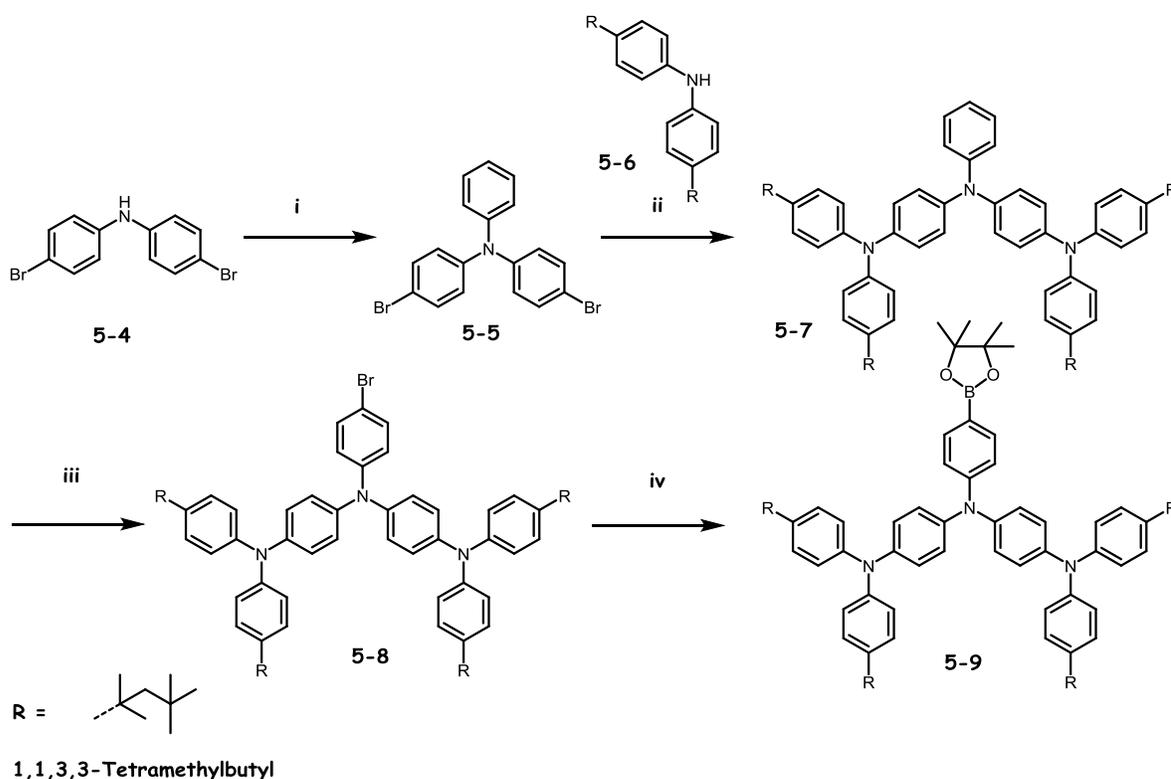


Abbildung 5-3: Syntheschema zur Darstellung von **5-9**: i) Iodbenzol, Cu, CuI, 18-crown-6, K₂CO₃, Mesitylen, 160 °C, 24h, **83 %** ii) **5-6**, Pd₂(dba)₃ (5 mmol%), Natrium-*tert*-butylat, Tri(*tert*-butyl)phosphin (10 mol%), Toluol, 90 °C, 2h, **91 %** iii) NBS, CHCl₃, rt, 20 h, **95 %** iv) Bis(pinacolato)diboron, PdCl₂(dppf), KOAc, 1,4-Dioxan, 90 °C, 5 h, **56 %**.

Ein neuer Syntheseweg für die Darstellung von Indolo [3,2,1-*jk*]carbazolen (**5-13**) ist in Abbildung 5-4 beschrieben. In drei Reaktionsschritten konnte das borylierte Derivat **5-13** in einer 36 %-igen Ausbeute erhalten werden. Diese wurden ebenfalls in Kooperation mit XXXXXXXXXX durchgeführt. Ausgehend von 2,5-Dibromo-4-chloroanilin wurde zunächst eine Cu-vermittelte ULLMANN-Kupplung mit Iodbenzol zu dem Intermediat **5-11**

durchgeführt, danach ein C-H-aktivierte Pd-katalysierter Ringschluss zu 2-Chlor-indolo[3,2,1-*jk*]carbazol (**5-12**) vollzogen werden. Abschließend wurde die Chlorverbindung **5-12** unter Suzuki-Bedingungen durch Umsetzung mit Bis(pinacolato)diboron boryliert.

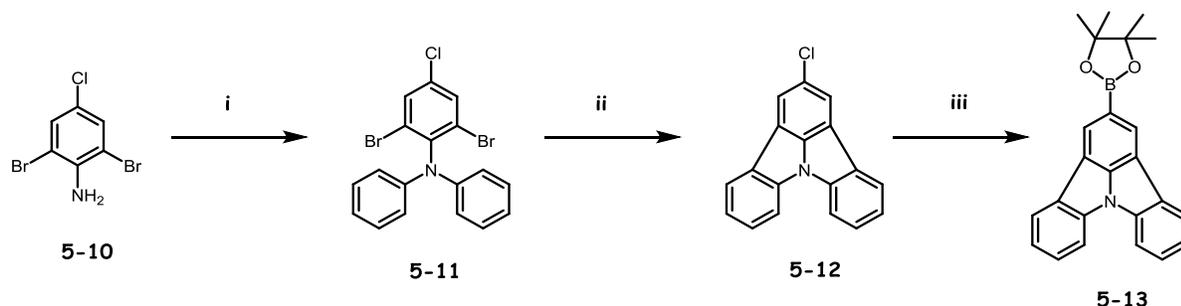


Abbildung 5-4: Syntheschema zur Darstellung der Verbindung **5-13**: i) Iodobenzol, Cu, 18-crown-6, K_2CO_3 , *o*-Xylol, reflux, 40h, **57 %** ii) $Pd(OAc)_2$, PCy_3 , K_2CO_3 , DMA, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, **93 %** iii) 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan), $Pd(dba)_2$, PCy_3 , KOAc, 1,4-Dioxan, $95\text{ }^\circ\text{C}$, 48 h, **68 %**.

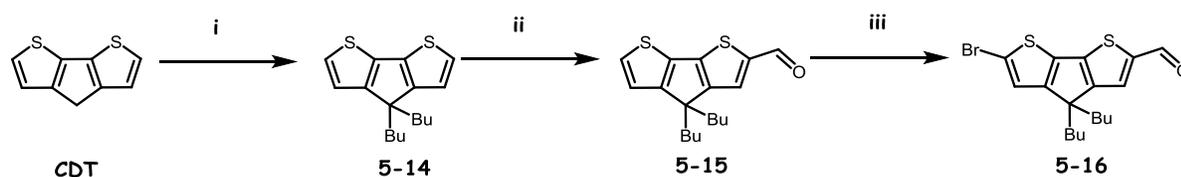


Abbildung 5-5: Syntheschema zur Darstellung der zentralen CDT-Verbindung **5-16**: i) Butylbromid, KOH, KI, DMF, $50\text{ }^\circ\text{C}$, 24h, **99 %** ii) 1.1 eq. *n*-BuLi, 1.3 DMF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1h, **70 %** iii) NBS, Chloroform, rt, 24h, **98 %**.

Der zentrale Kern dieser divergenten Synthese ist die Darstellung der asymmetrischen CDT-Einheit **5-16**. Diese ist in Abbildung 5-5 beschrieben. Der erste Reaktionsschritt beschreibt eine nukleophile Substitution, durch welche Butyl-Substituenten in die CDT-Einheit eingeführt wurden. Anschließend wurde eine der 2-Positionen des Thiophengerüsts durch *n*-Butyllithium lithiiert und in einer erneuten nukleophilen

Substitutionsreaktion mit DMF umgesetzt. Zuletzt konnte die Zielverbindung **5-15** mittels NBS in DMF bromiert werden. Die Gesamtausbeute der drei Reaktionsschritte betrug 68 %.

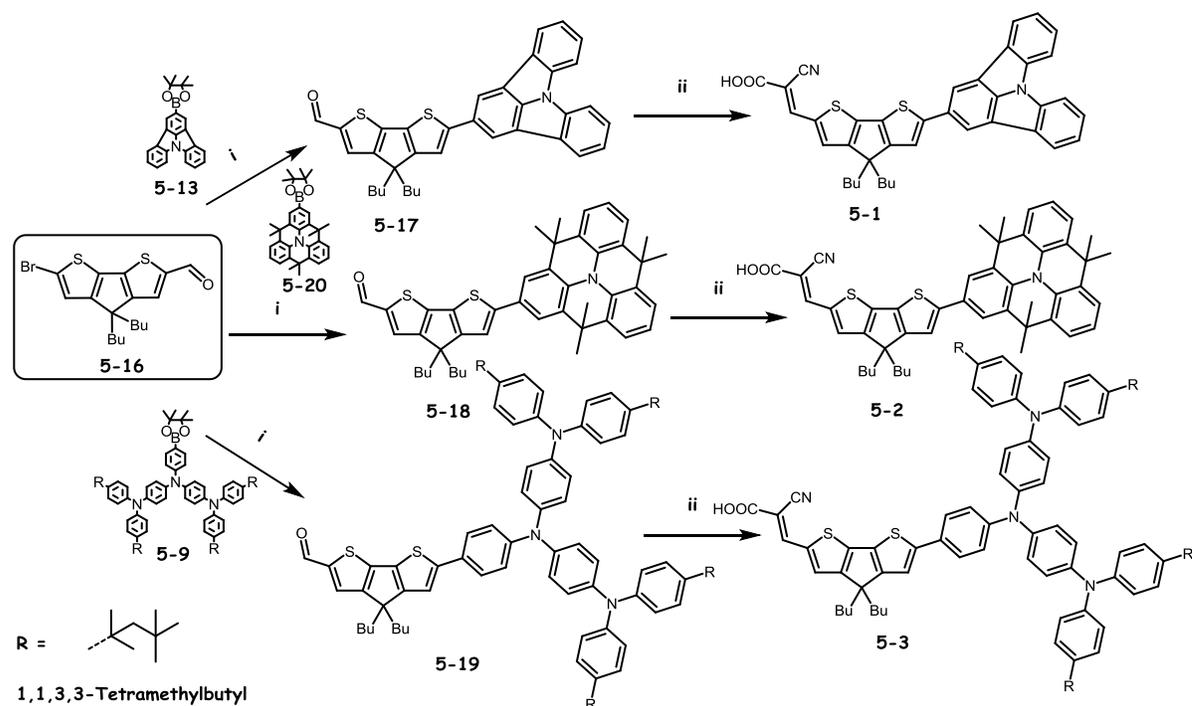


Abbildung 5-6: Syntheschema zur Darstellung der Farbstoffe **5-1**, **5-2** und **5-3**: i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol, Wasser, 100 °C, 24h, **95-97 %** ii) 2-Cyanessigsäure, Piperidin, CHCl_3 , 85 °C, 6h, **60 – 85 %**.

Die finalen Farbstoffe konnten durch Zusammenführung der zuvor dargestellten Donorverbindungen **5-9** und **5-13** und der von [REDACTED] bereitgestellten Triangulen-Boronsäureester **5-20** mit der zentralen **CDT**-Brückeneinheit **5-16** unter SUZUKI-Bedingungen und der darauffolgenden Piperidin-katalysierten KNOEVENAGEL-Reaktion mit 2-Cyanessigsäure dargestellt werden (Abbildung 5-6). Es wurde streng darauf geachtet, wasserfreie Lösungsmittel zu verwenden, um das Gleichgewicht der Reaktion auf Seiten der Produkte zu halten. Die Aufarbeitung konnte entgegen der Erwartung, dass die Säurekomponente die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie verhindert, eben durch diese durchgeführt werden in DCM: Methanol (v:v = 20:1) als mobile Phase. Die Ausbeute betragen für die zweistufige Synthese 57 % (**5-1**), 72 % (**5-2**) und 81 % (**5-3**).

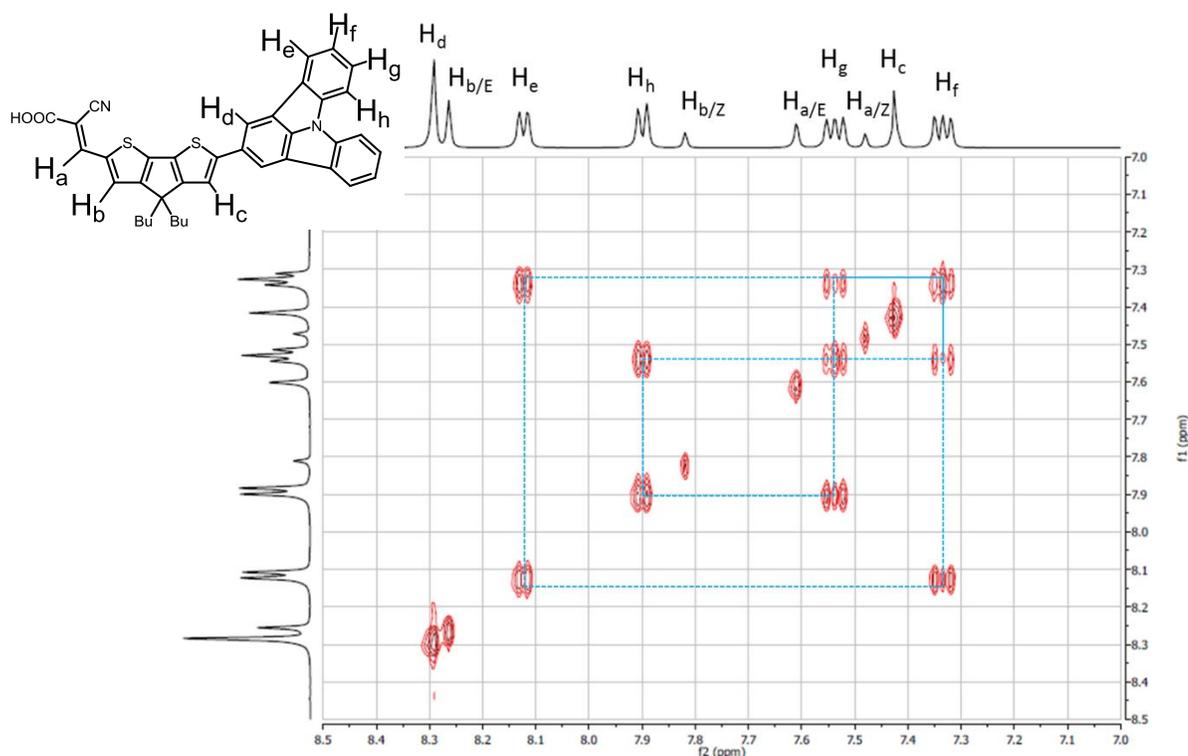


Abbildung 5-7: ^1H - ^1H -COSY von **5-1** in THF- d_8 : DMSO- d_6 v:v = 20:1 (500 MHz).

Alle Produkte und Zwischenstufen konnten durch ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektroskopie, ESI-HR-MS und Elementaranalyse charakterisiert werden, welche den Erwartungen entsprachen. H-H-COSY- und C-H-COSY-NMR-Spektroskopie halfen bei der Zuordnung der aromatischen Signale. Die H-H-Korrelationsspektren und die gesamte Auswertung sind in Abbildungen 5-7, 5-8 und 5-9 zu sehen. Das Lösungsmittel war dabei THF: DMSO (v:v = 10:1). Es wurde festgestellt, dass sowohl *cis*- auch *trans*-Isomere bei den Kondensationsreaktionen entstanden sind⁹. Die Zuordnung gelang mit Hilfe der Literatur¹⁰ und entsprach den Erwartungen. Bei **5-3** konnte aufgrund der Überlagerung der aromatischen Signale diese Zuordnung nicht erfolgen. Das Verhältnis der Isomere lag für **5-1** bei 74:26 (*trans* :*cis*) und für **5-2** bei 68:32 (*trans* :*cis*). Diese Isomere sind durch chromatographische Methoden nicht voneinander trennbar, was sehr interessante Studien des Einflusses der Strukturisomere auf unterschiedliche Parameter einer Solarzelle verhinderte.

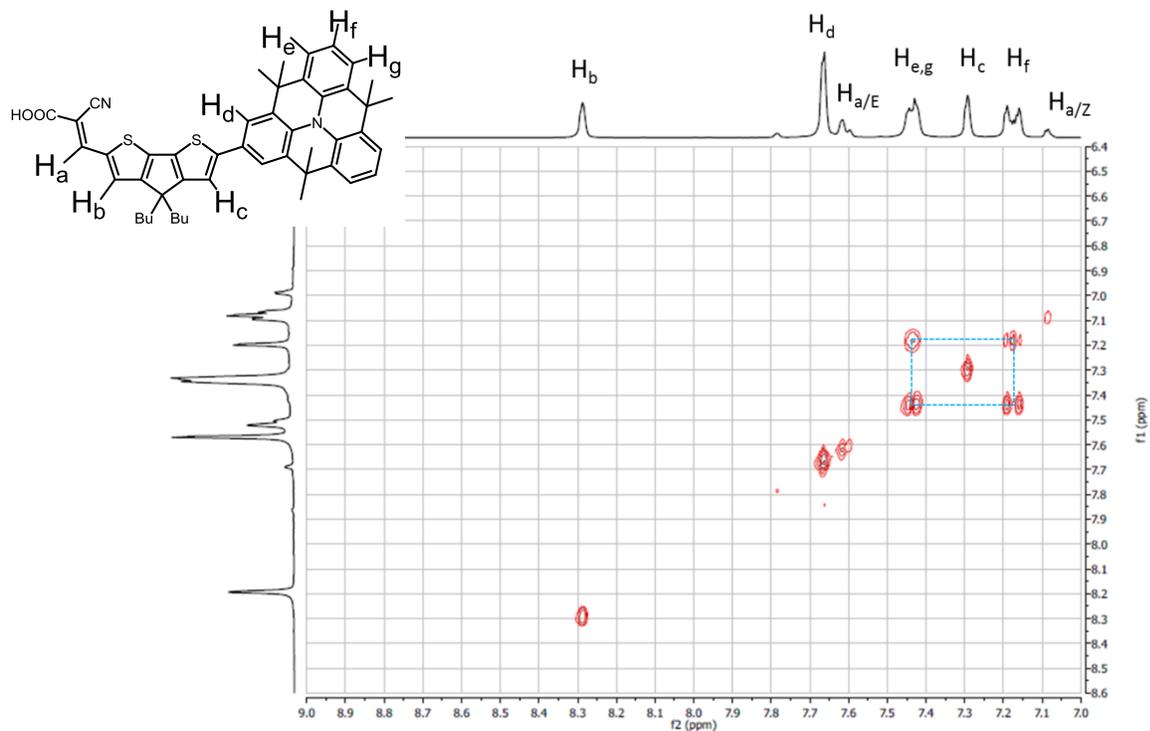


Abbildung 5-8: ^1H - ^1H -COSY von **5-2** in THF- d_8 : DMSO- d_6 v:v = 20:1 (500 MHz).

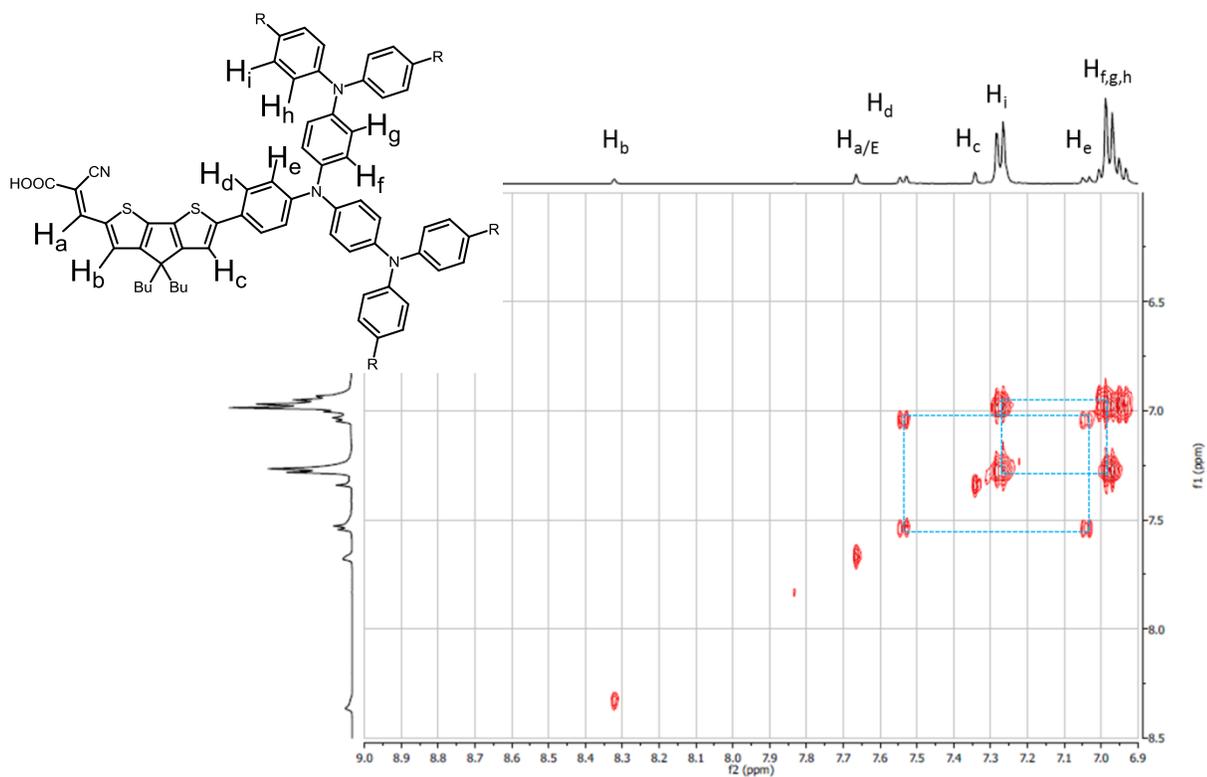


Abbildung 5-9: ^1H - ^1H -COSY von **5-3** in THF- d_8 : DMSO- d_6 v:v = 20:1 (500 MHz).

5.1.2 Optoelektronische Untersuchungen

	λ_{\max} / nm	λ_{onset} / nm	ΔE_{Gap} / eV	$\lambda_{\text{FL,max}}$ / nm	E_{HOMO} / eV
5-1	444	502	2.79	672	-5.95
5-2	489	600	2.53	663	-5.06
5-3	466	636	2.66	660	-5.10

Table 5-2: Daten der optoelektronischen Untersuchungen mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie (in DCM, 10^{-5} M) und Cyclovoltammetrie.

Der Anwendung in elektronischen Bauteilen ging die Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften der Materialien voraus, welche mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie und Cyclovoltammetrie durchgeführt wurde. In Tabelle 5-2 sind die Ergebnisse zu sehen. UV/Vis Spektroskopie zeigte eine bathochrom verschobene Ladungstransferbande, die einem intramolekularen Ladungstransfer zugeschrieben werden konnte. In Abbildung 5-10 sind die solvatochromen Messungen der Absorptionsspektroskopie zu sehen, welche in Toluol, THF und DCM angefertigt wurden. Das Maximum der Absorption wurde in Toluol gemessen bei 424 nm (**5-1**), 468 nm (**5-2**) und 480 nm (**5-3**), in THF bei 465 nm (**5-1**), 480 nm (**5-2**) und 479 nm (**5-3**) und in DCM bei 444 nm (**5-1**), 489 nm (**5-2**) und 466 nm (**5-3**). Die maximalen Extinktionskoeffizienten (ϵ) lagen in THF im Bereich von $6 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**5-1** und **5-2**). Für **5-3** wurde in THF ein $\epsilon = 4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gefunden. Der niedrige ϵ kann seine Ursache in der erhöhten Aggregation der dendritischen Struktur haben¹¹. Eine hypsochrome Verschiebung der Absorption um 23 nm mit steigender Polarität des Lösungsmittels wurde für **5-3** in der Reihenfolge Toluol (480 nm), THF (479 nm) und DCM (466 nm) festgestellt¹². Mit Hilfe der Literatur wurde dieses Verhalten durch die Schwächung der Akzeptorstärke der Carboxylatgruppe (-COOH) mit steigender Polarität (Lösungsmittel, TiO_2 -Oberfläche) erklärt¹³. Die bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption mit steigender Polarität für **5-1** und **5-2** wurde damit erklärt, dass die Carboxylatgruppen der Moleküle in DCM, Toluol und THF nicht destabilisiert wurden. Lösungsmittel höherer Polarität wie EtOH, DMF und Aceton konnten **5-1** und **5-2** jedoch nicht lösen¹², um diese Blauverschiebung zu erkennen.

Zugabe von Base (1 Äquivalent TEA) hatte eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 43 nm (**5-1**, THF) und 56 nm (**5-2**, THF) aufgrund der Deprotonierung der Carboxylatgruppen zur Folge. **5-3** zeigte eine stark verbreiterte Absorptionsbande von ca. 400-650 nm mit einem Onset der Lichtabsorption bei 636 nm. Die Banden beginnen für **5-1** und **5-2** erst bei 502 nm beziehungsweise 600 nm. Die Absorption im Bereich von 350 – 600 nm liegt demnach im angestrebten Energiebereich. Es konnte keine starke Fluoreszenz detektiert werden, da Lösungsprozesse diese beeinträchtigen. Die gemessenen Daten demonstrieren eine starke STOKES-Verschiebung. Diese Differenz zwischen dem Absorptions- und Emissionsmaximum berechnete sich für **5-1** zu 228 nm, für **5-2** zu 174 nm und für **5-3** zu 194 nm. In der Literatur behandelte D- π -A-Systeme, welche **CDT** als zentrale Einheit tragen, absorbierten in einem Bereich von 400 – 600 nm¹⁴⁻¹⁶ und zeigten ϵ von $3 - 7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Onset von Y123 wurde im Vergleich bei 620 nm in THF beschrieben⁶; **5-3** zeigte dagegen einen Onset der Lichtabsorption bei 637 nm. Damit lag die Absorption der Farbstoffe in dem für Solarzellen gezielten Bereich und deckten einen breiten Bereich des Solarspektrums ab (**5-3**)¹⁸.

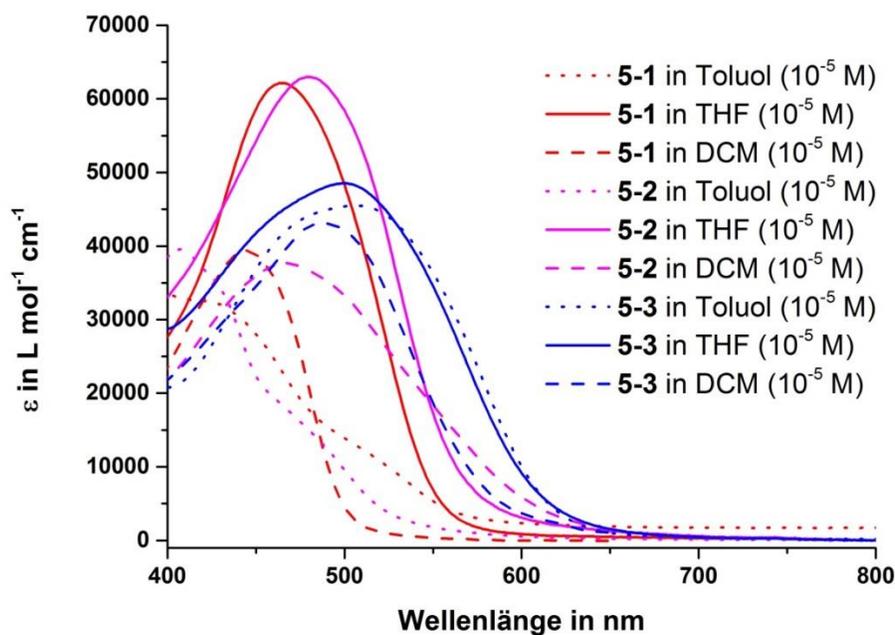


Abbildung 5-10: UV/Vis Spektrum von **5-1**, **5-2** und **5-3** (DCM, 10^{-5} M).

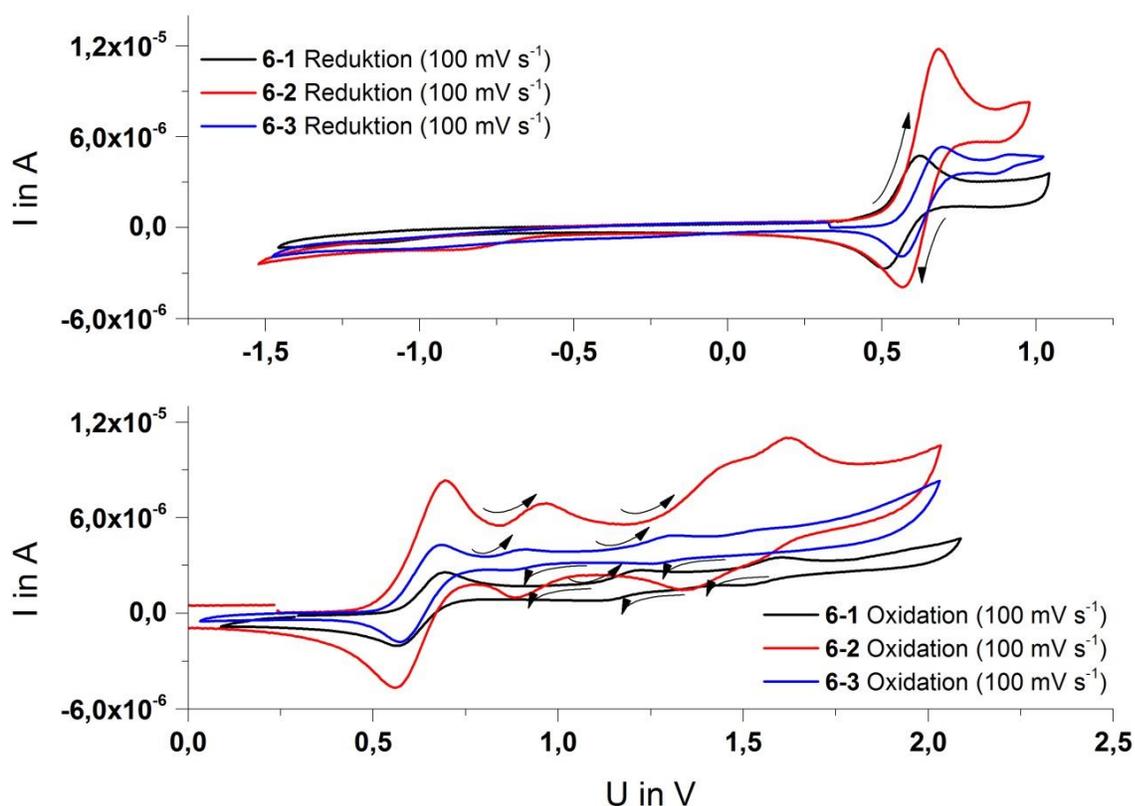


Abbildung 5-11: Cyclovoltammetrische Messungen der Verbindungen **5-1**, **5-2** und **5-3**. Die Scanrate war 100 mV/s, durchgeführt bei 25 °C in DCM. Das Halbwertspotential von Fc/Fc^+ wurde gemäß Literatur auf 0.6 V gesetzt.

Die Cyclovoltammetrie wurde in DCM durchgeführt unter Verwendung von 0.1 M des $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_5^-$ -Elektrolyten mittels einer Ag/AgCl-Elektrode und einer Platinelektrode. Da die Substanzen sehr elektronenreich waren, konnte nur die reversible Oxidation festgestellt werden (Abbildung 5-11). Die daraus resultierenden Energiewerte für das HOMO der Verbindungen wurden zu 5.95 eV (**5-1**), 5.06 eV (**5-2**) und 5.10 eV (**5-3**) errechnet. Damit unterscheidet sich die energetische Lage des HOMOs von **5-1** um etwa 1 eV von **5-2** und **5-3**. Die optoelektronischen Untersuchungen zeigten eine Differenz von ca. 0.5 - 1 eV zu den errechneten Werten. DFT-Werte lagen bei ca. -4.5 eV (HOMO) deutlich höher als die experimentellen Werte bei <-5.0 eV. Für den Einsatz in Solarzellen waren die HOMO-Energieniveaus der Farbstoffe mit ca. -5.0 – -6.0 eV passend, damit eine Regeneration der

Farbstoffe durch den Lochleiter nicht erfolgen kann. Die Energieniveaus der Lochleiter liegen bei Flüssigsolarzellen (Redoxpotential $\text{Co(I)/Co(II)} = +0.56$ vs. NHE) bei ca. -5.0 eV im Vakuum und bei Feststoffsolarzellen bei -4.90 eV (Spiro-MeOTAD, HOMO-Energieniveau = -4.70 eV), um die angeregten Farbstoffe nach der Abgabe des Elektrons an das Leitungsband des TiO_2 in den Ausgangszustand zu reduzieren. Bekannte Systeme, welche in Solarzellen hohe Wirkungsgrade zeigten, hatten ebenfalls HOMO-Energiewerte von ca. $-5 - -6$ eV^{6,15,19}.

5.1.3 Feststoffsolarzellen von 5-1, 5-2 und 5-3

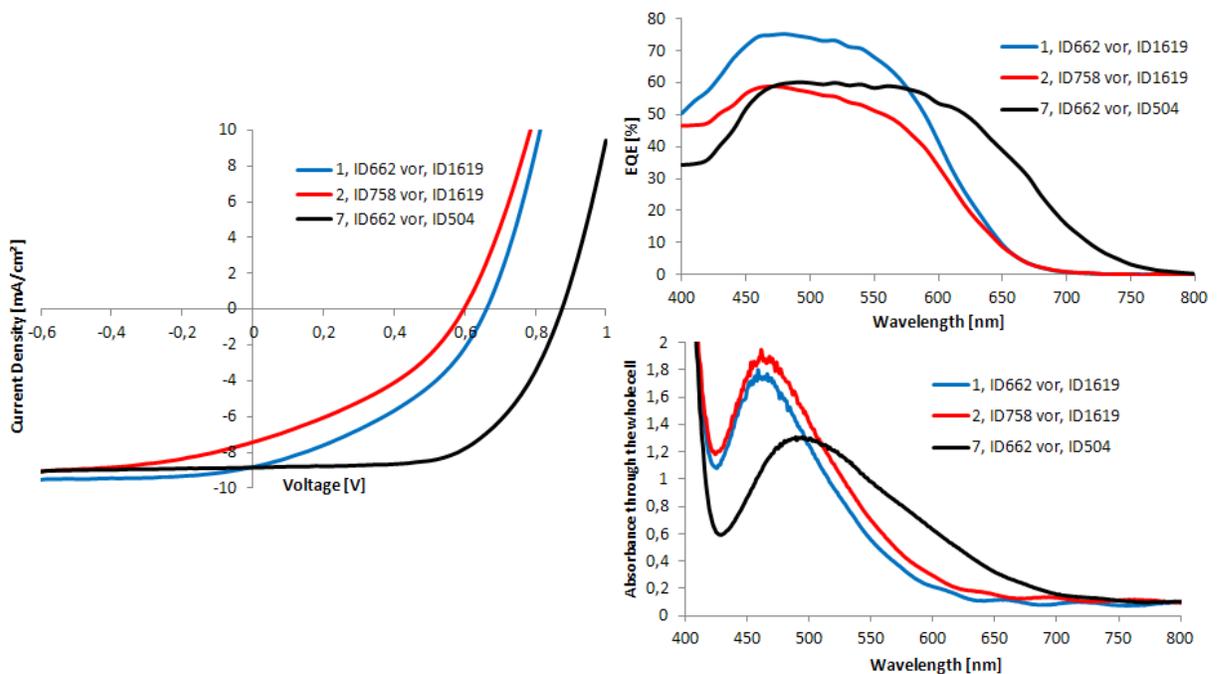


Abbildung 5-12: Messdaten der Feststoffsolarzellen für 5-1.

Die hier gezeigten Solarzellen wurden in Kooperation mit der [REDACTED] in Ludwigshafen gemessen, und die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen zu erkennen. Jede Abbildung gliedert sich in 3 Spektren. Zum einen die Messkurven der Solarzellen, aus welchen sich die Leerlaufspannung V_{OC} , der Kurzschlussstrom I_{SC} und die Wirkungsgrade errechnen lassen. Zum anderen die Absorptionsspektren in Abhängigkeit der Wirkungsgrade und zuletzt die Absorption durch den gesamten Zellaufbau. Zu

Vergleichszwecken wurden die Zellen in analoger Weise wie der [REDACTED]-Farbstoff ID504, der als Referenzfarbstoff bei [REDACTED] eingesetzt wird, als Standard verwendet. Dieser Farbstoff ist ein „push-pull“-Perylenderivat²⁰, an welchem eine *N*-(9,9-dimethyl-9-fluoren-2-yl)-9,9-dimethyl--phenyl-9*H*-fluoren-2-amingruppe in der „*peri*“-Position kovalent gebunden ist und an der Diimidkomponente eine aliphatische Carbonsäure eingeführt wurde²¹. Der Aufbau der Solarzellen entspricht dem in der Einleitung beschriebenen Muster, als Additive wurden die Verbindungen ID662 (blaue Linie) und ID758 (rot) verwendet. Diese beiden Verbindungen sind Nitroxidderivate, welche die Redoxprozesse der Farbstoffe in der Solarzelle unterstützen²²⁻²⁴.

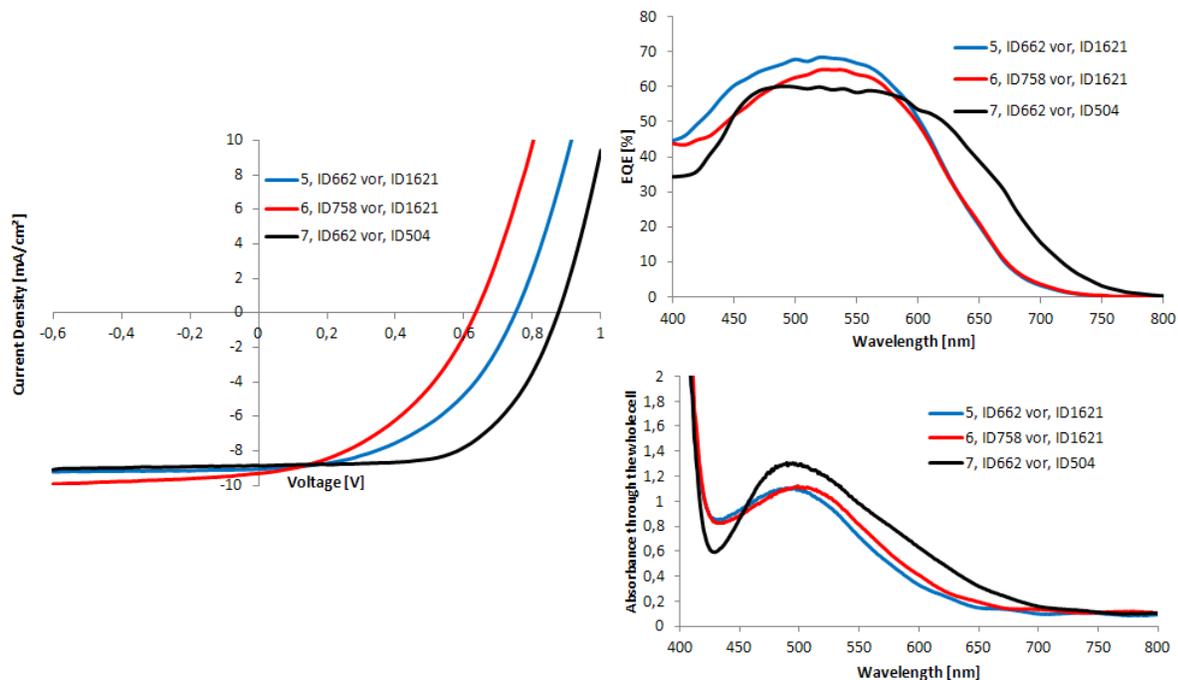


Abbildung 5-13: Messdaten der Feststoffsolarzellen für 5-2.

Der Farbstoff 5-1 präsentierte eine gute Absorption durch die Zelle und eine hohe externe Quantenausbeute im Absorptionsbereich; überlegen den Werten von ID504. Es wurde keine Verschiebung der Absorption von 5-1 in langwelligeren den Bereich über 700 nm erkannt. Die Werte der Leerlaufspannung $V_{OC} = 660 \text{ mV}$ und des Kurzschlussstroms $I_{SC} = 8.82 \text{ mA/cm}^2$ bewegen sich in den Regionen von ID504 und sind als sehr gut anzusehen, jedoch ist der Füllfaktor mit 39 % sehr niedrig und erklärt den niedrigeren Wirkungsgrad

der Zellen von 2.3 % (Abbildung 5-12). Die Zellen des Farbstoffes **5-2** erreichten Wirkungsgrade von 3.2 %, welcher damit in vergleichbaren Werteregionen mit dem Vergleichsfarbstoff ID504 liegt. Ein Kurzschlussstrom von $I_{SC} = 9.05 \text{ mA/cm}^2$ wurde gemessen und offenbart eine bessere Ladungsinjektion als ID504. Die Leerlaufspannung betrug $V_{OC} = 760 \text{ mV}$. Der Füllfaktor von 47 % ist wiederum sehr niedrig und steht in direktem Zusammenhang mit dem niedrigeren Wirkungsgrad als ID504 (Abbildung 5-13). Die Ergebnisse der Solarzellen von 5-3 sind in Abbildung 5-14 gezeigt. Die Leerlaufspannung $V_{OC} = 640 \text{ mV}$ und der Kurzschlussstrom $I_{SC} = -5.72 \text{ mA/cm}^2$ deuten auf eine sehr schlecht Ladungsinjektion hin und erklären die deutlich geringeren Wirkungsgrade von **5-3** gegenüber **5-2** und auch **5-1**. Werte des Kurzschlussstroms für **5-1** und **5-2** in vergleichbaren Regionen wie ID504 sprachen für eine gute Ladungsinjektion in den Zellen auf TiO_2 . Der sehr niedrige Kurzschlussstrom für **5-3** konnte durch die Lokalisierung von Ladungsträgern nach Lichtanregung am dendritischen Donor durch Ausbildung von Radikalkationen erklärt werden²⁵.

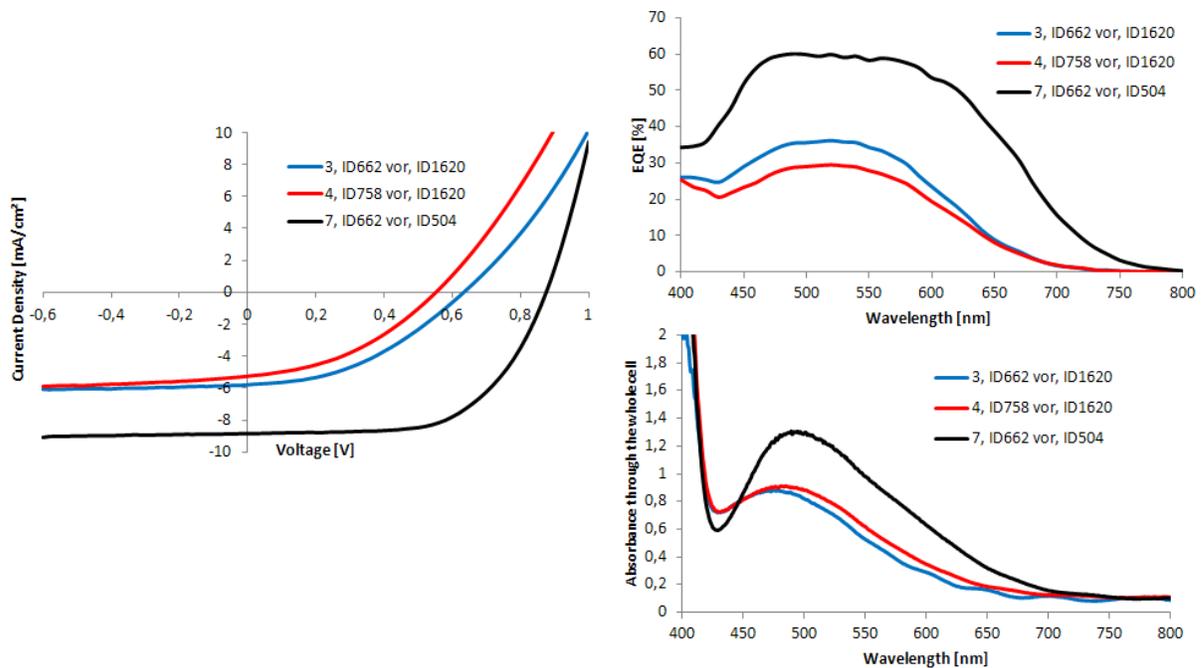


Abbildung 5-14: Messdaten der Feststoffsolarzellen für **5-3**.

In der Literatur erreichten organische D- π -A-Farbstoffe bereits Wirkungsgrade von ca. 10 % mit gemessenen Kurzschlussströmen von ca. 1000 mV und Leerlaufspannungen von ca. 13 mA cm⁻². Die Füllfaktoren betragen dabei >0.7⁸. Somit zeigt sich, dass die gemessenen Werte für **5-1**, **5-2** und **5-3** in Feststoffsolarzellen niedriger waren als für etablierte Systeme wie Y123 (7.2%, Kurzschlussstrom Leerlaufspannung 986 mV, 9.5 mA cm⁻², FF = 0.76), C220 (6.5%, Kurzschlussstrom Leerlaufspannung 860 mV, 10.90 mA cm⁻², FF = 0.69)²⁶ sowie Polythiophenstrukturen mit 7.10% (Kurzschlussströme von 770 mV und Leerlaufspannungen 12.81 mA cm⁻², FF = 0.72)²⁷. Die hier gemessenen Farbstoffe zeigten somit in Feststoffsolarzellen niedrigere Wirkungsgrade, Kurzschlussströme, Leerlaufspannungen und Füllfaktoren (FF).

Verbindung	I_{SC} / mA/cm ⁻²	V_{OC} / mV	FF / %	η / %
5-1	-8.82	660	39	2.3
5-2	-9.05	760	47	3.2
5-3	-5.79	640	40	1.5
ID504	-8.85	880	60	4.7

Tabelle 5-3: Auswertung der gemessenen Daten für die Verbindungen **5-1**, **5-2** und **5-3**. Zu Vergleichszwecken sind die Werte für den XXXXXXXXXX-Farbstoff ID504 angegeben.

5.1.4 Flüssigsolarzellen von **5-1**, **5-2** und **5-3**

In Kooperation mit der Gruppe von XXXXXXXXXX an der ETH Lausanne wurden von den Farbstoffen Flüssigsolarzellen fabriziert und vermessen. Das Redoxsystem bestand aus einem Co(I)/Co(II) System²⁸, welches als Lochleiter fungierte. Die Messergebnisse sind in den Abbildung 5-15, 5-16 und 5-17 zu sehen und tabellarisch zusammengefasst in Tabelle 5-4 zu finden. Die Daten zeigen, dass der Farbstoff **5-1** einen Wirkungsgrad mit 3.85 % und einen niedrigen Kurzschlussstrom $I_{SC} = -8.11$ mA/cm⁻² aufwies. Der Füllfaktor betrug 71 %. Sehr interessant war, dass der Wirkungsgrad für **5-2** nur bei 2.64 % lag, obwohl die Messergebnisse der Feststoffsolarzellen große Hoffnungen auf eine weiteren

Leistungsanstieg in den Flüssigsolarzellen der sehr renommierten [REDACTED]-Gruppe in Lausanne zuließen.

Verbindung	$I_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^{-2}$	V_{OC}/mV	FF / %	η / %
5-1	-8.11	638.5	71	3.85
5-2	-5.20	614.8	70	2.64
5-3	-5.50	624.3	67	2.69

Tabelle 5-4: Auswertung der gemessenen Daten für die Verbindungen 5-1, 5-2 und 5-3.

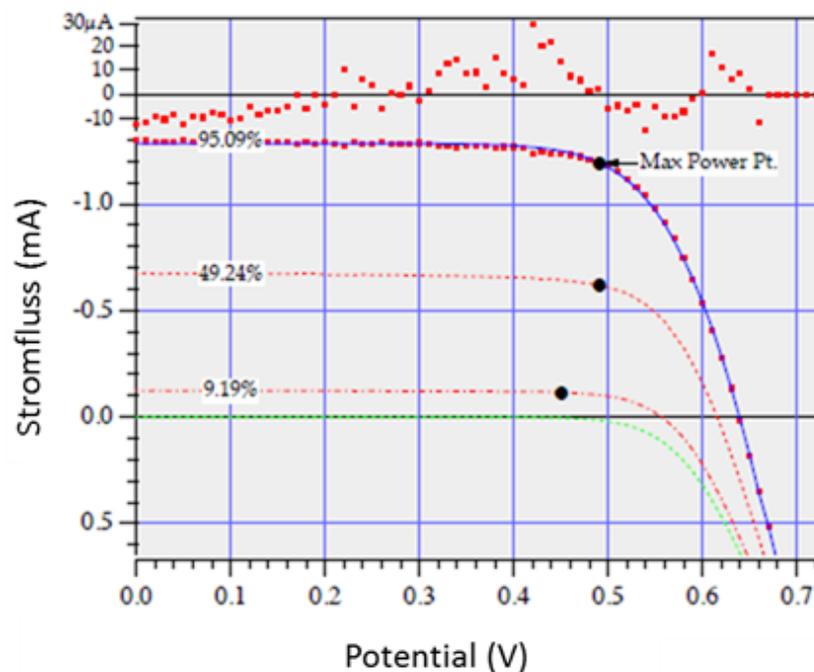


Abbildung 5-15: J - V -Kurven der Flüssigsolarzellen der Verbindung 5-1. Die Daten wurden von Dr. Hoi Nok TSAO an der ETH Lausanne erhalten.

Ein Grund lag im verschlechterten Kurzschlussstrom von $I_{SC} = -5.20 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$ und der verringerten Leerlaufspannung von $V_{OC} = 614.8 \text{ mV}$, was bedeutet, dass der Farbstoff nur im begrenzten Maße Ladung an das Leitungsband von TiO_2 abgibt. Dies bedeutete, dass die Ladungsseparation nach Lichtanregung nicht effizient und die Ladungsinjektion in TiO_2 erschwert war²⁹. In der gleichen Größenordnung wie 5-2 waren ebenfalls die Werte von 5-

3 zu finden. Hier betrug der Kurzschlussstrom $I_{SC} = -5.50 \text{ mA/cm}^2$ und die Leerlaufspannung von $V_{OC} = 624.3 \text{ mV}$. Zusammen mit dem Füllfaktor von 67 % konnte ein Wirkungsgrad von 2.69 % errechnet werden.

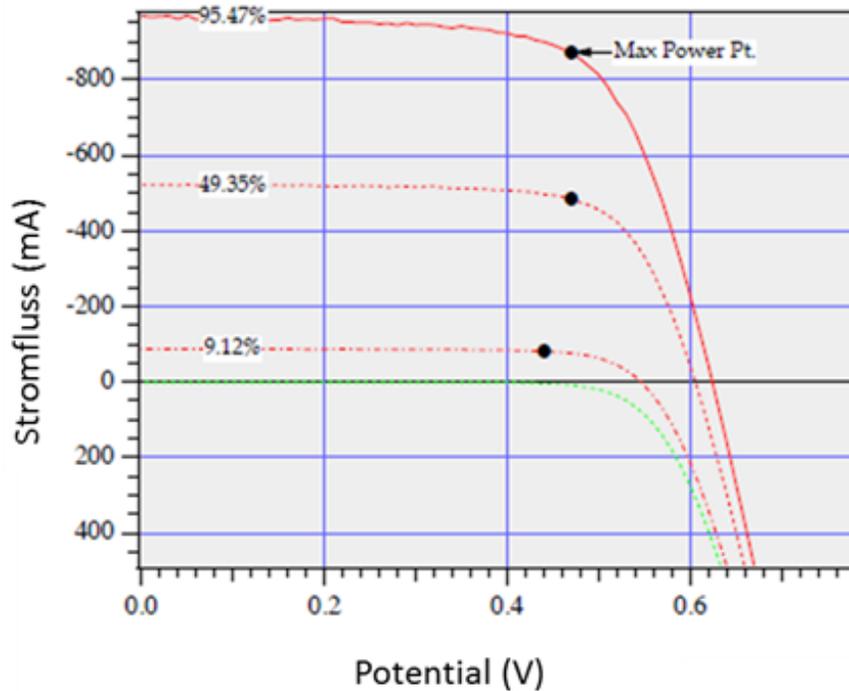


Abbildung 5-16: J-V-Kurven der Flüssigsolarzellen der Verbindung 5-2. Die Daten wurden von Dr. Hoi Nok TSAO an der ETH Lausanne erhalten.

Neuere Forschungen auf dem Gebiet Metall-freier Sensibilisatoren für Flüssigsolarzellen berichteten Wirkungsgrade von 9.6 % (Y123) mit gemessenen Kurzschlussströmen von 855 mV und Leerlaufspannungen von 14.6 mA/cm^2 . Die Füllfaktoren betragen dabei 0.7⁶. Ein ebenso CDT-basierter Farbstoff erreichte gar Wirkungsgrade von 10.3 % (JF419, Kurzschlussstrom 840 mV, Leerlaufspannung 16.2 mA/cm^2 , FF = 0.76^{3,6}). Somit zeigt sich, dass die gemessenen Werte für 5-1, 5-2 und 5-3 im Vergleich zu anderen CDT-basierten Farbstoffen niedriger waren^{3,30}. Im Sinne der Materialoptimierung war es daher von Nöten, durch chemische Modifikation die Absorption zu niedrigeren Energien zu verschieben, um ein breiteres Spektrum des sichtbaren Lichtes abzudecken und die Energielücke zu verkleinern. Dadurch wurde sich

eine höhere Excitonenrate erhofft und ein leichter Elektronenübergang aus dem HOMO in das LUMO des korrespondierenden Farbstoffs. Ein Ansatz, dieses Problem zu umgehen, bestand in der Variation der Akzeptorgruppe hin zu Rhodanin-N-Essigsäure. Eine systematische Studie der Akzeptorvariation an einem Triarylamin-donor-**CDT**-A-System ist in der Literatur bereits beschrieben, zeigte jedoch in Flüssigsolarzellen niedrige Wirkungsgrade von 0.5-3.3 %. Die Ankergruppen waren hier 2-Chinolinonderivate, welche in Konjugation mit π -Verbrückungseinheit und Donor standen³¹. Rhodanin-N-Essigsäure ist im Vergleich dazu ein stärkerer Akzeptor für den Einsatz in D- π -A-Systemen. Der heteroaromatische Ring ist dabei in π -Konjugation mit **CDT** und Triarylamin, während die Carboxylat-Ankergruppe nicht-konjugiert ist.

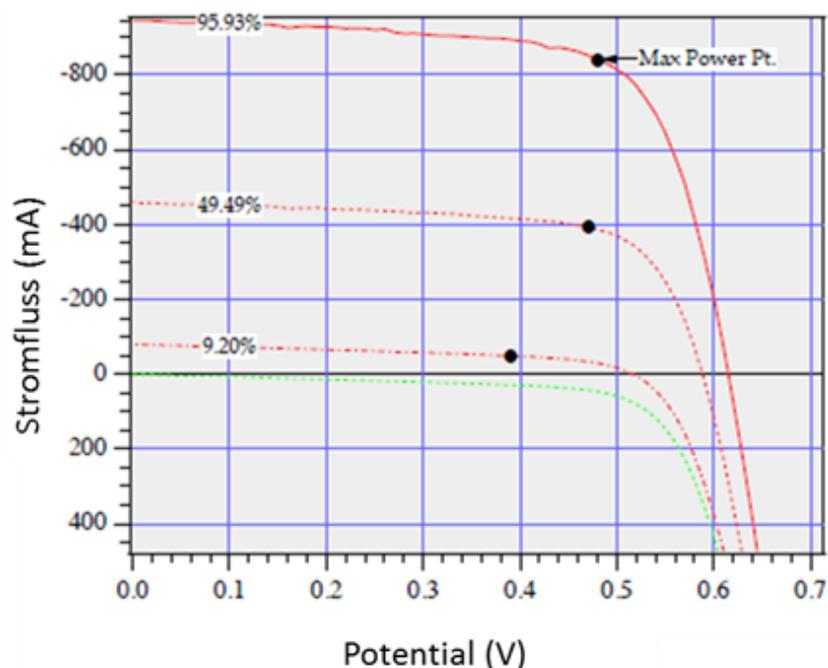


Abbildung 5-17: *J*-*V*-Kurven der Flüssigsolarzellen der Verbindung **5-3**. Die Daten wurden von Dr. Hoi Nok TSAO an der ETH Lausanne erhalten.

5.2 Variation der elektronenziehenden Ankergruppe

Wie in der Einleitung näher beschrieben, handelt es sich bei Rhodanin-N-Essigsäure um einen starken Elektronenakzeptor^{32,33}. Sein heteroaromatischer Zyklus ist sehr

elektronenarm durch den Einbau von Sauerstoff- und Schwefelatomen. Auffallend ist, dass die Ankergruppe nicht in Konjugation mit dem Rest des Farbstoffmoleküls steht³⁴. Die Zielverbindungen 2-(5-((4,4-Dibutyl-6-(indolo[3,2,1-*jk*]carbazol-2-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure (**5-21**), 2-(5-((4,4-Dibutyl-6-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-8,12-dihydro-4*H*-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-*defg*]acridin-2-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure (**5-22**) und 2-(5-((6-(4-(Bis(4-(bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)amino)phenyl)amino)phenyl)-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure (**5-23**) konnten vorab mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet werden, um die Energiewerte für die Grenzorbitale und eine energieminierte Darstellung zu erhalten.

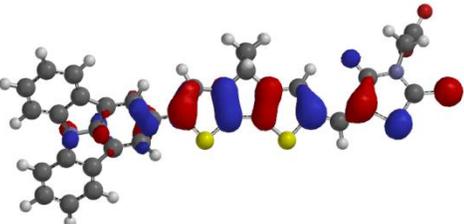
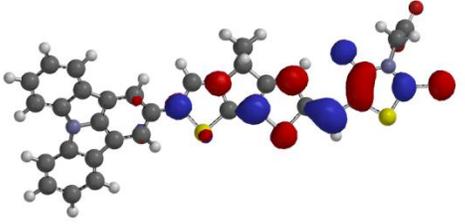
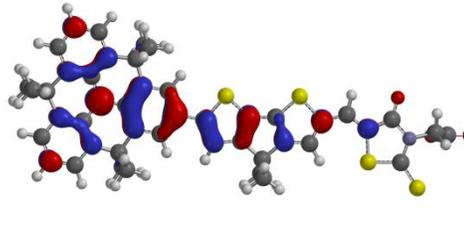
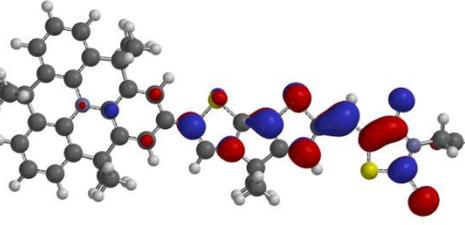
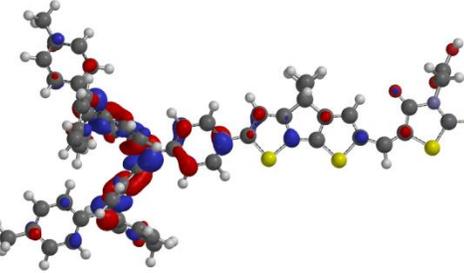
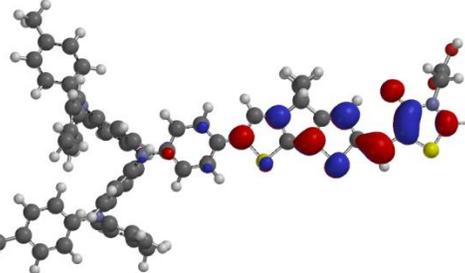
	HOMO (berechnet)	LUMO (berechnet)
5-21		
	<u>-5.18 eV</u>	<u>-2.69 eV</u>
5-22		
	<u>-4.86 eV</u>	<u>-2.69 eV</u>
5-23		
	<u>-4.56 eV</u>	<u>-2.61 eV</u>

Tabelle 5-5: DFT-Berechnungen der Zielverbindungen **5-21**, **5-22** und **5-23**.

In Tabelle 5-5 sind die Auswertungen der Berechnungen zu sehen, welche die höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zustände der Verbindungen zeigen. Auffällig ist, dass sich in der Berechnung Energielücken zwischen den HOMO und LUMO Werte von 2.49 eV (**5-21**), 2.17 eV (**5-22**) und 1.95 eV (**5-21**) errechnen ließen, was eine niedrigere Bandlücke demonstriert (Vergleich **5-1** bis **5-3**: 2.72 eV – 2.07 eV) und daraus resultierend eine bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption erwarten ließ. Diese Eigenschaft ermöglicht einen leichteren Elektronenübergang in den Verbindungen durch Lichtenregung. Die HOMO-Werte wurden zu -5.18 eV (**5-21**), -4.86 eV (**5-22**), -4.56 eV (**5-23**) errechnet. Die dazugehörigen LUMO-Werte waren -2.69 eV (**5-21**), -2.69 eV (**5-22**), -2.61 eV (**5-23**). Den Berechnungen entsprechend hatte der Akzeptorwechsel zu Rhodanin-N-Essigsäure somit eine Herabsetzung der energetischen Lage der Grenzorbitale zur Folge. Die Auswirkungen werden im Folgenden beschrieben und durch Messungen der optoelektronischen Eigenschaften sowie der Präparation von Feststoffsolarzellen belegt.

5.2.1 Synthese von **52-1**, **5-22** und **5-23**

Abbildung 5-18 zeigt die Synthese der Zielverbindungen. Als Vorstufen konnten die bereits erwähnten Verbindungen **5-17**, **5-18** und **5-19** verwendet werden und in einer einstufigen Route umgesetzt werden. Interessanterweise ist in der Literatur die Umsetzung von Aldehydverbindungen mit Rhodanin-N-Essigsäure zumeist beschrieben als eine säurekatalysierte Aldolkondensation³², welche unter essigsäuren Bedingungen unter Zugabe von Natriumacetat durchgeführt wird. Da diese Bedingungen für die in Abbildung 5-19 aufgeführten Systeme nicht zu den erwarteten Produkten führten, wurde die Syntheseroute verändert zu einer ebenfalls Piperidin-katalysierten Knoevenagel-Reaktion. Die Reaktion wurde in trockenem Chloroform und dem Co-Lösungsmittel Ethanol (wasserfrei) bewerkstelligt, um die Löslichkeit von Rhodanin-N-Essigsäure in der Reaktionslösung zu gewährleisten. Die Ausbeuten dieser Stufe betragen 75 % (**5-21**), 79 % (**5-22**) und 87 % (**5-23**) und waren somit deutlich höher, als bereits bekannte Literaturbeispiele (64 %)^{35,36}.

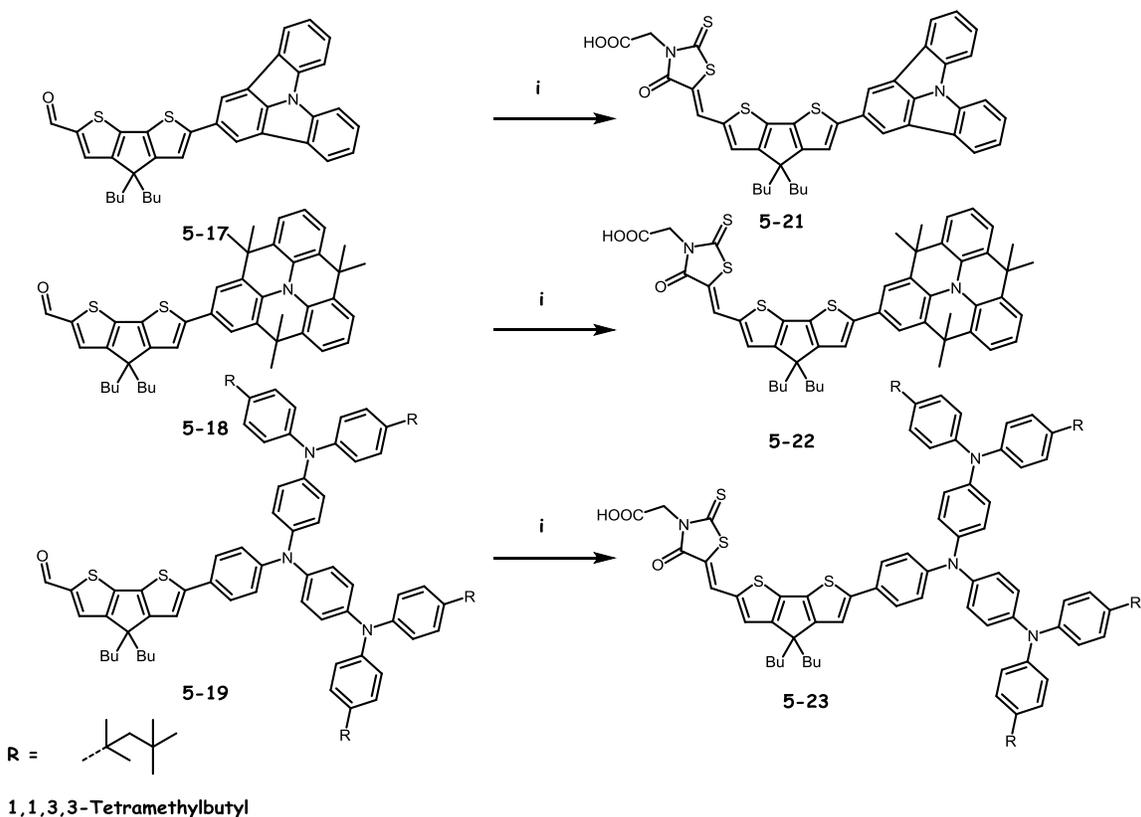


Abbildung 5-18: Syntheschema der Darstellung der Farbstoffe **5-21**, **5-22** und **5-23**. i) Rhodanin-N-Essigsäure, Piperidin, CHCl_3 , EtOH, 85 °C, 2h, **75 - 87 %**.

Alle Produkte und Zwischenstufen wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, ESI-HR-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Zudem war es möglich, MALDI-TOF-Spektren zu messen und anhand des Isotopenmusters einen Strukturbeweis zu führen. Abbildung 5-19 zeigt die berechneten und experimentellen Isotopenverteilungen der Zielverbindungen als ersten Strukturbeweis. Da in der weiteren Diskussion der anwendungsbezogenen Ergebnisse im Besonderen nur auf **5-21** eingegangen wird, ist an dieser Stelle eine detaillierte Charakterisierung dieser Verbindung aufgeführt. Die weiteren experimentellen Daten der Verbindung **5-22** und **5-23** sind im experimentellen Teil ausgewertet. Abbildung 5-20 zeigt in analoger Weise die Auswertung der H-H-COSY-Spektren und der Zuordnung der Signale wie für **5-1**, **5-2** und **5-3**, welche in Übereinstimmung mit den C-H-COSY-Spektren stattfand. Auffällig war, dass die

Isomerenverteilung von *trans:cis* auf Seiten der *trans*-Isomere mit 1.5:1 lag. Diese Aussage konnte durch Integration der Singulett-Signale bei 7.93 ppm (*trans*-H_a) bzw. 7.69 (*cis*-H_a) getroffen werden. Im Vergleich zu den vorangegangenen Verbindungen **5-1**, **5-2** und **5-3**, welche ebenso das *trans*-Isomer bevorzugt ausbildeten (*trans:cis* = 3:1 und 2:1,), wurden bei der Konsentationsreaktion zu **5-21** mehr *cis*-Isomere ausgebildet (*trans:cis* = 1.5:1). Das *trans*-Isomer überwiegt dennoch.

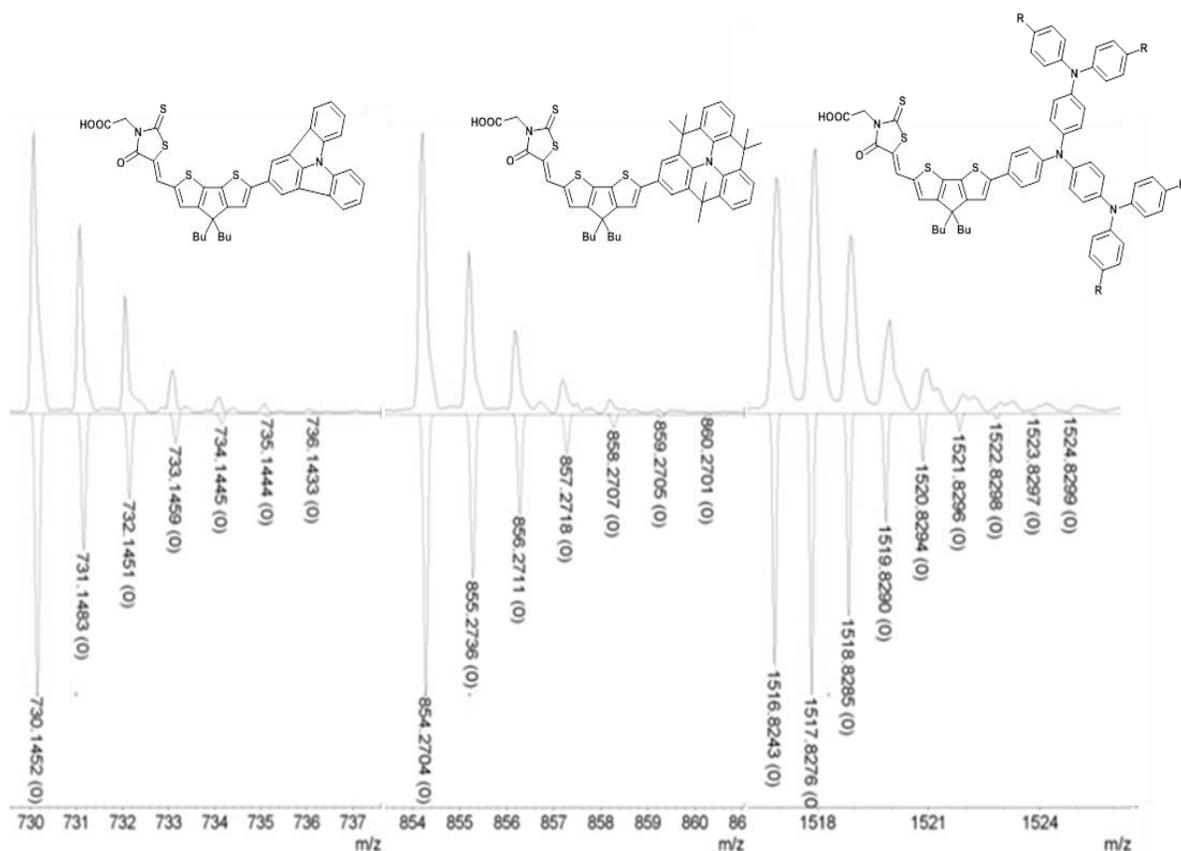


Abbildung 5-19: MALDI-TOF-Massenspektren. Isotopenmuster der gemessenen (blau) und berechneten (grünen) Daten für die Verbindungen **5-21**, **5-22** und **5-23**. Messungen in THF mit Dithranol-Matrix. Auswertung mit dem Programm MMass der Firma Bruker Inc.

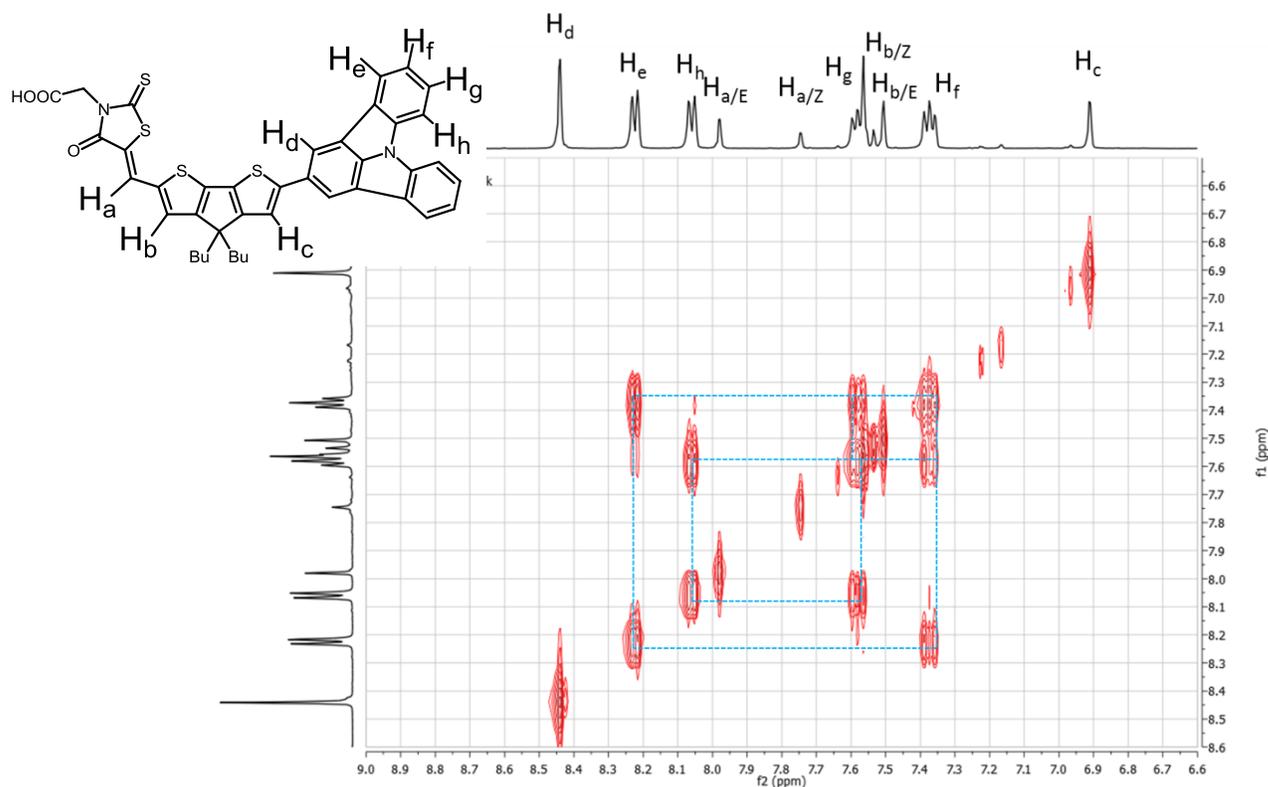


Abbildung 5-20: ^1H - ^1H -COSY von **5-21** in THF- d_8 (500 MHz).

5.2.2 Optoelektronische Untersuchungen an **5-21**, **5-22** und **5-23**

Die optoelektronischen Eigenschaften der Zielverbindungen **5-21**, **5-22** und **5-23** wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht. Die Spektren zeigen für alle drei Verbindungen eine starke Ladungstransferbande im rotverschobenen Bereich. Die Maxima der Absorption (λ_{max} , Abbildung 5-21) betragen für die Verbindungen: 538 nm (**5-21**), 556 nm (**5-22**) und 545 nm (**5-23**) in THF. Aus diesen Werten kann die optische Energielücke berechnet werden zu: 2.30 eV (**5-21**), 2.23 eV (**5-22**) und 2.27 eV (**5-23**). Damit ist die optische Bandlücke um ca. 0.3 eV verringert im Vergleich zu den Verbindungen **5-1**, **5-2** und **5-3**. In den Emissionsspektren betragen die Maxima 618 nm (**5-21**), 674 nm (**5-22**) und 649 nm (**5-23**) in THF. Die Fluoreszenz war sehr schwach detektierbar, da Lösungsprozesse diese beeinträchtigt.

Messungen in organischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (Permittivität ϵ_r) zeigen eine deutliche bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Polarität. Die Maxima der Absorption betragen für die Verbindung **5-21** 534 nm (Hexan), 537 nm (Essigester), 538 nm (THF) und 556 nm (DCM) und damit eine lösungsmittelabhängige Verschiebung um 22 nm von Hexan zu THF. In analoger Weise ausgewertet beträgt die Verschiebung der Absorptionsmaxima von Hexan zu THF für die Verbindungen **5-22** und **5-23** 31 nm bzw. 40 nm. Dies beweist den starken Ladungstransfer der Verbindungen bei Anregung mit Licht. Eine Destabilisierung der Ankergruppe mit steigender Polarität des Lösungsmittels konnte nicht beobachtet werden wie für die Farbstoffe mit Cyanacrylatanker⁶. Dies liegt daran, dass die Carboxylatgruppe nicht in π -Konjugation mit dem D- π -A-System stand. Klare Unterschiede waren in den Werten der Extinktionskoeffizienten zu erkennen. Diese nimmt in der Reihenfolge: Essigester < Hexan < Dichlormethan < THF deutlich zu. Die STOKES-Verschiebungen in THF konnten berechnet werden zu 80 nm (**5-21**), 118 nm (**5-22**) und 104 nm (**5-23**). Damit liegt ein geringerer Unterschied zwischen den Maxima der Absorption und der Emission vor als bei den Verbindungen **5-1**, **5-2** und **5-3**. Dieses Attribut ist jedoch sehr wichtig für eine gute Funktionsweise von Solarzellen, da im Idealfall keine Überlappung der beiden optischen Prozesse vorliegt. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in Dichlormethan durchgeführt unter Verwendung des Leitsalzes $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ (0.1 M) und mittels einer Ag/AgCl-Referenzelektrode und einer Platingenelektrode. Die Reduktion zeigte keine Übergänge und ist daher nicht gezeigt. Es konnten die reversiblen Oxidationspeaks aller drei Verbindungen erhalten werden und durch Vergleich mit dem auf 0.6 V tarierten Ferrocensignal (Fc/Fc^+) die resultierenden Energiewerte für das höchste nicht-besetzte Molekülorbital (HOMO) berechnet werden. Diese betragen für die Verbindungen -5.02 eV (**5-21**), -4.78 eV (**5-22**) und -4.76 eV (**5-23**). Im Bereich des negativen Potentials (<0 V) konnten keine reversiblen oder quasireversiblen Reduktionspeaks beobachtet werden, da es sich bei den Verbindung um sehr elektronenreiche Strukturen mit Donoreigenschaften (HOMO = ca. -5.00 eV) handelt (Abbildung 5-23).

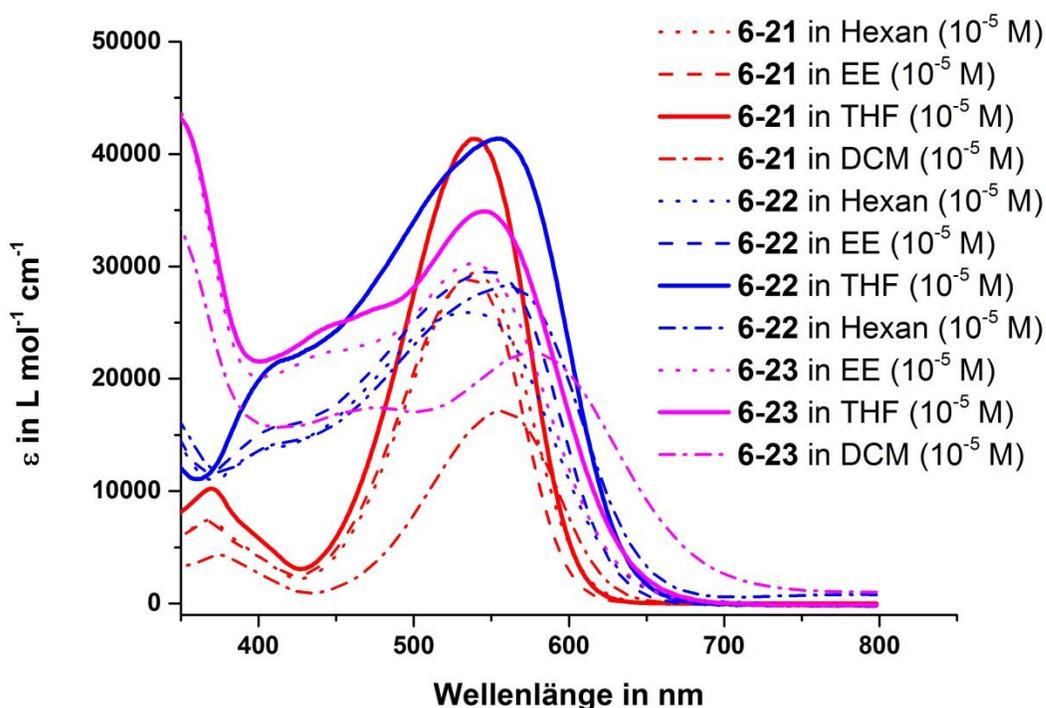


Abbildung 5-21: UV/Vis-Spektren der Verbindungen. Die Absorptionsbanden in THF sind in dicken durchgezogenen Linien zu erkennen. Die Polaritätsabhängigkeit wurde bei gleicher Konzentration (10^{-5} M) in Hexan (gepunktete Linien), Essigester (EE, gestrichelte Linien) und DCM (Strich-Punkt-Linien) dargestellt für die jeweilige Verbindung **5-21** (rot), **5-22** (blau) und **5-23** (violett).

	λ_{\max} / nm	λ_{onset} / nm	ΔE_{Gap} / eV	$\lambda_{\text{FL,max}}$ / nm	E_{HOMO} / eV
5-21	538	619	2.30	618	-5.02
5-22	556	661	2.23	674	-4.78
5-23	545	716	2.27	649	-4.76

Tabelle 5-6: Werte der optoelektronischen Untersuchungen mittels UV/Vis Spektroskopie und Cyclovoltammetrie. Die optische Energielücke wurde aus dem Maximum der Absorption berechnet.



Abbildung 5-22: Solvatochromer Effekt der Verbindung **5-21** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (v.l.n.r. THF, Essigester, Hexan, DCM).

Der starke Akzeptor Rhodanin-N-Essigsäure hatte Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften der Endverbindungen. So verschoben sich die Maxima der Absorption im Vergleich zu den Vorgängerfarbstoffen um 76 nm für die Verbindung **5-21**, 69 nm für die Verbindung **5-22** und 67 nm für die Verbindung **5-23**. Die Ursache dafür liegt in den Energiewerten der höchsten besetzten Molekülorbitale, die höher liegen als bei ihren Cyanoessigsäure-Analoga. Erklärungsversuche für die Lage der Energieniveaus sind die starke Verdrillung des elektronenziehenden Heteroaromaten zur Molekülachse und die daraus resultierende schlechtere Überlappung der π -Orbitale. Daher behalten die Verbindungen einen stärkeren Donorcharakter, der von den Triarylaminen herrührt. Die stärkste Rotverschiebung im Vergleich zu seiner Vorgängerverbindung erfährt damit Verbindung **5-21**, gefolgt von **5-22** und **5-23**. Polaritätsabhängige Absorptionsspektren wurden für die Verbindungen in Hexan, Essigester, DCM und THF aufgenommen, um den starken Ladungstransfer unter Anregung nachzuweisen. Ebenso zeigen selbige Messungen den Anstieg der Extinktion von Hexan über Essigester und DCM zu THF. Im Folgenden wird die Auswertung der Messungen der Verbindungen in Solarzellen der Verbindungen beschrieben und in Studien der photoinduzierten Absorption essentielle Prozesse in den

Solarzellen beleuchtet. Letztendlich werden die Photolumineszenzquantenausbeuten der Verbindungen diskutiert und in einen wissenschaftlichen Vergleich gesetzt.

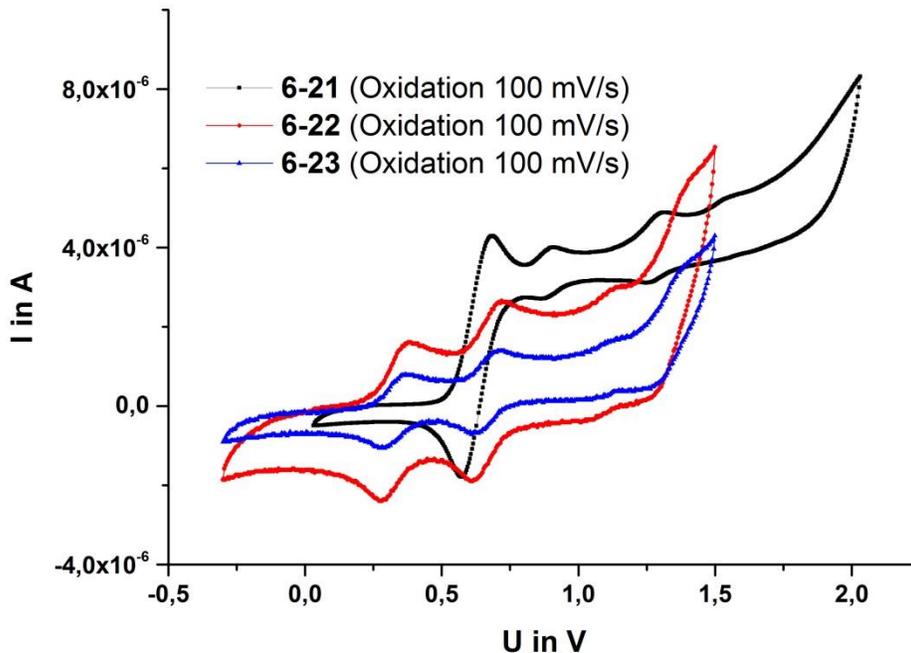


Abbildung 5-23: Cyclovoltammetrische Messungen der Verbindungen **5-1**, **5-2** und **5-3**. Die Scanrate war 100 mV/s, durchgeführt bei 25 °C in DCM. Das Halbwertspotential von Fc/Fc^+ wurde gemäß Literatur auf 0.6 V gesetzt für **5-21**. Im Falle der Verbindungen **5-22** und **5-23** wurde das Halbwertspotential von Fc/Fc^+ in einer separaten Messung auf 0.6 V variiert und die Oxidationspotentiale, welche bei ähnlicher Spannung stattfinden, ohne Zugabe von Ferrocen bestimmt

5.3 Feststoffsolarzellen in Kooperation mit [REDACTED]

In Kooperation mit [REDACTED] wurden die Farbstoffe **5-21**, **5-22** und **5-23** in den Bauteilen untersucht und sollten mit den Wirkungsgraden der Verbindungen **5-1**, **5-2** und **5-3** in einen Vergleich gesetzt werden. Zu Beginn der Zusammenarbeit stellte sich zum Nachteil der Verbindungen **5-22** und **5-23** heraus, dass diese zu elektronenreich für den Einsatz in Solarzellen waren, da die HOMO-Energieniveaus der Farbstoffe mit ca. -4.70

eV zu hoch liegen und damit eine Regeneration der Farbstoffe durch den Lochleiter nicht erfolgen kann. Dieser liegt bei Flüssigsolarzellen (Redoxpotential $\text{Co(I)}/\text{Co(II)} = +0.56$ vs. NHE) bei ca. -5.0 eV im Vakuum, und auch bei Feststoffsolarzellen sind die verwendeten organischen Lochleitermaterialien mit HOMO-Energieniveaus bei -4.90 eV (Spiro-MeOTAD -4.70 eV) nicht geeignet, die angeregten Farbstoffe nach der Abgabe des Elektrons an das Leitungsband des TiO_2 in den Ausgangszustand zu reduzieren. Daher fokussiert sich diese Arbeit auf den Vergleich der Verbindung **5-21** zu den Verbindungen **5-1**, **5-2** und **5-3** sowohl in Solarzellen als auch weiteren optischen Untersuchungen.

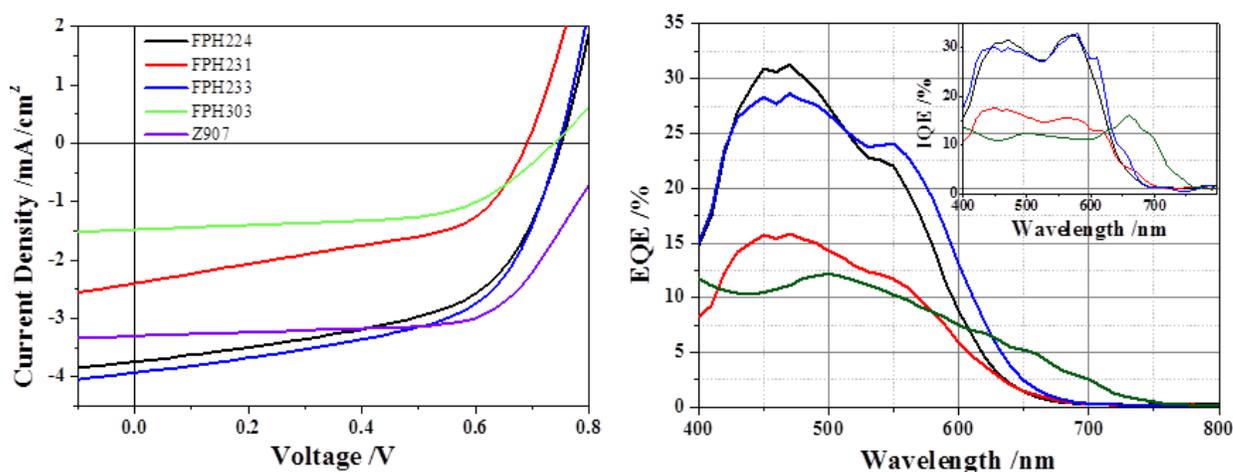


Abbildung 5-24: links: J - V Kurven der Verbindungen **5-1** (FPH224, schwarze Linie), **5-2** (FPH233, blaue Linie), **5-3** (FPH231, grüne Linie) und **5-21** (FPH303, violett Linie) gemessen bei 100 mW cm^{-1} unter AM 1.5 G Bedingungen. rechts: Externe Quanteneffizienz jedes Bauteils.

Die Solarzellen konnten gemäß der Verfahrensweise, welche in der experimentellen Methodik beschrieben ist, durchgeführt werden. Die Abbildung 5-24 zeigt die J - V -Kurven der Farbstoffsolarzellen unter Lichtanregung gemäß AM 1.5G. Die Beschriftung der Verbindungen wurde gemäß der Nummerierung in der synthetischen Arbeit vorgenommen: **5-1** (FPH224, schwarze Linie), **5-2** (FPH233, blaue Linie), **5-3** (FPH231, grüne Linie) und **5-21** (FPH303, violett Linie). Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Verbindungen jeweils in analoger Weise mit Chemikalien eines Behälters verarbeitet. Um die geleistete Arbeit in einen wissenschaftlichen Rahmen zu setzen, wurde ebenso der

bekannte Rutheniumkomplex **Z907**, welcher in der Literatur beschrieben wurde und bereits Wirkungsgrade von 9.5 % erreichte³⁴, unter gleichen Bedingungen fabriziert.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst. Die Daten zeigen, dass der literaturbekannte Vergleichsfarbstoff **Z907** einen Wirkungsgrad von 1.80 % und einen niedrigen Kurzschlussstrom $I_{SC} = -3.31 \text{ mA/cm}^{-2}$ aufwies. Der Füllfaktor betrug 63 %. Unter den synthetisierten Farbstoffen zeigte sich, dass **5-1** und **5-2** sehr moderate Wirkungsgrade von 1.56 % und 1.67 % erzielen konnten. Auffällig waren dabei die besseren, niedrigeren Kurzschlussströme von $I_{SC} = -3.75 \text{ mA/cm}^{-2}$ und $I_{SC} = -3.93 \text{ mA/cm}^{-2}$. Die Leerlaufspannungen $V_{OC} = 760 \text{ mV}$ und $V_{OC} = 740 \text{ mV}$ ebenso wie die Füllfaktoren von 54 % und 57 % waren den Werten des Vergleichsfarbstoffs unterlegen. Dies bedeutet, dass Ladungen in den Farbstoffen **5-1** und **5-2** gut injiziert werden, jedoch die Übertragung auf das Leitungsband von TiO_2 schlechter ist als bei **Z907**. Diese Erkenntnisse werden in den folgenden Kapiteln näher beleuchtet durch die Untersuchungen der Photolumineszenzquantenausbeute und stehen in Übereinkunft mit den Ergebnissen der Messungen des starken intramolekularen Ladungstransfers. In Kapiteln 5.1.3 und 5.1.4 wurden bereits Bezüge zur Literatur hergestellt, welche die Wirkungsgrade neuerer Forschungen an D- π -A-Systemen aufzeigten.

Verbindung	$I_{SC} / \text{mA/cm}^{-2}$	V_{OC} / mV	FF	$\eta / \%$
Z907	-3.31	0.86	0.63	1.80
5-1	-3.75	0.76	0.54	1.56
5-2	-3.93	0.74	0.57	1.67
5-3	-2.40	0.70	0.48	0.82
5-21	-1.48	0.74	0.59	0.65

Tabelle 5-7: Photovoltaik Parameter, die den J-V Kurven entnommen werden konnten.

Die negativen Einflüsse des inversen Ladungstransfers in **5-3**, welcher mittels polaritätsabhängiger UV/Vis Spektroskopie nachgewiesen wurde, wirkten sich

entscheidend auf die Injektionsprozesse aus und resultierten in einer sehr niedrigen Injektionsrate. Daher konnte nur ein niedriger Wirkungsgrad von 0.82 % erzielt werden. Auch waren der Kurzschlussstrom von $I_{SC} = -2.40 \text{ mA/cm}^2$ und die Leerlaufspannungen $V_{OC} = 700 \text{ mV}$ ebenso wie der Füllfaktor von 48 % den Werten der Verbindungen **5-1** und **5-2** unterlegen. Für **6-21** ist die Erkenntnis zu treffen, dass trotz eines sehr hohen Füllfaktors und einer starken Extinktion der Lichtabsorption der Wirkungsgrad sehr niedrig liegt bei 0.65 %. Dies steht im direkten Zusammenhang mit dem Kurzschlussstrom von $I_{SC} = -2.40 \text{ mA/cm}^2$, was bedeutet, dass Ladungen nur in sehr geringem Maße injiziert werden können.

Die rechte Abbildung 5-24 zeigt die externen Quanteneffizienzen (EQE) durch die einzelnen Bauteile und in der kleinen Abbildung die internen Quanteneffizienzen (IQE). Sowohl **5-1** als auch **5-2** erreichten 30 % an EQE und IQE, während **6-3** und **6-21** bei etwa 15 % lagen. Diese Werte sind vergleichbar mit den erwarteten Kurzschlussströmen, welche von den sensibilisierten Zellen stammen. Die maximalen Photoströme wurden errechnet durch die Absorptionsspektren der Filme als -12.6 mA/cm^2 (**5-1**), -13.5 mA/cm^2 (**5-2**) -12.2 mA/cm^2 (**5-3**) und -14.8 mA/cm^2 (**5-21**), wenn die IQE mit 100 % angenommen wird. Jedoch wurden die nur 30 % (**5-1**), 29 % (**5-2**) 20 % (**5-3**) und 10 % (**5-21**) der erwarteten Kurzschlussströme jeweils gemessen. Diese Tatsache wurde den Verlusteffekten durch unvollständige Porenfüllung und bevorzugten Rekombinationsprozessen zwischen injizierten Elektronen und oxidierten Farbstoffmolekülen zugeschrieben. Für **5-23** ist offensichtlich, dass laut IQE Graph die Photonen in der rotverschobenen Region des Lichtspektrums in dem Bauteil gesammelt werden. Es ist sichtbar, dass die Frage nach der Konjugation der Ankergruppe in der Molekülstruktur keinen Einfluss auf die Übertragung auf das Leitungsband von TiO_2 hat, da sich die Leerlaufspannungen aller Verbindungen in einer Größenordnung befinden. Hingegen die Wahl des Akzeptor hat einen sehr einflussreichen Effekt auf die Wirkungsgrad in den Solarzellen, da die niedrigeren HOMO-Energieniveaus der Rhodanin-N-Essigsäurefarbstoffe, die Funktionsweise der Bauteile stark und ganz beeinträchtigen. Grundsätzlich muss gesagt werden, dass die erwarteten und berechneten Kurzschlussströme sehr vielversprechend waren und eine gute

Funktionsweise nahe legten, jedoch nicht bestätigt werden konnten. Im Vergleich mit der Literatur hatte die Erhöhung der Akzeptorstärke keinen positiven Einfluss auf die Wirkungsgrade in Solarzellen³¹.

5.3.1 Photoinduzierte Absorptionsspektroskopie

Um die Dynamik von angeregten Zuständen bei den Farbstoffen verfolgen und Rückschlüsse auf Vorgänge wie Ladungstrennung und –rekombination ziehen zu können, wurde die photoinduzierte Absorptionsspektroskopie (PIA) durchgeführt³⁷. Die PIA ist eine „Pump-Probe“ Methode, bei welcher ein gepulster Lichtstrahl bestimmter Wellenlänge die Probe anregt („Pump“) und ein Untersuchungslichtstrahl („Probe“) die angeregten Spezies untersucht. Man kann hierbei zwischen zwei Arten der PIA unterscheiden; der kontinuierlichen quasi-Gleichgewichts- und der zeitaufgelösten PIA³⁷.

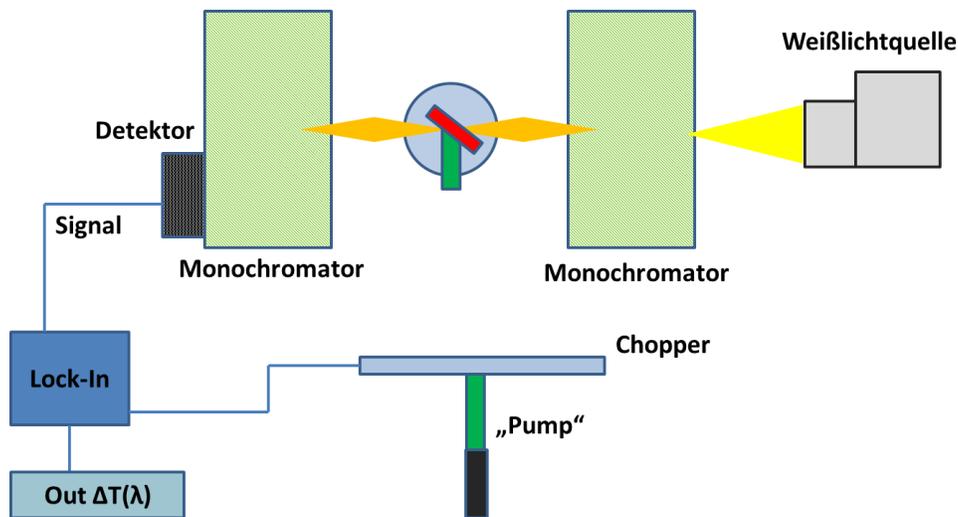


Abbildung 5-25: Schematischer experimenteller Aufbau der quasi-Gleichgewichts-PIA.

Im Folgenden wird im Detail auf die kontinuierliche quasi-Gleichgewichts-PIA eingegangen. Die Anregung der Probe geschieht dabei mittels eines Dauerstrichlaser (cw, engl. „continuous wave“) oder einer LED, während ein kontinuierlicher Weißlichtlaser den Farbstoff untersucht. Dadurch lassen sich langlebige angeregte Spezies, wie Ladungen oder Triplettzustände, im Mikrosekundenbereich detektieren.

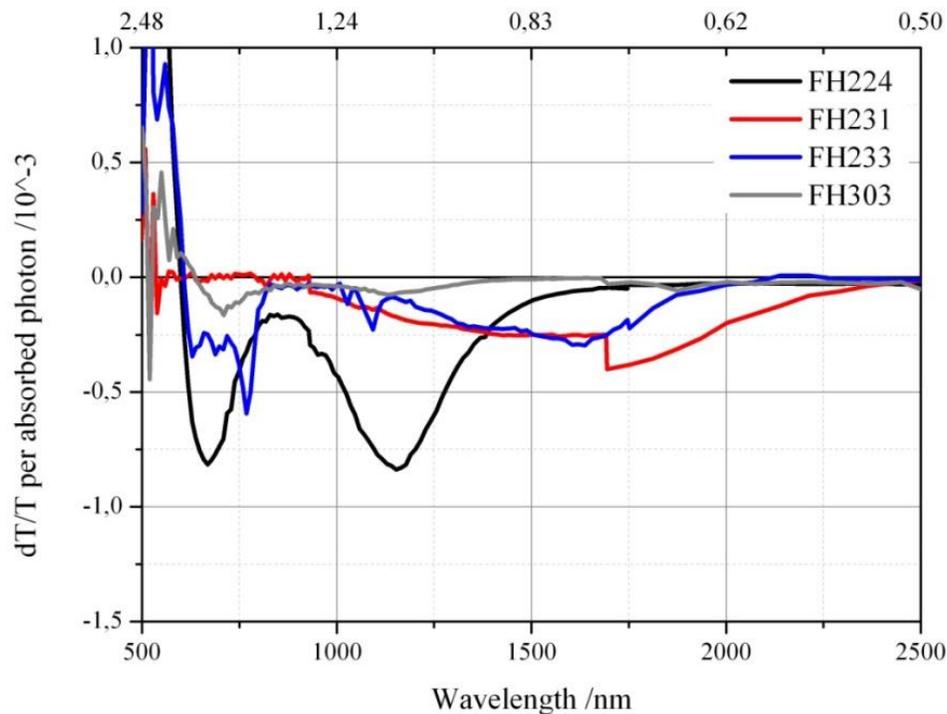


Abbildung 5-26: PIA-Ergebnisse der Farbstoffe 5-1, 5-2, 5-3 und 5-21.

Ein schematischer Versuchsaufbau ist in Abbildung 5-25 gezeigt. Es gilt, dass das detektierte Signal dabei proportional zu dem Produkt der Anzahl an angeregten Spezies, die dieses Signal verursacht, und deren Lebensdauer ist. Die Weißlichtquelle war eine 100 W Wolfram Halogenlichtquelle. Durch einen Monochromator wurde die zu messende Wellenlänge zu 500 – 4500 nm eingestellt. Anregung der Farbstoffe erfolgte mittels einer grünen Hochleistungs-LED bei 527 nm. Dabei standen Anregungs- und Weißlichtstrahl orthogonal zueinander. Der zweite Monochromator hinter dem Farbstoff garantierte, dass nur die gewünschte „Probe“-Wellenlänge gemessen wurde. Drei verschiedene Detektoren wurden verwendet, um den gesamten Wellenlängenbereich abzudecken. Da sich das Signal $\frac{\Delta T}{T}$ in Größenordnungen von 10^{-4} bewegt, brauchte man eine Verstärkung (hier „Lock-In“). Bei Wellenlängenbereichen, in denen typischerweise Photolumineszenz auftritt, wird zunächst das Signal ohne Anregung gemessen und von den späteren PIA-Messergebnissen subtrahiert³⁸. Wichtigstes Ziel dabei ist es, die spektrale Signatur von

Ladungen und Triplets zu bestimmen um bei einer späteren Untersuchung mittels der Ultrakurzzeitspektroskopie den interessanten Wellenlängenbereich zu betrachten und die Interpretation zu erleichtern^{39,40}. Mittels des Vergleiches der Signalstärke lässt sich auch auf die relative Effektivität der Ladungstrennung schließen.

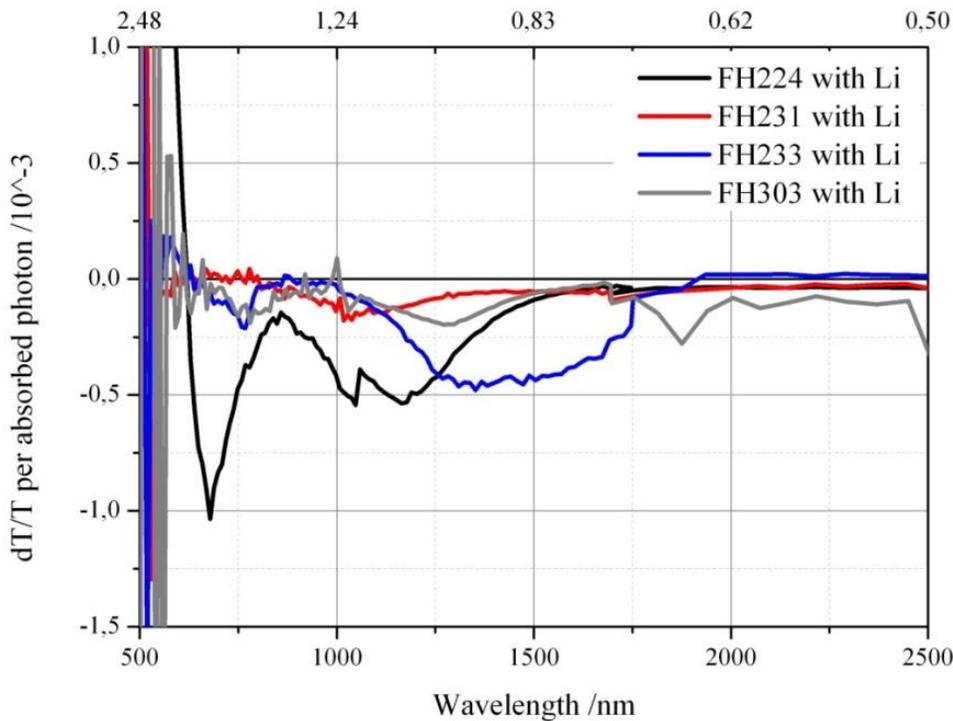


Abbildung 5-27: PIA-Ergebnisse der Farbstoffe **5-1**, **5-2**, **5-3** und **5-21** unter Zugabe von Li-TFSI auf einer amorphen Titanoxidschicht.

Des Weiteren lässt sich mittels quasi-Gleichgewichts-PIA die Regeneration des Farbstoffes in Farbstoffsolarzellen einfach untersuchen. Die Messungen wurden an den Farbstoffen **5-1** (hier **FPH224**), **5-3** (**FPH231**) und **5-2** (**FPH233**) und **5-21** (**FPH303**) bei Raumtemperatur durchgeführt. Zunächst wurden die reinen Farbstoffe auf TiO_2 untersucht (Abbildung 5-26), danach unter Zugabe des Lithiumsalzes (Li-TFSI, Abbildung 5-27) und letztendlich die vollständigen Komponenten einer Farbstoffsolarzelle (TiO_2 , Lithiumsalz, Farbstoff und Lochleiter) zusammengegeben (Abbildung 5-28). Diese Komponenten sind an dem Prozess der Ladungsentstehung und -trennung und der Regeneration beteiligt. Als Lochleiter

wurde das in der Literatur weitläufig verbreitete Spiro-MeOTAD verwendet. Die Abbildungen 5-26 und 5-27 zeigen qualitativ das stärkste Signal für den Farbstoff **5-1**, was für eine sehr hohe Ladungsinjektion des Farbstoffs spricht.

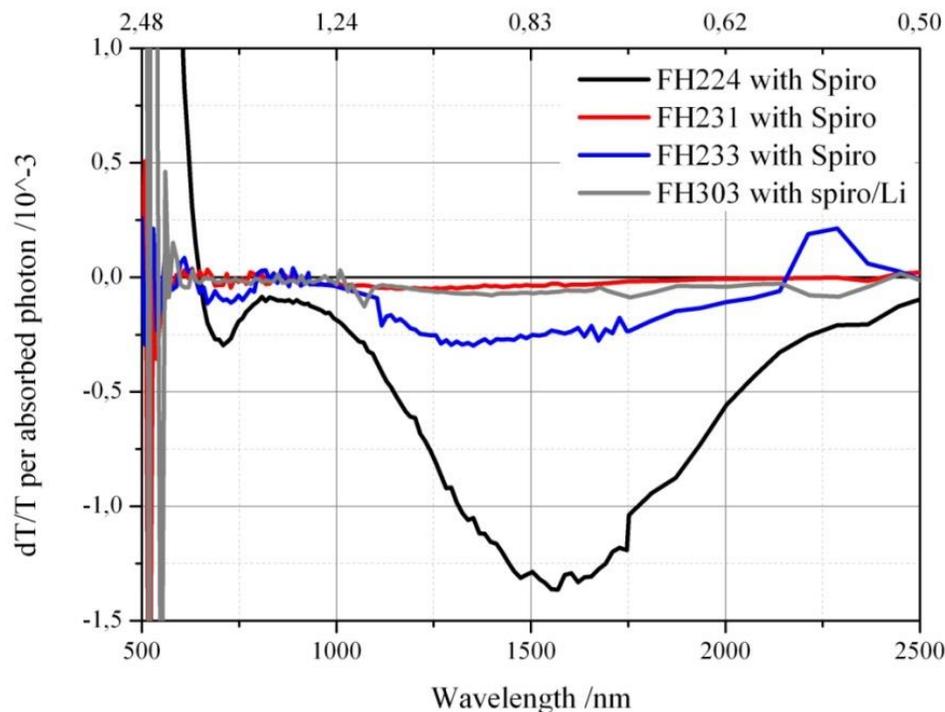


Abbildung 5-28: PIA-Ergebnisse der Farbstoffe **5-1**, **5-2**, **5-3** und **5-21** unter Zugabe von Lochleiter (Spiro-MeOTAD), Li-TFSI auf einer amorphen Titanoxidschicht.

Abbildung 5-27 zeigt deutlich, warum **5-1** gute Wirkungsgrade in Farbstoffsolarzellen zeigte. Es zeigen sich Signale von 1000-2500 nm, die von den bei der Regeneration des Farbstoffes entstehenden Spiro-MeOTAD-Kationen herrühren. Das deutliche Signal demonstrierte sowohl eine sehr gute Ladungsinjektion in TiO_2^{20} und die beste Regeneration in der Reihe der hier aufgeführten Farbstoffe. In Abbildung 5-28 ist zu erkennen, dass auch **5-2** eine starke Amplitude des PI Signals nach der Zugabe des Lithiumsalzes zeigte, welches die Ladungsinjektion erleichtert und damit für mehr Ladungsgeneration sorgt. Der scharfe Peak bei 770 nm ist der Absorption des Farbstoffkations zuzuordnen. **5-21** generierte nach Zugabe von Li-TFSI etwa doppelt so

viele Ladungsträger, diese waren jedoch nicht ausreichend, um mit den ausgezeichneten Eigenschaften von **5-1** und **5-2** zu konkurrieren. Der Farbstoff **5-3** zeigte ein 4-fach kleineres PI-Signal nach Zugabe des Li-TFSI und eine Rotverschiebung der Absorption. Dies lag an der Destabilisierung des Dipolmoments des angeregten Zustands. Dieser Farbstoff generiert in einem unpolaren Umfeld, welches der Polarität seines Grundzustands ähnlicher ist, mehr Ladungen und ist daher in Verbindung mit dem polaren Lithiumsalz nach Lichtanregung destabilisiert.

In der Literatur findet sich eine Studie zur PIA für das kommerzielle N719 (Di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)). Der Rutheniumkomplex zeigte in Farbstoffsolarzellen bereits Wirkungsgrade bis 11.1 %³⁴. Injektions- und Regenerationsprozesse konnten durch PIA untersucht werden. Zeitabhängige Messungen zeigten einen Anstieg der Signale mit zunehmendem Photonenstrom. Dies demonstrierte eine qualitativ gute Ladungsinjektion der Farbstoffe in TiO₂ – ein quantitativer Vergleich mit **5-1**, **5-2**, **5-3** und **5-21** war nicht möglich³⁹.

5.3.2 Photolumineszenzquantenausbeute

Um die Anzahl der emittierten Photonen bestimmen zu können, wurde die Photolumineszenzspektroskopie angewandt. Die hier beschriebene Methode basiert auf dem Grundgedanken, dass strahlende Prozesse (Photonenemission) und nicht-strahlende Prozesse (Ladungsinjektion) in direkter Konkurrenz zueinander stehen. Dabei wurden alle nicht-strahlenden Übergänge des Farbstoffs isoliert und angenommen, dass alle nicht-strahlenden Prozesse zu der Ladungsinjektion beitragen. Dadurch konnte ein sinnvoller Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften der Farbstoffe **5-1**, **5-2**, **5-3** und **5-21** und Rückschlüsse auf die Eigenschaften in den Solarzellen (Kurzschlussströme) gezogen werden^{7,41,42}.

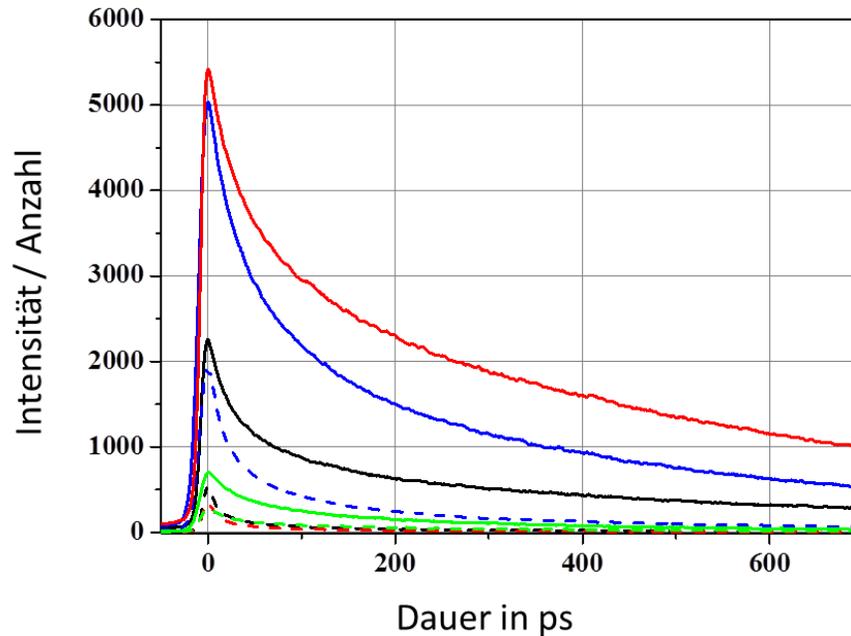


Abbildung 5-29: Einzelphotonenphotoluminzenzspektroskopie der Farbstoffe **5-1** (schwarz), **5-2** (blau), **5-3** (rot) und **5-21** (grün) auf Al₂O₃ (durchgezogene Linien) und TiO₂ (gestrichelte Linien).

Abbildungen 5-29 und 5-30 zeigen die Photoluminzenzintensität der gezählten Photonen der Proben entlang einer Zeitskala (Dauer, Pikosekunden) nach Anregung bei 400 nm mit einer Leistung von 0.5 mW. Die Abbildung 5-29 demonstriert die Änderung der Photoluminzenzintensität: Auf Al₂O₃ (durchgezogene Linien) waren Injektionsprozesse unterdrückt, während diese auf TiO₂ (gestrichelte Linien) begünstigt wurden. Durch Integration der beiden Graphen und Subtraktion der Werte konnte errechnet werden, wie gut ein Farbstoff Elektronen in das Leitungsband von TiO₂ injiziert. Interessanterweise zeigte **5-3** die höchste Löschung der Fluoreszenz von 97 %, obwohl die Lebenszeit zwischen Al₂O₃ (50 ps) und TiO₂ (25 ps) leicht variierte. Die Fluoreszenzlöschung der anderen Farbstoffe betrug 92 % (**5-1**), 81 % (**5-2**) und 63 % (**5-21**). Aus der Abklingkurve wurde festgestellt, dass sich die Lebensdauer der Fluoreszenz bei diesen Farbstoffen auf Al₂O₃ und TiO₂ nicht unterschieden. Daher wurde vermutet, dass der Ladungstransferprozess auf das Leitungsband der letztgenannten Oberfläche zwar sehr gut war, die Lebenszeiten aber zu gering um diesen Prozess festzustellen. Nach Verwendung des Lithiumsalzes Li-TFSI zeigten

die Farbstoffmoleküle sehr interessante Eigenschaften bezüglich ihrer Ladungsinjektion. Es wurde bestätigt, dass **5-1** und **5-2** Elektronen sehr gut in das Leitungsband von TiO_2 injizieren, da nach Zugabe des Lithiumsalzes die Anzahl der messbaren Photonen weiter sank. Nur noch 1.3 % bzw. 1.0 % der auf Al_2O_3 anfangs gemessenen Photonen waren auf TiO_2 in Anwesenheit von Li-TFSI detektierbar, was indirekt die Zunahme der nicht-strahlenden Prozesse (Ladungsinjektion) beweist (Abbildung 5-30). Für **5-3** wurde andererseits eine größere Anzahl Photonen nach Zugabe von Li-TFSI gemessen, was wiederum die Destabilisierung des angeregten Zustands in polaren Medien beschrieb. Im Falle des Moleküls **5-21** ergab sich eine nur geringe Abnahme (13%) der Photonenzahl während der Verarbeitung. Es konnte mit diesen physikalischen Messungen schlussfolgernd erläutert werden, warum für **5-1** und **5-2** gute Photoströme messbar waren. Diese wurden vorab anhand der Kurzschlussströme in Solarzellen experimentell bestimmt.

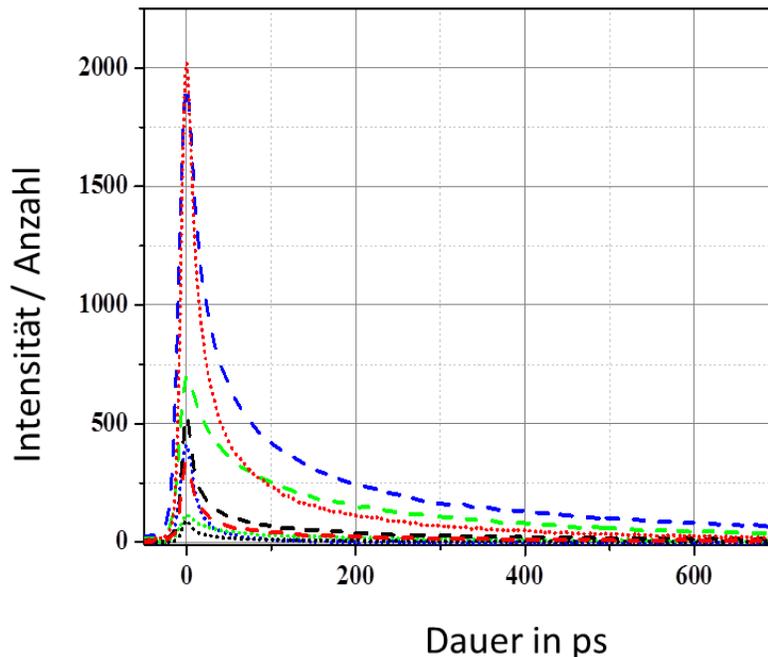


Abbildung 5-30: Farbstoffmoleküle **5-1** (schwarz), **5-2** (blau), **5-3** (rot) und **5-21** (grün) auf und TiO_2 in Anwesenheit (gestrichelte Linien) und Abwesenheit (gepunktete Linien) von Li-TFSI.

Die Gruppe von [REDACTED] untersuchte in der Literatur den Farbstoff D149 (5-[[4-[4-(2,2-Diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3-3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]methylen]-2-(3-ethyl-4-oxo-2-thioxo-5-thiazolidinylidene)-4-oxo-3-thiazolidinessigsäure), ein Indolen-basiertes D- π -A-System. Dieser erreichte einen Wirkungsgrad von 6 %. In ihren Untersuchungen konnten sie analog zu den hier gezeigten Messungen Photolumineszenzlebenszeiten des Farbstoffs von 50 ps auf Al₂O₃ und 20 ps TiO₂ finden. Die Löschung der Fluoreszenz betrug auf TiO₂ 50 % im Vergleich zu 97 % bei **5-3**. In ihrer Forschung konnten sie durch Zugabe von Spiro-MeOTAD die Lösung auf ca. 99 % steigern⁷.

5.4 Zusammenfassung

Dieses Kapitel behandelt die Synthese, optoelektronische Untersuchung und Anwendung in Farbstoffsolarzellen von sechs verschiedenen D- π -A-Systemen. Dabei wurden in der Darstellung der Verbindungen bei konstanter π -Brücke CDT drei unterschiedliche Donoreinheiten mit zwei Akzeptoren variiert. Synthetisch aufwendig konnten neue Triarylamine dargestellt werden, unter anderem das Indolocarbazolderivat **5-13**, welche jeweils eigene besondere Eigenschaften für die Anwendung in Solarzellen beinhalteten. Die optoelektronischen Untersuchungen ergaben für **5-1**, **5-2**, **5-21**, **5-22** und **5-23** einen starken intramolekularen Ladungstransfer, welcher durch polaritätsabhängige UV/Vis Spektroskopie bewiesen wurde. Für den Farbstoff **5-3** wurde die inverse Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Polarität des Lösungsmittels festgestellt, was in der Destabilisierung des angeregten Zustands in polaren Medien begründet liegt. Die Farbstoffe wiesen eine sehr hohe Extinktion von ca. 40000 L mol⁻¹cm⁻¹ auf und durch den „push-pull“-Effekt eine starke rotverschobene Absorptionsbande. Cyclovoltammetrie ergab HOMO-Energiewerte bei ca. -5.06 – -5.76 eV für die Farbstoffe mit Cyanacrylatankergruppe, während die Farbstoffe mit Rhodanin-N-Essigsäure als Akzeptoreinheit sehr starken Donorcharakter mit HOMO = -4.76 – -5.07 eV besaßen. In Kooperation mit [REDACTED] wurden Feststoffsolarzellen angefertigt und erzielten gute Ergebnisse für die Farbstoffe **5-1**, **5-2** und **5-3**. Die Wirkungsgrade von 3.2 -1.5 % sind verglichen mit dem [REDACTED] Farbstoff ID504 nur geringfügig schlechter. Besonders

auffällig war dabei ein Kurzschlussstrom von $I_{SC} = 9.05 \text{ mA/cm}^{-2}$ von **5-2** und damit eine bessere Ladungsinjektion als bei ID504. Die gemessenen Wirkungsgrade lagen zwischen 3-4 %. Im Vergleich zur Literatur waren alle Parameter deutlich niedriger, sowohl in Feststoffsolarzellen als auch in Flüssigsolarzellen. Zwar war der Optimierungsaufwand in den Kooperationen im Vergleich zu bekannten, kommerziellen Systemen geringer, rechtfertigt diesen deutlichen Unterschied dennoch nicht. Die Molekülstrukturen hatten Defizite in ihren optischen Eigenschaften: **5-1** zeigte einen im Vergleich zur Literatur eine blauverschobene Absorption und deckte somit das Solarspektrum ungenügend ab⁶, **5-3** konnte aufgrund des räumlich-ausfüllenden dendritischen Donors nur schlecht Ladungen auf das Leitungsband von TiO_2 übertragen; die Ladungen wurden durch Ausbildung von Radikalkationen am Donor lokalisiert. Einzig bei **5-2** wurde ein guter Kurzschlussstrom in Flüssigsolarzellen gemessen, welcher im Vergleich mit der Literatur dennoch geringer war.

In der Zusammenarbeit mit [REDACTED] wurden die Vergleichsuntersuchungen der Farbstoffe mit Cyanacrylatankergruppe (**5-1**, **5-2** und **5-3**) und denen mit Rhodanin-N-Essigsäureakzeptor (**5-21**, **5-22** und **5-23**) durchgeführt. Dabei wurden Feststoffsolarzellen angefertigt und physikalischen Prozesse mittels der PIA und zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie im Detail studiert. In PIA Studien, ebenso wie die zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie, wurde eine gute Ladungsinjektion in das Leitungsband von TiO_2 und eine gute Regeneration in den Grundzustand nach Photoanregung für **5-1** und **5-2** gefunden. Im Vergleich mit der Literatur hatte die Erhöhung der Akzeptorstärke zu Rhodanin-N-Essigsäure keinen positiven Einfluss auf die Wirkungsgrade in Solarzellen.

5.5 Literaturverzeichnis

- (1) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2605.
- (2) Tan, Y.; Liang, M.; Lu, Z.; Zheng, Y.; Tong, X.; Sun, Z.; Xue, S. *Organic Letters* **2014**, *16*, 3978.

- (3) Yella, A.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari Astani, N.; Teuscher, J.; Polander, L. E.; Mathew, S.; Moser, J.-E.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Frey, J. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2733.
- (4) Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12218.
- (5) Echeverry, C. A.; Herranz, M. A.; Ortiz, A.; Insuasty, B.; Martin, N. *New Journal of Chemistry* **2014**.
- (6) Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 591.
- (7) Snaith, H. J.; Petrozza, A.; Ito, S.; Miura, H.; Grätzel, M. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1810.
- (8) Burschka, J.; Dualeh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18042.
- (9) Hayashi, T.; Hori, I.; Baba, H.; Midorikawa, H. *The Journal of Organic Chemistry* **1965**, *30*, 695.
- (10) Park, S. S.; Won, Y. S.; Lee, W.; Kim, J. H. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 2830.
- (11) Namuangruk, S.; Fukuda, R.; Ehara, M.; Meeprasert, J.; Khanasa, T.; Morada, S.; Kaewin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 25653.
- (12) Fakis, M.; Dori, M.; Stathatos, E.; Chou, H.-H.; Yen, Y.-S.; Lin, J. T.; Giannetas, V.; Persephonis, P. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2013**, *251*, 18.
- (13) Planells, M.; Pelleja, L.; Clifford, J. N.; Pastore, M.; De Angelis, F.; Lopez, N.; Marder, S. R.; Palomares, E. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 1820.
- (14) Bai, Y.; Zhang, J.; Zhou, D.; Wang, Y.; Zhang, M.; Wang, P. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11442.
- (15) Wu, C.-G.; Shieh, W.-T.; Yang, C.-S.; Tan, C.-J.; Chang, C.-H.; Chen, S.-C.; Wu, C.-Y.; Tsai, H.-H. *G. Dyes and Pigments* **2013**, *99*, 1091.

- (16) Kim, S. H.; Choi, J.; Sakong, C.; Namgoong, J. W.; Lee, W.; Kim, D. H.; Kim, B.; Ko, M. J.; Kim, J. P. *Dyes and Pigments* **2015**, *113*, 390.
- (17) Zhou, D.; Cai, N.; Long, H.; Zhang, M.; Wang, Y.; Wang, P. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 3163.
- (18) Chai, Q.; Li, W.; Wu, Y.; Pei, K.; Liu, J.; Geng, Z.; Tian, H.; Zhu, W. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 14621.
- (19) Gao, P.; Tsao, H. N.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Organic Letters* **2012**, *14*, 4330.
- (20) Howard, I. A.; Meister, M.; Baumeier, B.; Wonneberger, H.; Pschirer, N.; Sens, R.; Bruder, I.; Li, C.; Müllen, K.; Andrienko, D.; Laquai, F. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, n/a.
- (21) Li, C.; Wonneberger, H. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 613.
- (22) Gryn'ova, G.; Barakat, J. M.; Blinco, J. P.; Bottle, S. E.; Coote, M. L. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 7582.
- (23) Lin, R. Y.-Y.; Chu, T.-C.; Chen, P.-W.; Ni, J.-S.; Shih, P.-C.; Chen, Y.-C.; Ho, K.-C.; Lin, J. T. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2221.
- (24) Murakami, T.; Kato, F.; Oyaizu, K.; Nishide, H. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2010**, *23*, 353.
- (25) Dapperheld, S.; Steckhan, E.; Brinkhaus, K.-H. G.; Esch, T. *Chemische Berichte* **1991**, *124*, 2557.
- (26) Cai, N.; Moon, S.-J.; Cevey-Ha, L.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1452.
- (27) Feng, Q.; Zhang, Q.; Lu, X.; Wang, H.; Zhou, G.; Wang, Z.-S. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 8982.
- (28) Zhou, D.; Yu, Q.; Cai, N.; Bai, Y.; Wang, Y.; Wang, P. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 2030.
- (29) Wang, J.; Li, M.; Qi, D.; Shen, W.; He, R.; Lin, S. H. *RSC Advances* **2014**, *4*, 53927.
- (30) Fischer, M. K. R.; Wenger, S.; Wang, M.; Mishra, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1836.

- (31) Ganesan, P.; Chandiran, A.; Gao, P.; Rajalingam, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 16896.
- (32) Meyer, T.; Ogermann, D.; Pankrath, A.; Kleinermanns, K.; Müller, T. J. J. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 3704.
- (33) Liang, M.; Xu, W.; Cai, F.; Chen, P.; Peng, B.; Chen, J.; Li, Z. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 4465.
- (34) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2474.
- (35) Ohishi, Y.; Mukai, T.; Nagahara, M.; Yajima, M.; Kajikawa, N.; Miyahara, K.; Takano, T. *CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN* **1990**, *38*, 1911.
- (36) Li, S.-L.; Jiang, K.-J.; Shao, K.-F.; Yang, L.-M. *Chemical Communications* **2006**, 2792.
- (37) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 3371.
- (38) Gehrig, D. W.; Roland, S.; Howard, I. A.; Kamm, V.; Mangold, H.; Neher, D.; Laquai, F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 20077.
- (39) Kanemoto, K.; Domoto, S. *Thin Solid Films* **2014**, *554*, 226.
- (40) Dössel, L. F.; Kamm, V.; Howard, I. A.; Laquai, F.; Pisula, W.; Feng, X.; Li, C.; Takase, M.; Kudernac, T.; De Feyter, S.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5876.
- (41) Su, H.-C.; Lin, Y.-H.; Chang, C.-H.; Lin, H.-W.; Wu, C.-C.; Fang, F.-C.; Chen, H.-F.; Wong, K.-T. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 5521.
- (42) Ariu, M.; Lidzey, D. G.; Sims, M.; Cadby, A. J.; Lane, P. A.; Bradley, D. D. C. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, 9975.

6 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue konjugierte D-A-Polymere dargestellt und hinsichtlich ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht.

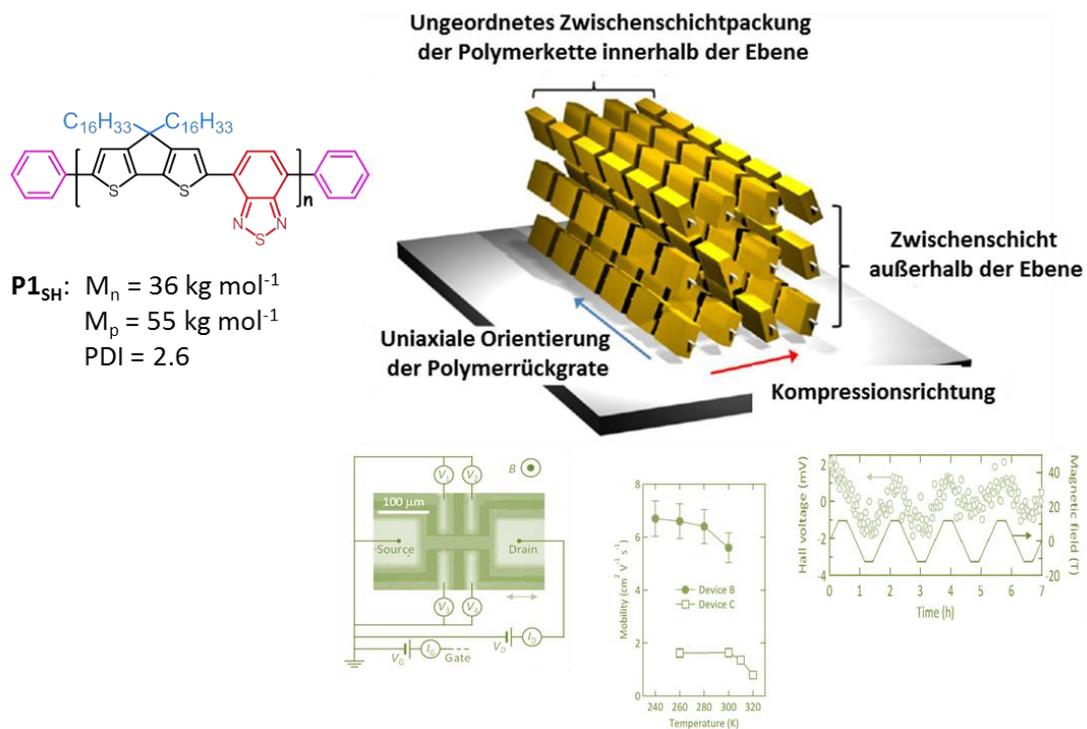


Abbildung 6-1: CDT-BTZ-Polymer **P1_{SH}**: links: Auswertung der GPC; rechts: Anordnung der Polymerketten nach Kompression und elektronische Anwendung in FETs.

Durch Prozessierung (fraktionierte Soxhlet-Extraktion mit chlorierten Lösungsmitteln und THF) konnte ein hochmolekulares Polymer **P1_{SH}** mit einem M_n von 36 kg mol^{-1} und M_p von 55 kg mol^{-1} erhalten werden. **P1_{SH}** entbehrte niedermolekularer Polymerketten. In GIWAXS-Studien wurde eine hohe lamellare Ordnung, π - π Abstände in meridionaler und äquatorialer Ebene von 0.35 nm und eine eng verteilte intramolekulare Packung von 2.55

nm festgestellt. In dünnen Filmen, welche in Kooperation mit [REDACTED] mittels einer Kompressionsmethode zur Ausrichtung der Polymere (Abbildung 6-1) fabriziert wurden, wurde eine Ladungsträgermobilität in FETs von über $5.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur gemessen, bei niedrigen Temperaturen (240 K) $6.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Diese negative Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgermobilität war das erste Indiz für einen Bandartigen Ladungstransport. Aufgrund dieses hohen Ladungstransports und der Abwesenheit niedermolekularer Polymerketten innerhalb des Polymers konnte erstmals eine Messung eines HALL-Effektes bewerkstelligt werden. Dies war der erste Beweis eines Band-artigen Ladungstransportes an einem Polymerhalbleiter.

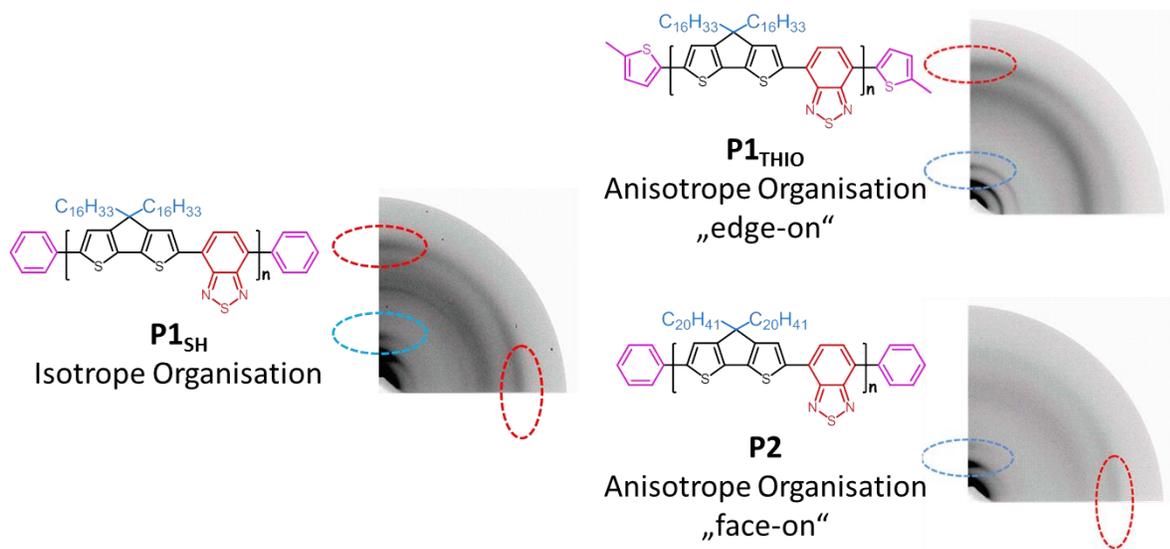


Abbildung 6-2: Unterschied zwischen isotroper (**P1**, links) und anisotroper (**P1_{THIO}** und **P2**, rechts) Organisation; festgestellt durch GIWAXS.

Eine weitere Herangehensweise hin zu optimierten Materialien für die organische Elektronik wurde durch die synthetische Veränderung der Molekülstruktur des Polymers **P1** beschrieben. Durch gezielte Modifikation jeweils eines Bestandteils des ursprünglichen CDT-BTZ Polymers **P1** konnte eine Reihe an neuen Polymeren dargestellt und in Zusammenhang zwischen Struktur und elektronischen Eigenschaften analysiert werden. **P1_{THIO}** und **P2** unterschieden sich deutlich von **P1** in Bezug auf ihre supramolekularen Eigenschaften. Reflexe zweiter (**P1_{THIO}**) und dritter (**P2**) Ordnung in GIWAXS-Messungen

sprachen für eine gute zwischenlamellare Organisation. Besonders auffällig waren die Reflexe, welche den π - π -Wechselwirkungen entsprachen, da diese anisotrop in äquatorialer (**P1_{THIO}**) oder meridionaler (**P2**) Ebene festgestellt wurden. Somit wurde durch minimale Strukturveränderung ein Unterschied zwischen isotroper (**P1**) und anisotroper (**P1_{THIO}** und **P2**) Organisation erreicht. Der direkte Zusammenhang zwischen Substituentenlänge und intrakolumnarem Abstand konnte ebenso erfolgreich demonstriert werden. In FETs wurden maximale Ladungsträgermobilitäten von $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**P1_{THIO}**) und $6.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**P2**) gemessen. Durch parallele Anordnung der Elektroden zur Ausrichtungsrichtung des Polymers **P2** in dünnen Filmen konnte der Ladungstransport im Vergleich zu **P1_{SH}** gesteigert werden. Ein zielführender Schritt wäre in Zukunft die Optimierung der Reaktionsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Reaktionszeit) und die Molekulargewichtssteigerung (Soxhlet-Extraktion) für **P2** durchzuführen. Zur Verbesserung der Ladungsträgermobilität werden in enger Kooperation mit Physikern gleichermaßen Fortschritte in der Verarbeitungstechnik nötig. Wie beispielsweise von Prof. HEEGER gezeigt, kann durch gezielte hydrophobe Oberflächenfunktionalisierung mit nicht-fluorierten Reagenzien und Sandwich-Architektur des FETs eine hohe Ladungsträgermobilität erreicht werden. Synthetisch nicht auszuschließen wäre auch das Einführen noch längerer linearer Alkylketten, welche jedoch nicht kommerziell erhältlich sind und mit hohem Syntheseaufwand einhergehen. Eine systematische Studie, welche die Seitenkettenlänge eines **CDT-BTZ**-Polymers mit dessen Ladungsträgermobilität korreliert, erscheint sinnvoll für zukünftige Arbeiten^{1,2}.

Zudem konnte die erste Synthese von D-A-Polymeren, welche stereoisomere Alkenylsubstituenten beinhalten, bewerkstelligt werden. Es wurden zwei Polymere erhalten, **P6** und **P7**, welche Formunterschiede zwischen den Substituenten aufgrund der *cis*- beziehungsweise *trans*-ständigen Doppelbindung hatten. Diese bewirkten eine klare Ungleichheit der Polymere **P6** und **P7** in Bezug auf das Ineinandergreifen dieser löslichkeitsfördernden Gruppen in den lamellaren Zwischenschichten. Die Zickzack-Form in den *trans*-Alkenen forcierte dieses Ineinandergreifen der Substituenten in der lamellaren Ebene, während die gekrümmte Form der Substituenten mit Doppelbindung in *cis*-Stellung

hinderlich in diesem Zusammenhang und deshalb ungünstig für die Organisation des Polymers **P6** war. Daher organisierte sich das Polymer **P7** in höher geordneten Strukturen als **P6**. Für **P7** wurde eine Zwischenschichtdistanz von 2.48 nm gefunden; der Abstand für **P6** lagen deutlich weiter entfernt bei 2.66 nm. Interessanterweise war der Abstand für **P7** kleiner als für das beschriebene **P1** (2.55 nm) mit linearen, gesättigten Hexadecylketten. Dies verdeutlichte eine sehr dichte Packung für **P7**. Dies unterstrich den besonderen Einfluss der Zickzack-Form der *trans*-Seitenketten. Es wurde für **P7** eine erwartete, verminderte Löslichkeit festgestellt; eine Tatsache, welche die Wichtigkeit der Isomerisierung der *cis*-Doppelbindungen in den Seitenketten von **P6** zu den *trans*-Isomeren unterstrich. Diese Konfigurationsänderung in den Alkenylsubstituenten führte zu einer Formangleichung an die Seitenketten in **P7** und wurde vorteilig für die Ordnung der Polymerschichten gefunden. Durch die Werte der FWHM-Parameter in GIWAXS-Messungen gelang die Bestimmung von verringerten Kohärenzlängen der Zwischenschichten und die Bestätigung der höheren Ordnung der isomerisierten **P6** Polymere (Feststoff, Lösung).

P6, **P7** und die isomerisierten **P6** Polymere zeigten niedrigere Sperrströme für die beiden letztgenannten und daher auch ein besseres An/Aus-Verhalten. Durch Isomerisierung von **P6** im Film konnte mittels Diphenylsulfid und Lichtanregung ebenso der Einschaltstrom in Regionen von **P7** verändert werden. Diese Phänomene konnten durch die höhere Ordnung und die kleineren Zwischenschichtabstände für die Polymere mit *trans*-konfigurierten Seitenketten erklärt werden, welche den Ladungseinfang an den mittleren Grenzflächen zwischen den Schichten reduzierten. Nichtsdestotrotz konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ladungsträgermobilitäten festgestellt werden ($0.3 - 0.6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Löslichkeitsunterschiede bis zu 30 %, welche durch die Formangleichung während der Isomerisation der *cis*-Substituenten in **P6** zu den *trans*-Isomeren auftraten, wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie nachvollzogen. Abschließend lässt sich sagen, dass eine neue Methode in der Optimierung von der Morphologie von dünnen Halbleiterfilmen gefunden und angewandt wurde, welche eine neue Perspektive in der Halbleitertechnologie beschreibt. Durch chemische Behandlung konnten Filme, welche

aus dem gut löslichen **P6** prozessiert wurden, modifiziert und in der Anwendung verbessert werden. Dieses Konzept kann in naher Zukunft auch in anderen Zielgebieten der organischen Elektronik Anwendung finden. So ist denkbar, dass auch andere bekannte Polymere durch diese Prozessierbarkeitsoptimierung profitieren können. Eine generelle Studie von Polymeren mit isomeren Seitenketten könnte das Ziel weiterführender Arbeiten sein. Aber auch Nanographenausschnitte wie Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) könnte in folgenden Arbeiten Mittelpunkt des Interesses sein, da sich stereoisomere Seitenketten auf das Ausbilden von unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen auswirken könnte^{3,4}.

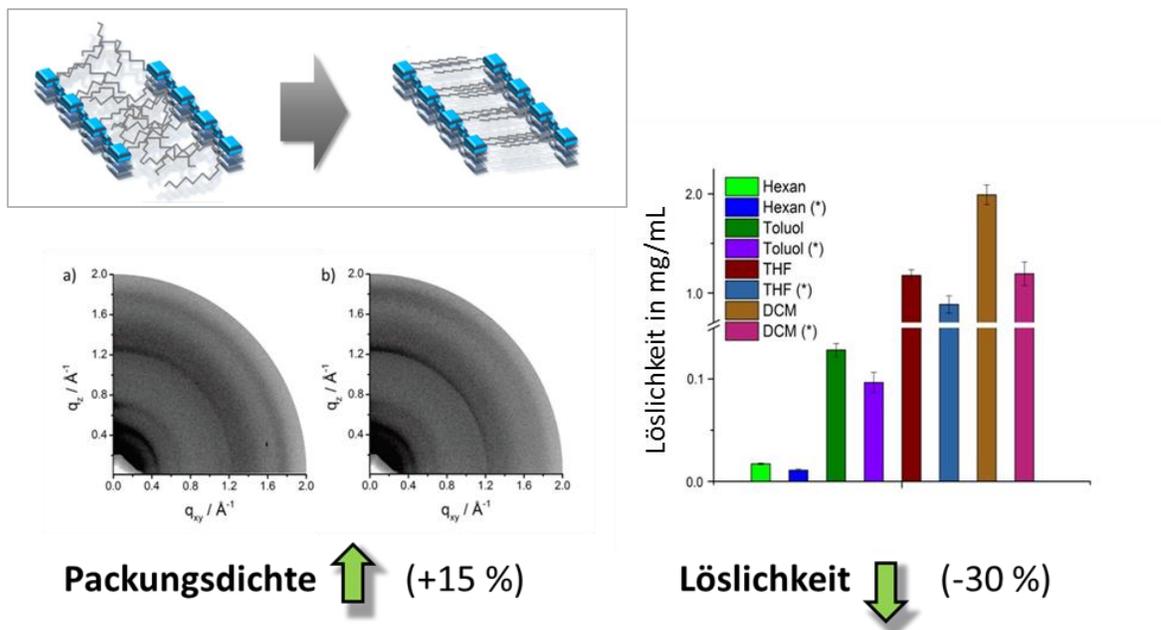


Abbildung 6-3: Auswertung der Isomerisierungsstudien für **P6**: links: GIWAXS-Bilder der isomerisierten P6; rechts: Löslichkeitsveränderung vor und nach Isomerisierung.

Das letzte Kapitel behandelte die Synthese, die optoelektronische Untersuchung und die Anwendung in Farbstoffsolarzellen von neuen D- π -A-Systemen. In Feststoffsolarzellen wurden die Farbstoffe **5-1**, **5-2** und **5-3** untersucht und es konnten Wirkungsgrade von 3,2 - 1,5 % gefunden werden. Auffällig war dabei ein Kurzschlussstrom von $I_{SC} = 9,05 \text{ mA/cm}^2$ von **5-2** und die damit bessere Ladungsinjektion als bei dem Vergleichsfarbstoff ID504. Die Kurzschlussströme für **5-2** und für **5-1** waren in Flüssigsolarzellen und die Wirkungsgrade

lagen bei 3-4 %. Im Vergleich zur Literatur waren diese Wert dennoch deutlich niedriger, da die Verbindungen in sich Defizite für optimale Energiekonversion trugen. Physikalische Prozesse, welche in den Solarzellen relevant sind, konnten mittels der PIA und PQLE im Detail studiert werden. Es wurde bewiesen, dass Ladungen in den Farbstoffen **5-1** und **5-2** gut injiziert werden, jedoch war die Übertragung auf das Leitungsband von TiO_2 schlechter als bei dem verwendeten Vergleichsfarbstoff **Z907**. Zusätzlich zeigten **5-1** und **5-2** in PIA Studien, ebenso wie PLQE Studien, eine gute Ladungsinjektion in das Leitungsband von TiO_2 und eine gute Regeneration in den Grundzustand nach Photoanregung. Damit wurde eine Erklärung des guten Kurzschlussstroms von **5-1** geliefert.

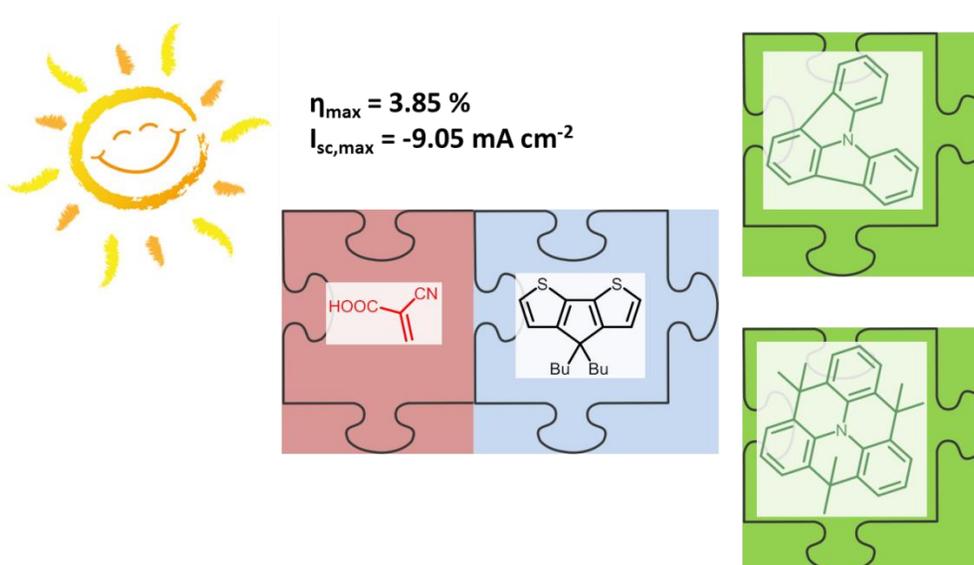


Abbildung 6-4: Illustrierte Auswertung der Ergebnisse der Synthesereihe der Farbstoffe **5-1**, **5-2**, **5-3**, **5-21**, **5-22** und **5-23**. Donoren (grün), Akzeptoren (rot), welche durch eine CDT-Einheit verbrückt wurden.

Weitere Optimierungsmöglichkeiten für Solarzellen bestehen in der Fabrikation der Solarzellen wie zum Beispiel dem Einsatz moderner Lochleitersystemen wie Cs_2SnI_6 ⁵ und der Dotierung des TiO_2 mit Antimon oder Magnesium⁶, was zur besseren Ladungsübertragung zwischen den verwendeten Komponenten dienen kann. Auch in synthetischer Hinsicht können durch Strukturvariation weiterhin Erfolge erzielt werden. Synthetische Weiterentwicklungen der Donoren könnten den Einsatz von Methoxy- oder

Alkoxy substituenten an den offenen *para*-Arylpositionen von **5-1** und **5-2** umfassen. Studien zeigten bereits, dass die selektive Positionierung dieser Gruppen an der Peripherie von D- π -A-Farbstoffen den Wirkungsgrad in Solarzellen erhöhen kann⁷. Dies würde ebenso die mögliche Oxidation dieser Positionen verhindern, aber gleichzeitig auch den Donorcharakter von **5-1** justieren bzw. erhöhen und die Absorption bathochrom verschieben⁸.

6.1 Literaturverzeichnis

- (1) Lee, J.; Chung, J. W.; Jang, J.; Kim, D. H.; Park, J.-I.; Lee, E.; Lee, B.-L.; Kim, J.-Y.; Jung, J. Y.; Park, J. S.; Koo, B.; Jin, Y. W.; Kim, D. H. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 1927.
- (2) Liu, D.; Xiao, M.; Du, Z.; Yan, Y.; Han, L.; Roy, V. A. L.; Sun, M.; Zhu, W.; Lee, C. S.; Yang, R. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 7523.
- (3) Piot, L.; Marchenko, A.; Wu, J.; Müllen, K.; Fichou, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16245.
- (4) Dössel, L. F.; Kamm, V.; Howard, I. A.; Laquai, F.; Pisula, W.; Feng, X.; Li, C.; Takase, M.; Kudernac, T.; De Feyter, S.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5876.
- (5) Lee, B.; Stoumpos, C. C.; Zhou, N.; Hao, F.; Malliakas, C.; Yeh, C.-Y.; Marks, T. J.; Kanatzidis, M. G.; Chang, R. P. H. *Journal of the American Chemical Society* **2014**.
- (6) Xu, X.; Bai, S.; Fang, Y.; Chen, A.; Li, D.; Lin, Y. *Electrochimica Acta* **2014**, *145*, 286.
- (7) Kim, S. H.; Choi, J.; Sakong, C.; Namgoong, J. W.; Lee, W.; Kim, D. H.; Kim, B.; Ko, M. J.; Kim, J. P. *Dyes and Pigments* **2015**, *113*, 390.
- (8) Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 591.

7 Experimentaltteil

7.1 Allgemeine Methoden

7.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die Reagenzien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Acros Organics, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich und TCI Europe bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet, sofern nicht anders angegeben. Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurden deuterierte Lösungsmittel der Firma Deutero GmbH bezogen.

7.1.2 Chromatographie

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator 60 F254 der Firma Machery-Nagel verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte anhand der Eigenfarbe, durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm und durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm. Für die präparative Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Kieselgel (Silica) der Korngrößen 0,040-0,063 mm oder 0,063-0,200 mm der Firma Merck eingesetzt. Für die präparative Gel-Permeations-Chromatographie wurde das Gel „Bio-Beads S-X1 Beads, 200-400 Mesh“ der Firma Bio-Rad Laboratories Inc. verwendet, das vor der Verwendung mehrfach mit dem jeweiligen Laufmittel extrahiert wurden.

7.1.3 Schutzgasatmosphäre

Wenn Reaktionen unter Schutzgas ausgeführt wurden, wurde Argon der Firma Linde verwendet, das vorher mittels Hydrosorb und Oxysorbfiltern der Firma Messer, Griessheim von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit wurde. Bei der Reaktionsdurchführung

wurden die Reaktionslösungen – sofern nicht anders angegeben – durch Einleiten eines Argonstroms entgast.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Massenspektrometrie

FD-Massenspektren wurde aufgenommen auf einem VG Instruments ZAB 2-SE-FPD mit 8 kV und MALDI-TOF-Spektren auf einem Bruker Daltonic Reflex Gerät. Zur Kalibrierung wurde jeweils eine Fulleren-Mischung (Sigma–Aldrich, CAS 131159-39-2) verwendet. Falls nicht anders angegeben wurde bei MALDI-Messungen aus Lösung Dithranol (1,8,9-Anthracenetriol) als Matrix verwendet und bei lösungsmittelfreier Probenvorbereitung Tetracyanoquinodimethan (TCNQ), das in einer Kugelmühle mechanisch mit der Probe homogenisiert wurde. Die hochaufgelöste Elektrospraymassenspektrometrie (HR-ESI) wurde an der Universität Mainz an einem QToF Ultima 3 Spektrometer der Firma Micromass/Waters durchgeführt.

7.2.2 NMR Spektroskopie

^1H , ^{13}C , H-H-COSY-, C-H-COSY-, DOESY- und NOESY-NMR-Spektroskopie wurde durchgeführt in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln an den Geräten Bruker DPX 250 (250 MHz), Bruker AMX 300 (300 MHz), Bruker DRX 500 (500 MHz) und Bruker DRX 700 (700 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind in der δ -Skala in ppm angegeben und beziehen sich auf den internen Standard Tetramethylsilan, welches dem Lösungsmittel zugesetzt wurde. Die Kopplungskonstanten werden in Hertz ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur weiteren Charakterisierung der Signale werden folgenden Abkürzungen für die jeweiligen Spinmultiplizitäten angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, Quartett, m = Multiplett.

7.2.3 Elementaranalyse

Die elementare Zusammensetzung von Festkörperproben hinsichtlich des Gehaltes an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurde mittels eines „Foss Heraeus Vario EL“ im

analytischen Labor der organischen Chemie an der Johannes Gutenberg Universität Mainz ermittelt. Proben mit einer öligen Konsistenz wurden nicht analysiert, da es dort kaum möglich ist, Reste an Gasen oder Lösungsmittel vollständig zu entfernen.

7.2.4 UV/Vis Spektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem Perkin-Elmer V900 Spektrometer aufgenommen. Messungen in Lösung wurden in Küvetten aus Quarzglas mit 1cm Dicke (Hellma) durchgeführt, Filme wurden auf Quarzglasplättchen mit einer Dicke von 1 mm gemessen. Als Lösungsmittel wurde, falls nicht anders angegeben, Chloroform (Reinheitsgrad „für die Spektroskopie, Uvasol“) verwendet.

7.2.5 IR-Spektroskopie

FT-IR-Spektren wurden an einem Nicolet 730, welches mit einer ATR-Einheit (Zn-Se-Kristall) ausgestattet war, aufgenommen. Die Peaks sind in der Einheit cm^{-1} angegeben.

7.2.6 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenz-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem SPEX-Fluorolog II (212) Spektrometer aufgenommen unter Anregung durch eine Xenon-Bogenlampe XBO (450 W, Osram) mit den Detektoren PMT R 508 und PMT R 928 (Hamatsu). Die Messungen wurden in Lösung in Küvetten aus Quarzglas mit 1cm Dicke (Hellma) durchgeführt.

7.2.7 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA)

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde im Temperaturbereich von -150 °C bis zur thermischen Zersetzung gemessen an einem Mettler DSC 30 Gerät mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C pro Minute . Sofern nicht anders angegeben, wurde der zweite Heiz- / Kühlzyklus ausgewertet, und die angegebenen Übergänge sind endotherm. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde an einem Mettler TG 50 durchgeführt.

7.2.8 Röntgenbeugung

Zweidimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (2DWAXS) wurden durchgeführt unter Verwendung einer Rigaku 18 kW-Drehanode mit Punktfokus Geometrie und Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm), die mit einem doppelten Graphit-Monochromator gefiltert wurde. Zur Detektion wurde ein 2D Siemens-Detektor eingesetzt. GIWAXS Experimente wurden an einem Siemens-Kristalloflex mit einer Kupferanode, welche mit 30 kV und 20 mA operiert, durchgeführt mit einem MAR345 Detektor. Die Strahlengröße betrug 0.05 x 0.5 mm und die Proben wurden unterhalb des kritischen Winkel der totalen Reflektion unter Berücksichtigung des eintreffenden Röntgenstrahls (0.18°) angeregt. Die Streuintensität wurde detektiert auf einer zweidimensionalen Abbildungsebene (MAR345) mit einer Pixelgröße von 150 μm (2300 x 2300 Pixel). Der Abstand zwischen Detektor und Probe betrug 345 mm. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Datasqueeze Software.

7.2.9 Polymeranalytik

Analytische GPC wurde, solange nicht anders angegeben, in 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt mit Säulenmaterial SD+ (PSS) 0,8x30 cm mit 10 μm Partikelgröße, einer Flussrate von 1 ml/min und einer Säulentemperatur von 130°C. Probenauftragung erfolge mittels „Waters 717plus“ und das System arbeitete mit einer „Waters 515“ Pumpe und einer Kombination aus ERC RI-101 und UV S-3702 (SOMA) Detektoren. Als Referenz wurde ein Polystyrol-Standard verwendet.

7.2.10 HPLC-Analyse

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurde an einer Maschine, welche aus seiner quarternären Gradientenpumpe Agilent Series 1100 mit einem Agilent Series 1200 Diodendetektor der Wellenlänge 320 nm bestand, durchgeführt. Die Säulen waren von der Firma Thermo, des Types Fluophase RP und hatten 100 mm Länge und 4 mm Weite. Die Partikelgröße betrug 5 μm und die Flußrate war 1 mL min⁻¹.

7.2.11 Cyclovoltammetrie

Zur Ermittlung der Redoxpotentiale wurde ein "EG&G Princeton Applied Research Potentiostat" verwendet. Als Elektrolyt wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat gewählt. Als Elektroden dienten eine Glaskohle-Arbeits Elektrode, eine Platin-Gegenelektrode und eine Silber-Referenzelektrode. Die Auswertung erfolgte durch die "onset"-Methode. Orbitalenergien wurden aus den aufgenommenen Redoxpotentialen unter der Annahme berechnet, dass das Ferrocen/Ferrocenium-Potential um 4.8 V unterhalb des Vakuumlevels liegt.

7.3 Anwendungsbezogene Untersuchungsmethoden

7.3.1 Feldeffekttransistoren

Eine 300 nm dicke SiO₂ Schicht bedeckt mit hoch-dotiertem Silizium, welches als Gate-Elektrode diente, wurde mit HMDS funktionalisiert, um interfaciale Korngrenzen zu minimieren. Die Filme konnten durch das „drop-cast“ Verfahren aus einer 2 mg mL⁻¹ o-Dichlorobenzollösung unter Stickstoffatmosphäre bei 100 °C fabriziert werden. Anschließend wurden die Filme bei 200 °C unter Schutzgasatmosphäre, welche Oxidation verhindert, für eine Stunde angeregt. Die Kanallängen und -breiten waren 10 bzw. 700 µm. Die Messungen wurden mittels Keithley 4200 SCS ausgeführt.

7.3.2 Mehrschichtensolarzellen

Die Solarzellen wurden auf ITO-bedeckten Glassubstraten, welche im Ultraschallbad gereinigt wurden, hergestellt. Anschließend wurde eine 20 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht durch „spin-coating“ aufgetragen. Die Proben wurden gemeinsam mit PC₆₁BM ebenfalls durch „spin-coating“ zu Filmen verarbeitet und mittels „Plasma-etching“ für 15 min geformt. Darauf folgend wurde der Film unter Argon bei 120 °C angeregt. Die Bauteilcharakterisierung erfolgt unter Argonatmosphäre an einem Solar Simulator (Steuernagel Lichttechnik GmbH, Germany) mit einer 575 W Metallhalogenid Lampe kombiniert mit einem Filtersystem, welches AM1.5G Bedingungen realisierte. Die Intensität

betrug 90 mW cm^{-2} . Die Strom-Spannung-Kurven wurden mittels einer Keithley 236 Einheit gemessen. Dies geschah in analoger Weise für die EQE-Messungen.

7.3.3 Farbstoffsolarzellen

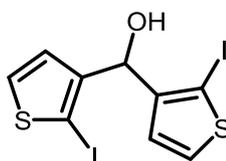
1) Feststoffsolarzellen: Fluoriertes SnO_2 (FTO) – Glas (Pilkington, TEC-15) wurde benutzt um die Solarzellen zu fertigen. Die Oberfläche wurde im Plasma unter Argonatmosphäre bei 0.2 mbar und 300 W für 15 min gereinigt. Eine Isolationsschicht wurde via Spraypyrolyse aufgetragen, um den direkten Kontakt zwischen den Elektronen im Metalloxid und dem Lochleiter zu verhindern. Um die aktive Schicht darzustellen, wurde der Precursor (Diisopropoxy)titan-bis(acetylacetonat) (Sigma-Aldrich, CAS 17927-72-9) auf die Schicht aufgetragen und bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pyrolisiert. Die Schichtdicke betrug danach 100 nm. Anschließend wurde eine $2 \text{ }\mu\text{m}$ dicke mesoporöse TiO_2 -Schicht aufgetragen und gesintert bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Farbstoff wurde durch Eintauchen des Bauteils in eine THF-Lösung des korrespondierenden Farbstoffs aufgebracht. Als Lochleiter diente *spiro*-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-Di-*p*-methoxyphenyl-amin)-9,9'-*spiro*bifluoren). Dazu wurde eine 121.9 mM *spiro*-MeOTAD Lösung in *o*-Dichlorbenzol gefertigt, zu welcher ebenfalls 97 mM tBP (4-*tert*-Butylpyridin) und 18.2 mM Li-TFSI (Lithium(bis(trifluoromethanesulphonyl)imid)) zugegeben wurden. Diese Lösung wurde auf die Farbstoffschicht „gespin-coated“. Die Gegenelektrode wurden zuletzt aufgedampft (Edwards FL400, AUTO 306 CRYO). Diese Arbeit geschah in Kooperation mit Yoojin KIM.

2) Flüssigsolarzellen: Die Flüssigfarbstoffsolarzellen wurden fabriziert, indem TiO_2 -Paste mit einer Partikelgröße von 23 nm auf eine Fluor-dotierte SnO_2 (FTO) Glasoberfläche aufgetragen wurde. Die resultierende Schichtdicke betrug $12 \text{ }\mu\text{m}$. Diese Photanode wurde komplettiert durch anschließendes Auftragen einer $3 \text{ }\mu\text{m}$ dicken TiO_2 -Schicht (400 nm Partikelgröße) als Streuschicht. Nach Sintern bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min wurden die Bauteile über Nacht in einer 0.1 mM Farbstofflösung in THF/Ethanol (v:v = 1:1) eingelegt. Die Zellen wurden vollendet durch das Aufbringen einer Platin-Gegenelektrode und der Zugabe einer Elektrolytmischung. Die Photovoltaikleistung konnte bei 100 mW cm^{-2} unter AM 1.5G Bedingungen gemessen werden.

7.4 Versuchsvorschriften und Charakterisierungen

7.4.1 Verbindungen des Kapitels 3

7.4.1.1 Bis(2-iodothiophen-3-yl)methanol

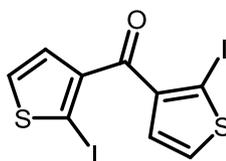


3-3

In einem 1 L Rundkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 37.5 mL (1.6 M in Hexan, 60 mmol) *n*-BuLi bei -78 °C zu einer Lösung von 9.78 g 3-Bromthiophen (60 mmol) in trockenem Diethylether (75 mL) gegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde eine Lösung aus 6.72 g 3-Thiophencarboxaldehyd (60 mmol) in trockenem Diethylether (55 mL) zugetropft und die Reaktionslösung durfte sich auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde die Reaktion erneut auf -30 °C abgekühlt und 75 mL *n*-BuLi (120 mmol) zugetropft. Im Anschluss an eine Rührzeit von 30 min wurden 50 g Iod (197 mmol), gelöst in 300 mL Diethylether, zugegeben. Die Aufarbeitung bestand in der Zugabe von gesättigter Natriumsulfitlösung, der Extraktion mittels Diethylether und der Kristallisation des Rückstands aus Toluol. Es entstand das Produkt als farblose Kristalle in 83 % (22.26 g, 49.8 mmol) Ausbeute.

Die Auswertung der analytischen Daten entsprach den Werten der Literatur¹.

7.4.1.2 Bis(2-iodothiophen-3-yl)methanon



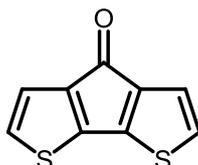
3-4

In einem 500 mL Rundkolben wurden 13.2 g Bis(2-iodothiophen-3-yl)methanol **3-3** (30 mmol) in 100 mL trockenem DCM gelöst und 10.4 g Pyridinium Chlorchromat (PCC, 47.5 mmol) in einer Portion zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden

wurde die Lösung durch eine mit Silicagel gefüllte Säule gefiltert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert. In einer quantitativen Ausbeute entstand das Produkt als farblose Kristalle (13.1 g, 30 mmol).

Die Auswertung der analytischen Daten entsprach den Werten der Literatur¹.

7.4.1.3 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-on

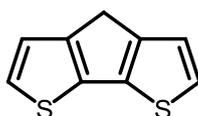


3-5

In einem 250 mL Rundkolben bestückt mit einem Rückflusskühler und Trockenrohr wurden 10 g Bis(2-iodthiophen-3-yl)methanon **3-4** (22 mmol) und 4.2 g Kupferpulver (66 mmol) in 50 mL trockenem DMF unter Schutzgasatmosphäre unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion nach 12 Stunden wurde der feste Rückstand abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Zu der Lösung wurden 200 mL Wasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Aus der wässrigen Phase wurde verbliebenes Produkt zweimal mit 200 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Toluol: DCM v:v = 1:1, $R_f = 0.5$). Nach Kristallisation aus Hexan wurde das Produkt in 90 % Ausbeute als roter Feststoff erhalten (3.8 g, 19.8 mmol).

Die Auswertung der analytischen Daten entsprach den Werten der Literatur¹.

7.4.1.4 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen



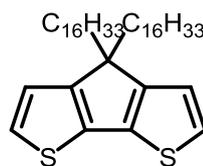
CDT (3-6)

In einem 1 L Rundkolben wurden 2.63 g 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-on (13.7 mmol) in 60 mL Triethylenglykol gelöst und mit 10 mL Hydrazin Hydrat (60 %, 125

mmol) versetzt. Unter Schutzgasatmosphäre wurde die Reaktionslösung auf 150 °C gebracht und für 30 Minuten gerührt. Unter strenger Vorsicht wurden anschließend 2.63 g Kaliumhydroxid (47 mmol) in einer Portion unter starker Gasentwicklung zugegeben. Die Reaktion wurde bei 150 °C über Nacht weitergerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 200 mL Wasser zugegeben, mit jeweils 200 mL Diethylether dreimal extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan, $R_f = 0.7$) wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten, welches bei der Trocknung im Hochvakuum zu farblosen Kristallen kristallisierte. Die Ausbeute war quantitativ (2.43 g, 13.7 mmol).

Die Auswertung der analytischen Daten entsprach den Werten der Literatur¹.

7.4.1.5 4,4-Dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



3-7a

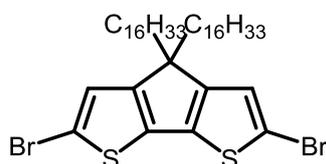
In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 400 mg 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen **3-6** (2.3 mmol), 2.43 g 1-Bromhexadecan (8.0 mmol) und 3 mg Kaliumiodid (0.02 mmol) in 25 mL DMF gelöst. Unter Schutzgasatmosphäre wurde anschließend 560 mg Kaliumhydroxid (10.0 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung bei 50 °C über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 50 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 50 mL DCM extrahiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, $R_f = \text{ca. } 1$). Das Produkt ist ein farbloses Öl, welches in quantitativer Ausbeute entstand (1.41 g, 2.3 mmol).

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 626.3 (100) (berechnet für $C_{41}H_{70}S_2 = 626.5$).

¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.08$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 2.01 – 1.62 (m, 4H), 1.42 – 1.01 (m, 56H), 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 156.03, 136.28, 124.88, 122.89, 55.96, 38.41, 32.94, 30.52, 30.41, 30.41, 30.39, 30.36, 25.31, 23.81, 15.11$.

7.4.1.6 2,6-Dibrom-4,4-dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



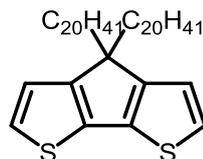
3-8a

800 mg 4,4-dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen **3-7a** (1.3 mmol) wurden in 30 mL Chloroform: Essigsäure (v:v = 2:1) gelöst und im Argonstrom entgast. Die Lösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und unter Lichtausschluss 525 mg NBS (2.9 mmol) zugegeben. Die Reaktion wurde für 7 Stunden gerührt, bevor 100 mL Wasser zugegeben wurden und mittels DCM (100 mL) dreimal extrahiert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Hexan, $R_f = \text{ca. } 1$) und anschließend mittels r-GPC (Chloroform) aufgereinigt. Das Produkt war ein farbloses Öl, welches in 90 % Ausbeute erhalten wurde (904 mg, 1.15 mmol).

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 782.3 (100) (berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{68}\text{Br}_2\text{S}_2 = 782.3$).

^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.98$ (s, 2H), 2.01 – 1.62 (m, 4H), 1.42 – 1.01 (m, 56H), 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 156.93, 137.18, 125.56, 111.89, 55.96, 38.40, 32.84, 30.82, 30.61, 30.51, 30.29, 30.26, 25.31, 23.61, 14.84$.

7.4.1.7 4,4-Dieicosyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen**3-7b**

200 mg 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen **3-6** (1.1 mmol), 1.44 g 1-Bromeicosan (4.0 mmol) und 1 mg Kaliumiodid (0.01 mmol) wurden in einem 100 mL Schlenkkolben in 15 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 280 mg Kaliumhydroxid (5.00 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung bei 50 °C über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 50 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 50 mL DCM extrahiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, R_f = ca. 1). Das Produkt war ein farbloses, sehr viskoses Öl, welches in 90 % Ausbeute entstand (752 mg, 1.0 mmol).

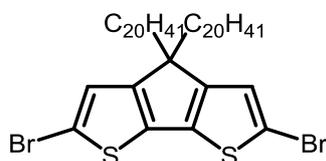
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 739.7 (100) (berechnet für $C_{49}H_{86}S_2$ = 738.6).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{49}H_{87}S_2$ ($[M+H^+]$) 739.6249, gefunden 739.6255.

1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.02 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 2.00 – 1.64 (m, 4H), 1.43 – 1.01 (m, 68H), 0.83 (t, J = 6.9 Hz, 10H).

^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2): δ = 157.34, 137.15, 125.33, 123.87, 55.66, 38.65, 33.64, 33.83, 31.25, 30.75, 30.23, 30.19, 30.11, 30.04, 25.11, 24.91, 14.69.

7.4.1.8 2,6-Dibrom-4,4-dieicosyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



3-8b

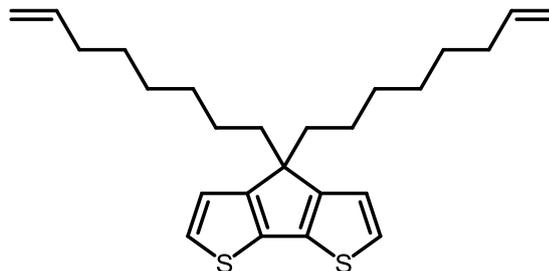
320 mg NBS (1.8 mmol) wurden zu einer eisgekühlten Lösung von 600 mg 4,4-dieicosyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen **3-7b** (0.8 mmol) in 25 mL Chloroform: Essigsäure (v:v = 2:1) gegeben. Unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre wurde die Reaktionslösung für Stunden gerührt. Nach Zugabe von 100 mL Wasser, Extraktion in DCM (3 x 100 mL) und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Hexan, R_f = ca. 1) und anschließend mittels r-GPC (Chloroform) aufgereinigt. Das Produkt war ein farbloses, stark viskoses Öl, welches in 70 % Ausbeute erhalten wurde (500 mg, 0.56 mmol).

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 894.1 (100) (berechnet für $C_{49}H_{84}Br_2S_2$ = 894.4).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{49}H_{85}Br_2S_2$ ($[M+H^+]$) 895.4459, gefunden 895.4449.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.94 (s, 2H), 1.98 – 1.66 (m, 4H), 1.39 – 1.05 (m, 68H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 10H).

^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2): δ = 156.74, 137.19, 125.44, 111.87, 55.76, 38.45, 33.54, 32.88, 30.85, 30.65, 30.41, 30.39, 30.31, 30.24, 25.32, 23.71, 14.64.

7.4.1.9 4,4-Di(oct-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen**3-7c-1**

In einem 50 mL Schlenk Kolben wurden 300 mg 4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen **3-6** (1.7 mmol), 865 mg 8-Bromooct-1-en (2.5 mmol) und 5 mg Kaliumiodid (0.03 mmol) in 20 mL wasserfreiem DMF gelöst. Schließlich wurden 440 mg Kaliumhydroxid (8.0 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 17 Stunden bei 50 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurden 300 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit DCM (300 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan, $R_f = 0.46$) und 460 mg (0.59 mmol, 68 %) eines farblosen Öls erhalten.

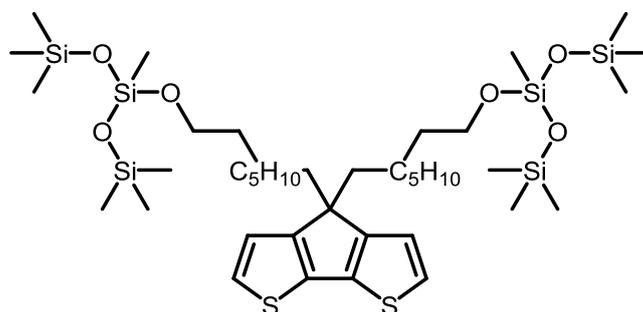
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 397.5 (100) (berechnet für $C_{25}H_{34}S_2 = 398.2$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{25}H_{34}S_2$ ($[M+H^+]$) 399.2180, gefunden 399.2186.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 7.19$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 5.82 (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.7$ Hz, 1H), 5.09 – 4.88 (m, 2H), 2.14 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.78 (m, 2H), 1.50 – 1.10 (m, 8H), 1.09 – 0.87 (m, 3H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta = 158.05, 139.14, 136.54, 124.53, 121.63, 114.21, 53.25, 37.82, 33.79, 29.93, 28.94, 28.91, 24.52$.

7.4.1.10 3,3'-(((4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(octane-8,1-diyl))bis(oxy))bis(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan)



3-7c-2

In einem 100 mL Schlenkrohr wurden 100 mg 4,4-Di(oct-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen **3-7c-1** (0.25 mmol) in 5 mL trockenem Toluol gelöst und 86 mg 1,1,3,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan (0.62 mmol) zugegeben unter Schutzgasatmosphäre. Anschließend wurden 10 μ L Karstedt's Katalysator (Platindivinyltetramethylsiloxan Komplex in Xylol, 3 Gewichts-%). Bei 50 °C wurde die Reaktion über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (FD-MS Kontrolle) wurde die Reaktionslösung direkt mittels Säulenchromatographie (Hexan: DCM v:v = 2:1, R_f = 0.4) aufgereinigt. Das Produkt entstand in 44 % Ausbeute (97 mg, 0.11 mmol) als farbloses Öl².

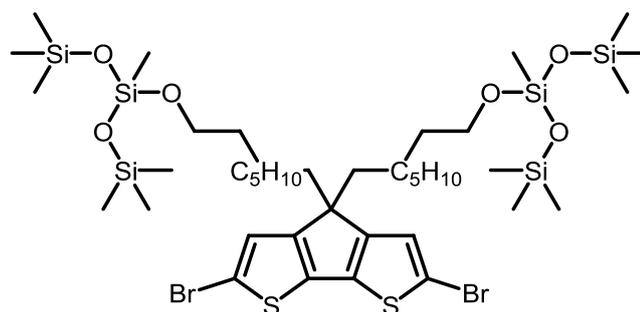
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 874.2 (100) (berechnet für $C_{39}H_{78}O_6S_2Si_6$ = 874.4).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{39}H_{79}O_6S_2Si_6$ ($[M+H^+]$) 875.3933, gefunden 875.3939.

¹H-NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 7.07 (dd, J = 4.9, 1.0 Hz, 2H), 6.87 (dd, J = 4.9, 0.9 Hz, 2H), 1.89 – 1.55 (m, 4H), 1.48 – 0.94 (m, 20H), 0.83 (dd, J = 8.9, 5.4 Hz, 4H), 0.51 – 0.19 (m, 4H), 0.12 – -0.17 (m, 42H).

¹³C-NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 156.70, 134.82, 122.89, 120.14, 52.47, 36.21, 31.62, 28.47, 27.75, 27.70, 22.95, 21.47, 16.01, -0.00, -2.08.

7.4.1.11 3,3'-(((2,6-Dibrom-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(octan-8,1-diyl))bis(oxy))bis(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan)



3-8c

40 mg NBS (0.22 mmol) wurden zu einer Lösung von 85 mg 4,4-dieicosyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen **3-7c-2** (0.1 mmol) in 5 mL DMF gegeben. Unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre wurde die Reaktionslösung für 6 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 25 mL Wasser, Extraktion in DCM (3 x 30 mL) und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Hexan: DCM v:v = 1:1, $R_f = 0.5$) und anschließend mittels r-GPC (Chloroform) aufgereinigt. Das Produkt war ein farbloses Öl, welches in 75 % Ausbeute erhalten wurde (78 mg, 0.08 mmol).

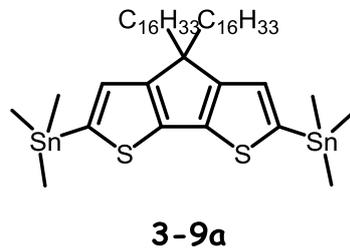
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1030.3 (100) (berechnet für $C_{39}H_{76}Br_2O_6S_2Si_6 = 1030.2$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{39}H_{77}Br_2O_6S_2Si_6$ ($[M+H^+]$) 1031.2144, gefunden 1031.2147.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 7.01$ (s, 2H), 1.91 – 1.50 (m, 4H), 1.55 – 0.89 (m, 20H), 0.81 (m, 4H), 0.51 – 0.19 (m, 4H), 0.18 – -0.11 (m, 42H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 156.71, 135.12, 124.19, 112.13, 55.47, 34.33, 31.88, 28.55, 27.67, 27.61, 22.77, 21.32, 16.11, -0.00, -2.09$.

7.4.1.12 (4,4-Dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan)



In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 500 mg 2,6-Dibrom-4,4-dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (0.62 mmol) in 10 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Unter Argonatmosphäre wurden 1.2 mL *n*-BuLi (1.9 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für 30 min bei -78 °C und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Darauffolgend wurde die Reaktionslösung wiederum auf -78 °C gekühlt und 2.5 mL Trimethylzinnchloridlösung (1.0 M in Hexan, 2.5 mmol) zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und für 2 Stunden weitergerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 200 mL Hexan gelöst, wobei Aktivkohle zugegeben wurde. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Aktivkohle abfiltriert und das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde mit Ethanol überschichtet und dieses zum Sieden gebracht. Nach Abkühlen konnte das Produkt durch Filtration in einen Faltenfilter als sehr viskoses Öl aus dem Filter gewaschen werden. Trocknung im Hochvakuum ergab ein farbloses Öl, das keiner weiteren Aufarbeitung unterzogen werden konnte. Die Ausbeute betrug 77 % (456 mg, 0.48 mmol).

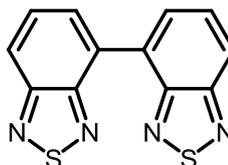
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 954.2 (100) (berechnet für $C_{47}H_{86}S_2Sn_2$ = 954.4).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{47}H_{87}S_2Sn_2$ ($[M+H^+]$) 955.4293, gefunden 955.4301.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.94 (s, 2H), 2.04 – 1.58 (m, 4H), 1.56 – 1.00 (m, 56H), 0.84 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 0.33 (s, 18H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 161.34, 142.98, 137.93, 130.27, 53.01, 38.30, 32.76, 32.42, 30.86, 30.53, 30.42, 30.19, 29.95, 27.76, 25.44, 23.51, 23.47, -7.68.

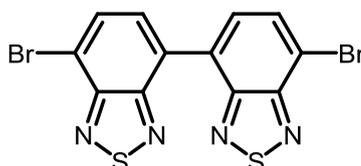
7.4.1.13 4,4'-Dibenzo[c][1,2,5]thiadiazol

**3-13**

In einem sekurierten 100 mL Schlenkkolben wurden 500 mg 4-Brombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (2.32 mmol), 610 mg 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (2.35 mmol), 970 mg Kaliumcarbonat (7.0 mmol) und 540 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.48 mmol) in 20 mL Toluol, 5 mL Wasser und einem Tropfen Ethanol über Nacht bei 100 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde gefiltert und mit Ethanol, Hexan und Aceton gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurden 500 mg (1.85 mmol, 80 %) eines gelben Feststoffs erhalten, der sich nur sehr spärlich in organischen Lösungsmitteln löste.

Die Auswertung der analytischen Daten entsprach den Werten der Literatur³.

7.4.1.13 7,7'-Dibrom-4,4'-bibenzo[c][1,2,5]thiadiazol

**3-14**

300 mg 4,4'-Dibenzo[c][1,2,5]thiadiazol **3-13** (1.11 mmol) wurden in einem Rundkolben unter Argon in 5 mL wässriger HBr-Lösung suspendiert. Anschließend wurden 0.3 mL elementares Brom (4.5 mmol) zugetropft und die Reaktion wurde bei 130 °C für drei Tage gerührt. Filtration und Waschen mit Wasser ergaben einen gelben Feststoff, welcher in einer Ausbeute von 65 % (308 mg, 0.72 mmol) entstand.

Schmelzpunkt: >300 °C

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 425.5 (100) (berechnet für C₁₂H₄Br₂N₄S₂ = 425.8).

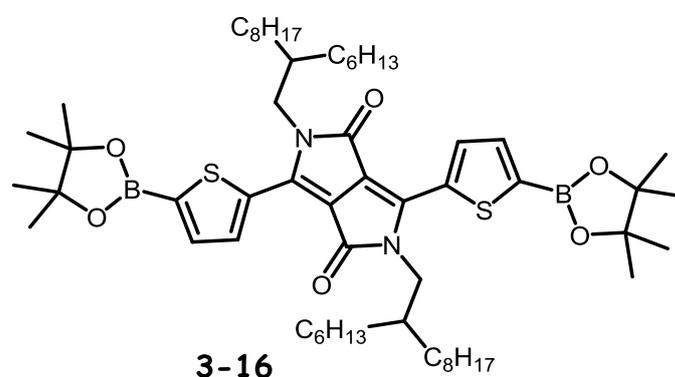
ESI-HR MS: berechnet für C₁₂H₅Br₂N₄S₂ ([M+H⁺]) 426.8322, gefunden 426.8324.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.14$ (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H).

^{13}C NMR: Nicht möglich, da die Unlöslichkeit des Produktes diese Untersuchung verhinderte.

EA: C, 33.74; H, 0.95; N, 13.12; S, 15.04 (Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2 = \text{C}, 33.67; \text{H}, 0.94; \text{N}, 13.09; \text{S}, 14.98$).

7.4.1.14 2,5-Bis(2-hexyldecyl)-3,6-bis(5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dion



500 mg 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-hexyldecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dion (0.55 mmol) wurden in 20 mL trockenem THF gelöst. Bei -78 °C wurden unter Rühren 1.1 mL *n*-BuLi (1.65 mmol) zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurden 374 mg 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2.0 mmol) gelöst in 10 mL THF zugegeben und die Reaktion wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. 100 mL Wasser wurden zugeben und dreimal mit 100 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der entstandene Feststoff dreimal aus Ethanol kristallisiert. Es entstand ein violetter Feststoff in 56 % Ausbeute (308 mg, 0.31 mmol).

Schmelzpunkt: ca. 250 °C unter Zersetzung.

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1000.7 (100) (berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{94}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2 = 1000.7$).

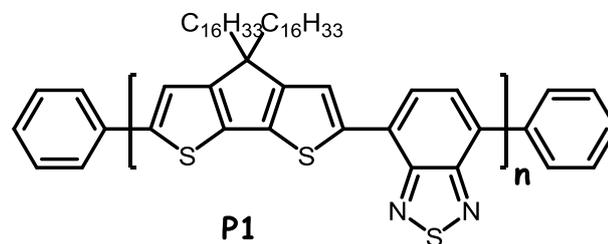
ESI-HR MS: berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{95}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ ($[\text{M}+\text{H}^+]$) 1001.6817, gefunden 1001.6819.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.95$ (d, $J = 3.7$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 4.09 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.91 (s, 2H), 1.40 (s, 24H), 1.33 – 1.10 (m, 64H), 0.84 (m, 12H).

^{13}C NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 163.17, 141.94, 138.18, 137.48, 136.18, 109.15, 85.08, 46.77, 38.29, 32.55, 32.61, 31.68, 30.45, 30.09, 30.02, 29.88, 29.79, 29.74, 29.34, 29.25, 26.35, 26.31, 24.78, 22.79, 22.58, 14.14, 14.10$.

EA: C, 66.54; H, 7.02; N, 4.52; S, 5.83 (Berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{94}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}, 69.58; \text{H}, 9.46; \text{N}, 2.80; \text{S}, 6.40$). EA durch die Alkylketten, welche auch nach intensiver Trocknung Fremdstoffe (Lösungsmittel, Gase) einlagern, abweichend.

7.4.1.15 Poly(4,4-di(hexadecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)



In einem 100 mL Schlenkrohr wurden 405.5 mg 2,6-Dibrom-4,4-di(hexadecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (0.515 mmol), 200 mg 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (0.515 mmol) und 426 mg Kaliumcarbonat (3.09 mmol) eingewogen und in 4 mL Toluol, 1.5 mL Wasser und einem Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat 336 gelöst. Durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre versetzt. Daraufhin wurden 148 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.13 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 3 Tage bei 100 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Jeweils nach 24 Stunden wurde erneut Katalysator zugegeben. Zur Beendigung der Polymerstränge wurde 1 Tropfen einer 0.1 M Brombenzollösung in Toluol zugegeben, 3 Stunden gerührt, 3 Tropfen einer 0.1 M Phenylboronsäurelösung in Toluol zugegeben und schlussendlich nochmals 3 Stunden gerührt. Der Kolbeninhalt wurde in Methanol ausgefällt, das ausgefallene Polymer filtriert und in einer Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat und Hexan je 6 Stunden von niedermolekularen Rückständen befreit. Das verbliebene Polymer wurde in 1,2,4-TCB gelöst, mit 25 mg BASOLITE 100 der Firma BASF SE versetzt und für 2h bei 100 °C gerührt. Das MOF wurde durch Filtration entfernt und das Polymer aus der Lösung in Methanol gefällt. Nach anschließender Filtration wurde das Polymer dreimal wieder in TCB gelöst und

aus Methanol ausgefällt. Es wurden 312 mg (80 %) eines grünen Feststoffs erhalten⁴. Für das **P1_{SH}** wurde anschließend gemäß Kapitel 3 verfahren. Die analytischen Daten entsprechen **P1_{SH}**.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 36 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 94 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 2.6.

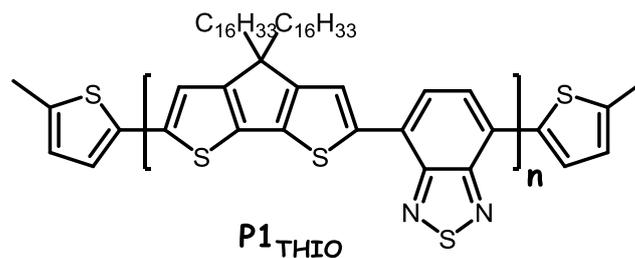
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 300 MHz): 8.04 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 2.03 – 0.85 (m, 33H).

DSC (°C): 28, 315.

TGA (°C): 420, 534, 781.

UV/Vis (1,2,4-Trichlorbenzol): 855 nm, 445 nm.

7.4.1.16 Poly(4,4-di(hexadecyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-co-benzo[c][1,2,5]thiadiazol) – mit terminalen Methylthiophenen



Entsprechend der Vorschrift 7.4.1.15 wurde das Polymer synthetisiert. Der Unterschied bestand in der Zugabe von 1 Tropfen einer 0.1 M 2-Brom-5-methylthiophenlösung in Toluol zugegeben und 3 Tropfen einer 0.1 M 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-methylthiophen in Toluol zur Beendigung der Polymerstränge. Es wurden 55 mg eines grünen Feststoffs erhalten.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 29 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 96 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 3.3.

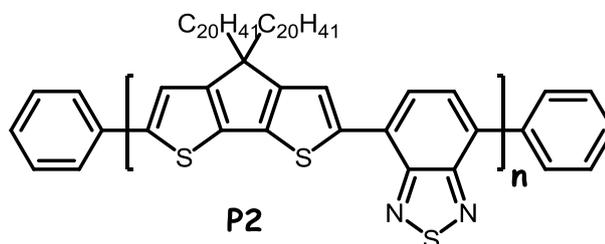
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 300 MHz): 8.04 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 2.03 – 0.85 (m, 33H). Das Spektrum unterschied sich nicht von **P1**, da die terminalen Gruppen nicht zu erkennen waren.

DSC (°C): keine Übergänge.

TGA (°C): 424, 655.

UV/Vis (1,2,4-Trichlorbenzol): 769 nm, 440 nm.

7.4.1.15 Poly(4,4-di(eicosyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)



Entsprechend der Vorschrift 7.4.1.15 wurden 400 mg 2,6-Dibrom-4,4-di(eicosyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (0.446 mmol) und 173.1 mg 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (0.446 mmol) umgesetzt. Diese wurden mit 370 mg Kaliumcarbonat (2.68 mmol) in 3 mL Toluol, 1 mL Wasser und einem Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat 336 gelöst. Durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre versetzt. Daraufhin wurden 103 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.09 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 3 Tage bei 100 °C unter Argonatmosphäre gerührt gelöst. Nach Aufarbeitung wurden 155 mg (40 %) eines grünen Feststoffes erhalten.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 30 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 101 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 3.4.

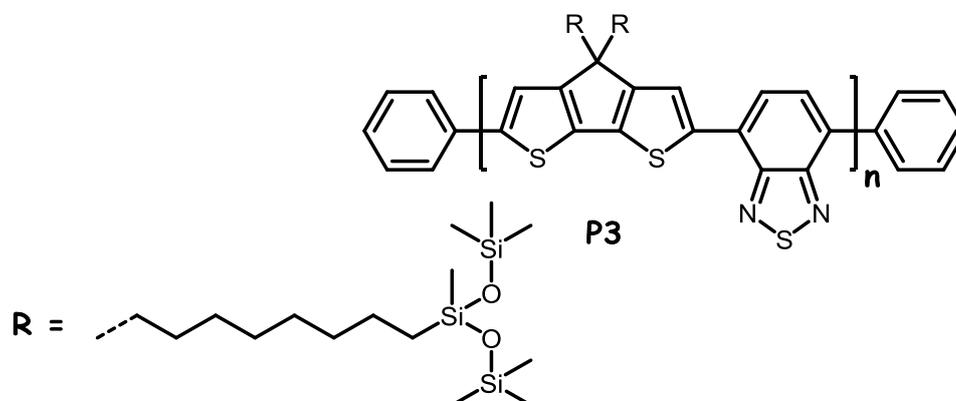
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 MHz): 8.12 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 2.13 – 0.84 (m, 41H).

DSC (°C): keine Übergänge.

TGA (°C): 427, 544, 733.

UV/Vis (1,2,4-Trichlorbenzol): 770 nm, 441 nm.

7.4.1.15 Poly(4,4-di(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyl-3-octyltrisiloxan)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)



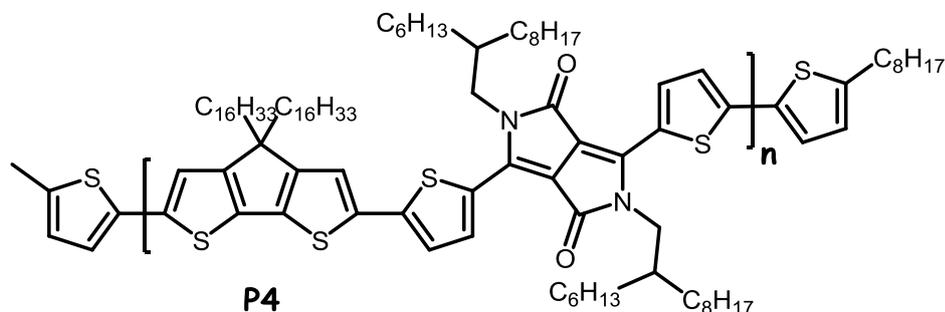
Entsprechend der Vorschrift 7.4.1.15 wurden 70 mg 3,3'-((2,6-Dibrom-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(octan-8,1-diyl))bis(oxy))bis(1,1,1,3,5,5,5-heptamethyl-trisiloxan) **3-8c** (0.067 mmol) und 26.3 mg 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (0.067 mmol) umgesetzt. 56 mg Kaliumcarbonat (0.4 mmol) wurden zugegeben und in 2 mL Toluol, 0.6 mL Wasser und einem Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat 336 gelöst. Durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre versetzt. Daraufhin wurden 14 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.012 mol) zugegeben und Reaktionsmischung für 3 Tage bei 100 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Beendigung der Polymerstränge mit 0.1 M Brombenzollösung in Toluol und 0.1 M Phenylboronsäurelösung in Toluol mit jeweils 3 Stunden weiterer Reaktionszeit wurde das ausgefallene Polymer filtriert und mehrmals gewaschen. Es entstanden 50 mg (75 %) eines schwarzen, in jedem organischen Lösungsmittel unlöslichen, Feststoffs.

MS (MALDI-TOF): Peaks bis 16000 m/z (ca. 16 Wiederholungseinheiten)

DSC (°C): keine Übergänge.

TGA (°C): 429.

7.4.1.15 Poly(4,4-di(hexadecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-bis(2-hexyldecyl)-3,6-(5-thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dion)



P4a) In einem 100 mL Schlenkrohr wurden 100 mg (4,4-Dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) **3-9a** (0.105 mmol) und 95.2 mg 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-hexyldecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dion (0.105 mmol) in trockenem *o*-Dichlorbenzol gelöst. Durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre versetzt. Daraufhin wurden 24 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.021 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 3 Tage bei 100 °C unter Argonatmosphäre gerührt⁵.

P4b) 100 mg (4,4-Dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) **3-9a** (0.105 mmol) und 95.2 mg 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-hexyldecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dion (0.105 mmol) wurden verwendet und mit 19 mg Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (0.021 mmol) und 6 mg des Liganden 2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)-1-phenyl-1*H*-pyrrol (0.021 mmol) umgesetzt. Es wurden mL trockenem *o*-Dichlorbenzol verwendet. Die Reaktionszeit betrug 3 Tage bei 100 °C unter Argonatmosphäre.

P4c) Für die Polymerisation wurden 100 mg (4,4-Dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) **3-9a** (mmol) und 95.2 mg 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-hexyldecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dion (mmol) in trockenem *o*-Dichlorbenzol gelöst. Es erfolgte die Zugabe von 19 mg Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (0.021 mmol) und 6 mg Tri(*o*-

tolyl)phosphin (0.021 mmol). Die Reaktionsdauer betrug 3 Tage bei 100 °C unter Argonatmosphäre.

Jeweils nach 24 Stunden wurde erneut der jeweilige Katalysator zugegeben. Zur Beendigung der Polymerstränge wurde jeweils 1 Tropfen einer 0.1 M 2-Brom-5-methylthiophenlösung in Toluol zugegeben, 3h gerührt, 3 Tropfen einer 0.1 M Trimethyl(5-octylthiophen-2-yl)stannanlösung in Toluol zugegeben und nochmals 3h gerührt. Der Kolbeninhalt wurde in Methanol ausgefällt, das ausgefallene Polymer filtriert und in einer Soxhlet-Extraktion mit Aceton von niedermolekularen Rückständen befreit. Das verbliebene Polymer wurde in 1,2,4-TCB gelöst, mit 25 mg BASOLITE 100 der Firma BASF SE versetzt und für 2h bei 100 °C gerührt. Das MOF wurde durch Filtration entfernt und das Polymer aus der Lösung in Methanol gefällt. Es wurden 100 mg (**P4a**, 70 %) 80 mg (**P4b**, 56 %) und 77 mg (**P4c**, 54 %) eines türkisfarbenen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 300 MHz): 8.99 – 8.69 (s, br, 1H), 7.15 (m, br, 2H), 4.00 (m, br, 2H), 2.58 (m, br, 1H), 1.94 (m, br, 2H), 1.19 (m, br, 42H), 0.80 (t, br, 9H).

DSC (°C): keine Übergänge.

P4a)

TGA (°C): 424, 566.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 5.2 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 11 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 2.1.

UV/Vis (THF): 740.

P4b)

TGA (°C): 431, 578.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 8 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 13 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 1.6.

UV/Vis (THF): 755 nm.

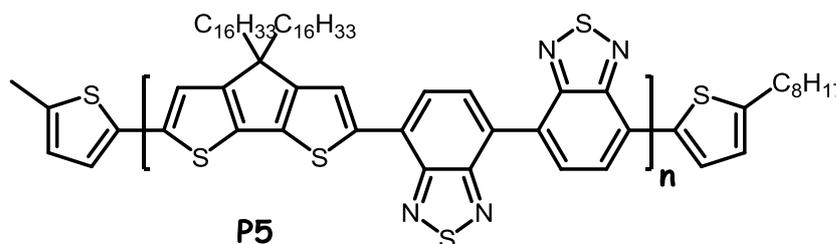
P4c)

TGA (°C): 436, 544.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 11 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 29 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 2.6.

UV/Vis (THF): 766 nm.

7.4.1.16 Poly(4,4-di(hexadecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-4,4'-bibenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)



Analog zu Reaktion 7.4.1.15 wurden 100 mg (4,4-Dihexadecyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(trimethylstannan) **3-9a** (0.105 mmol) und mg 7,7'-Dibrom-4,4'-bibenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol **3-15** (0.105 mmol) mit 24 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.021 mmol) umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug drei Tage unter Argon bei 100 °C. Die Aufarbeitung war analog zu 7.4.1.15. Es entstanden 49 mg (52 %) eines blauen Feststoffs.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 5 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 12 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 2.3.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 MHz): 8.14 (s, 1H), 7.85 (d, br, 1H), 7.78 (d, br, 1H), 2.1 – 0.86 (m, 33H).

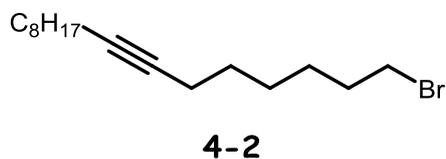
DSC (°C): keine Übergänge.

TGA (°C): 389, 441.

UV/Vis (THF): 605 nm.

7.4.2 Verbindungen des Kapitels 4

7.4.2.5 1-Bromhexadec-7-in



In einem ausgeheizten 500 mL Schlenkkolben wurden 2.5 g 1-Decin (3.27 mL, 18.12 mmol), 1 mg Triphenylmethan (4.01×10^{-3} mmol) und 100 mg HMPA (0.1 mL, 0.56 mmol) in 50 mL trockenem THF gelöst und unter Argon auf -40 °C gekühlt. Zu der Reaktionslösung wurden 15 mL n-BuLi (24.00 mmol) zugegeben bis eine deutliche Rotfärbung als Indikation der vollständigen Deprotonierung zu erkennen war. Danach wurden 22.13 g 1,6-Dibromhexan zugegeben (13.83 mL, 90.12 mmol) und für weitere 2h weitergerührt. Das Lösungsmittel und unumgesetztes Dibromhexan wurden destillativ entfernt und das entstandene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgetrennt (Hexan, $R_f = 0.9$). Es entstanden 4.71 g (15.67 mmol, 87 %) eines farblosen Öls.

Siedepunkt: 140 - 145 °C (5 mbar).

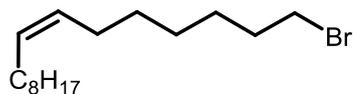
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 300.2 (100) (berechnet für $C_{16}H_{29}Br_1 = 300.1$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{16}H_{29}Br_1$ ($[M+H^+]$) 301.1530, gefunden 301.1532.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 3.42$ (td, $J = 6.8, 1.8$ Hz, 2H), 2.33 – 1.99 (m, 4H), 2.01 – 1.72 (m, 2H), 1.63 – 1.06 (m, 18H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta = 80.74, 80.18, 34.39, 33.31, 33.12, 32.39, 29.77, 29.73, 29.66, 29.47, 29.38, 28.42, 28.23, 27.82, 23.19, 19.16, 19.07, 14.41$.

7.4.2.6 (Z)-1-Bromhexadec-7-en



4-3

In einem 250 mL Schlenkcolben wurden 1 g 1-Bromhexadec-7-en (3.32 mmol) in 50 mL Hexan gelöst und 177 mg von Lindlars Katalysator zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht unter Wasserstoffatmosphäre (1 atm.) bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration durch eine Silicasäule (Hexan) wurde das Lösungsmittel unter Vakuum destillativ entfernt. Es konnten 1.01 g (3.32 mmol, 100 %) des Produkt als farbloses Öl gewonnen werden.

Siedepunkt: ca. 200 °C (1 mbar).

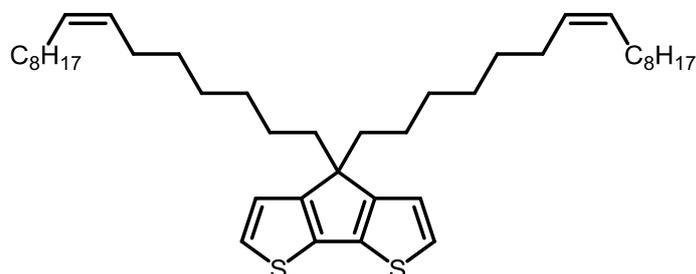
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 302.2 (100) (berechnet für $C_{16}H_{31}Br_1 = 302.6$).

ESI-HR MS: berechnet für ($[M+H^+]$) 303.1687, gefunden 303.1692.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 5.56 – 5.10 (m, 2H), 3.46 (td, J = 6.8, 2.6 Hz, 2H), 2.25 – 1.98 (m, 4H), 1.90 (dd, J = 14.1, 7.2 Hz, 2H), 1.66 – 1.07 (m, 18H), 0.92 (t, J = 6.7 Hz, 3H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 75 MHz): δ = 130.46, 129.90, 34.52, 34.23, 33.26, 33.00, 32.30, 31.98, 30.17, 29.92, 29.71, 28.77, 28.44, 27.68, 27.57, 27.41, 23.08, 14.26.

7.4.2.7 4,4-Di((Z)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



4-4

In einem 50 mL Schlenkcolben wurden 300 mg 4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (1.68 mmol), 1.01 g (*Z*)-1-Bromhexadec-7-en (3.32 mmol) und 3 mg Kaliumiodid (17 μ mol) in 50 mL wasserfreiem DMF gelöst. Schließlich wurden 500 mg Kaliumhydroxid (8.93 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 17h bei 50°C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 100 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit DCM (150 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Silica, Hexan, $R_f = 0.8$) und mittels Recycling GPC (Chloroform) aufgereinigt und 735 mg (1.18 mmol, 70 %) eines farblosen Öls erhalten.

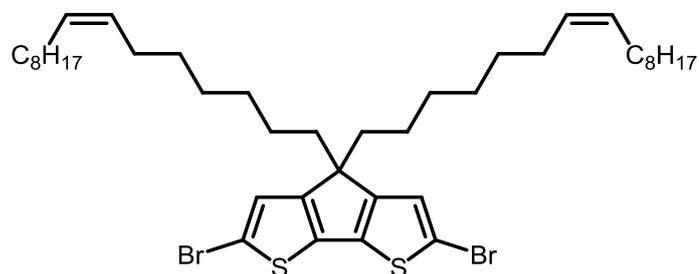
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 622.5 (100) (berechnet für $C_{41}H_{66}S_2 = 622.5$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{41}H_{66}S_2$ ($[M+H^+]$) 623.4684, gefunden 623.4691.

1H -NMR ($CHCl_3$, 300 MHz): $\delta = 7.08$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 5.41 – 5.12 (m, 4H), 2.10 – 1.83 (m, 8H), 1.86 – 1.63 (m, 4H), 1.36 – 0.97 (m, 34H), 0.80 (t, $J = 6.6$ Hz, 12H).

^{13}C -NMR ($CHCl_3$, 75 MHz): $\delta = 158.60, 136.76, 130.22, 130.11, 124.84, 122.06, 53.68, 38.14, 32.32, 31.99, 30.27, 30.16, 30.07, 29.91, 29.72, 29.43, 27.54, 27.47, 24.88, 23.08, 23.05, 14.26$.

7.4.2.8 2,6-Dibrom-4,4-di((Z)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



CDT(*cis*)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 600 mg 4,4-Di((Z)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (0.96 mmol) in 40 mL Essigsäure und 20 mL Chloroform gelöst und durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen entgast. Schließlich wurden 377 mg NBS (2.11 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 5h bei 0 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan, $R_f = 0.7$). Anschließend wurde das enthaltene Produkt mittels Recycling Gel Permeations Chromatographie von etwaigen verbliebenen Verunreinigungen befreit und 584 mg (0.75 mmol, 78 %) eines farblosen Öls erhalten.

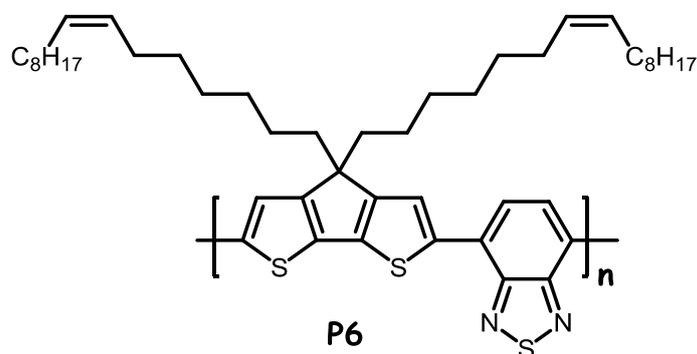
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 778.0 (100) (berechnet für $C_{41}H_{64}S_2Br_2 = 778.2$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{41}H_{64}S_2Br_2$ ($[M+H]^+$) 779.2894, gefunden 779.2898.

1H -NMR ($CHCl_3$, 300 MHz): $\delta = 5.56 - 5.10$ (m, 2H), 3.46 (td, $J = 6.8, 2.6$ Hz, 2H), 2.25 – 1.98 (m, 4H), 1.90 (dd, $J = 14.1, 7.2$ Hz, 2H), 1.66 – 1.07 (m, 18H), 0.92 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).

^{13}C -NMR ($CHCl_3$, 75 MHz): $\delta = 130.46, 129.90, 34.52, 34.23, 33.26, 33.00, 32.30, 31.98, 30.17, 29.92, 29.71, 28.77, 28.44, 27.68, 27.57, 27.41, 23.08, 14.26$.

7.4.2.9 Poly(4,4-di((Z)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)



In einem 100 mL Schlenkrohr wurden 500 mg 2,6-Dibrom-4,4-di((Z)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (0.64 mmol) und 248.5 mg 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (0.64 mmol) eingewogen und mit 530 mg Kaliumcarbonat (3.84 mmol) in 6 mL Toluol, 2 mL Wasser und einem Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat 336 gelöst. Durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre versetzt. Schließlich wurden 148 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.13 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 24h bei 100 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Zur Beendigung der Polymerstränge wurde 1 Tropfen einer 0.1 M Brombenzollösung in Toluol zugegeben, 3h gerührt, 3 Tropfen einer 0.1 M Phenylboronsäurelösung in Toluol zugegeben und schlussendlich nochmals 3h gerührt. Der Kolbeninhalt wurde in Methanol ausgefällt, das ausgefallene Polymer filtriert und in einer Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat und Hexan je 6h von niedermolekularen Rückständen befreit. Das verbliebene Polymer wurde in 1,2,4-TCB gelöst, mit 25 mg BASOLITE 100 der Firma BASF SE versetzt und für 2h bei 100 °C gerührt. Das MOF wurde durch Filtration entfernt und das Polymer aus der Lösung in Methanol gefällt. Nach anschließender Filtration wurde das Polymer dreimal wieder in TCB gelöst und aus Methanol ausgefällt. Es entstanden 262 mg (54 %) eines grünen Feststoffs.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 21.4 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 55.7 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 2.6.

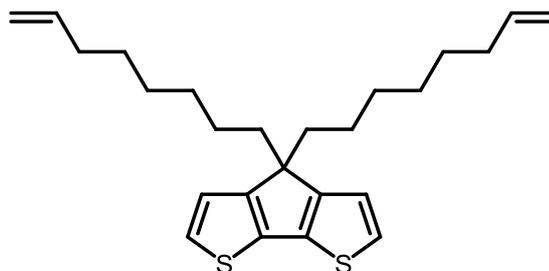
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 MHz): 8.02 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 5.26 (m, 2H), 1.94 (m, 6H), 1.59 (m, 8H), 1.19 (m, 14H), 0.82 (m, 3H).

DSC (°C): keine Übergänge.

TGA (°C): 420, 534, 781.

UV/Vis (THF): 744 nm.

7.4.2.1 4,4-Di(oct-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



4-6

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 150 mg 4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (**3-6**, 0.84 mmol), 483 mg 8-Bromooct-1-en (2.5 mmol) und 3 mg Kaliumiodid (17 μ mol) in 10 mL wasserfreiem DMF gelöst. Schließlich wurden 220 mg Kaliumhydroxid (4 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 17h bei 50°C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurden 200 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit DCM (200 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan, $R_f = 0.46$) und 234 mg (0.59 mmol, 70 %) eines farblosen Öls erhalten.

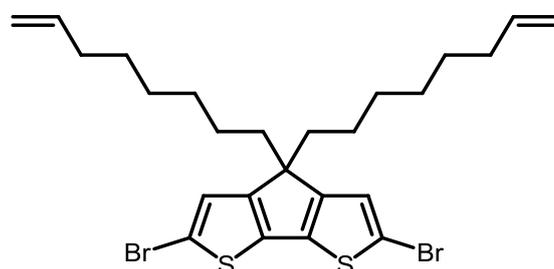
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 397.5 (100) (berechnet für $C_{25}H_{34}S_2 = 398.2$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{25}H_{34}S_2$ ($[M+H^+]$) 399.2180, gefunden 399.2186.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 7.19$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 5.82 (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.7$ Hz, 1H), 5.09 – 4.88 (m, 2H), 2.14 – 1.94 (m, 2H), 1.94 – 1.78 (m, 2H), 1.50 – 1.10 (m, 8H), 1.09 – 0.87 (m, 3H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta = 158.05, 139.14, 136.54, 124.53, 121.63, 114.21, 53.25, 37.82, 33.79, 29.93, 28.94, 28.91, 24.52$.

7.4.2.2 2,6-Dibrom-4,4-di(oct-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



4-7

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 225 mg 4,4-Di(oct-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen **4-6** (0.57 mmol) in 10 mL Essigsäure und 5 mL Chloroform gelöst und durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen entgast. Schließlich wurden 221 mg NBS (1.24 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 5h bei -5 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan, $R_f = 0.7$). Anschließend wurde das erhaltene Produkt mittels Recycling Gel Permeations Chromatographie von etwaigen verbliebenen Verunreinigungen befreit und 174 mg (0.31 mmol, 55 %) eines farblosen Öls erhalten.

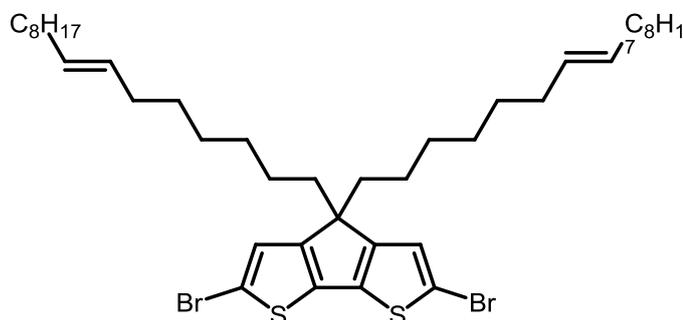
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 554.9 (100) (berechnet für $C_{25}H_{32}S_2Br_2 = 554.1$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{25}H_{32}S_2Br_2$ ($[M+H^+]$) 555.0390, gefunden 555.0393.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 6.88$ (s, 2H), 5.69 (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.7$ Hz, 2H), 5.07 – 4.64 (m, 4H), 2.08 – 1.78 (m, 4H), 1.78 – 1.54 (m, 4H), 1.36 – 0.95 (m, 8H), 0.80 (m, 4H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 156.47, 139.57, 136.75, 125.15, 114.27, 111.41, 55.51, 37.92, 34.09, 31.99, 30.13, 29.26, 29.24, 24.74, 23.05, 14.29$.

7.4.2.3 2,6-Dibrom-4,4-di((*E*)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen



CDT(*trans*)

In einem 50 mL Schlenkrohr wurden 170 mg 2,6-Dibrom-4,4-di(oct-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen **4-7** (0.30 mmol) und 840 mg 1-Decen (1.14 mL, 6 mmol) in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst und durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen entgast. Schließlich wurden 25 mg mg Grubbs Katalysator der 2. Generation (0.03 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 Stunden unter Rückfluss und Argonatmosphäre gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wurden 100 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit DCM (100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Silica, Hexan: DCM v:v = 6:1, $R_f = 0.51$) und mittels Recycling Gel Permeations Chromatographie (Chloroform) aufgereinigt und 150 mg (0.19 mmol, 64 %) eines farblosen Öls erhalten.

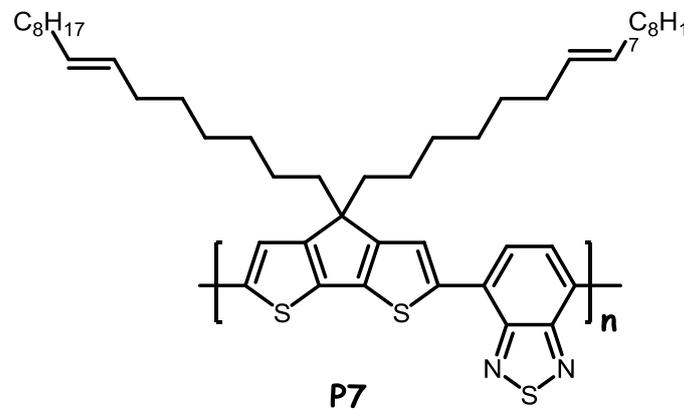
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 778.6 (100) (berechnet für $C_{41}H_{64}S_2Br_2 = 778.2$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{41}H_{64}S_2Br_2$ ($[M+H^+]$) 779.2894, gefunden 779.2895.

1H -NMR (THF- d_8 , 300 MHz): $\delta = 7.10$ (s, 2H), 5.31 (m, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.88 – 1.78 (m, 1H), 1.51 – 1.04 (m, 5H), 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , 75 MHz): $\delta = 156.16, 156.09, 136.54, 136.48, 130.19, 130.15, 130.07, 124.82, 124.38, 111.09, 54.54, 37.19, 32.22, 31.94, 31.87, 29.81, 29.77, 29.61, 29.45, 29.19, 28.80, 28.56, 23.89, 22.57, 13.46$.

7.4.2.4 Poly(4,4-di((*E*)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)



140 mg 2,6-Dibrom-4,4-di((*E*)-hexadec-7-en-1-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (0.18 mmol), 69.6 mg 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (0.18 mmol) und 149 mg Kaliumcarbonat (1.08 mmol) werden in 3 mL Toluol, 1 mL Wasser und einem Tropfen Aliquat 336 gelöst. Durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre versetzt. Schließlich wurden 41 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.04 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 24 Stunden bei 100 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Zur Beendigung der Polymerstränge wurde 1 Tropfen einer 0.1 M Brombenzollösung in Toluol zugegeben, 3 Stunden gerührt, 3 Tropfen einer 0.1 M Phenylboronsäurelösung in Toluol zugegeben und nochmals 3h gerührt. Der Kolbeninhalt wurde in Methanol ausgefällt, das ausgefallene Polymer filtriert und in einer Soxhlet-Extraktion mit Aceton, Ethylacetat und Hexan je 6 Stunden von niedermolekularen Rückständen befreit. Das verbliebene Polymer wurde in TCB gelöst, mit 10 mg BASOLITE 100 der Firma BASF SE versetzt und für 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Das MOF wurde durch Filtration entfernt und das Polymer aus der Lösung in Methanol gefällt. Nach anschließender Filtration wurde das Polymer dreimal wieder in TCB gelöst und aus Methanol ausgefällt. Es entstanden 62 mg (45 %) eines grünen Feststoffs.

GPC (TCB, 130 °C): $M_n = 10.4 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 26.0 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 2.5.

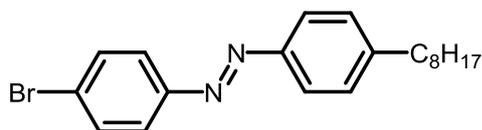
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 MHz): 8.04 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 5.28 (m, 2H), 1.94 (m, 6H), 1.61 (m, 8H), 1.16 (m, 14H), 0.82 (m, 3H).

DSC (°C): keine Übergänge.

TGA (°C): 423, 541, 777.

UV/Vis (THF): 732 nm.

7.4.2.10 (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-(4-octylphenyl)diazen



4-11

5 g 4-Bromanilin (29 mmol) wurden in 70 mL DCM gelöst. Zu der Lösung wurden 8.7 g Oxon ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, 50 mmol) in 300 mL Wasser gegeben. Die Lösung wurde gerührt, bis DC-Kontrolle die Abwesenheit des Eduktes bestätigte. Anschließend wurde das Intermediat 1-Brom-4-nitrosobenzol gefiltert und im Vakuum getrocknet. Ohne weitere Aufarbeitung wurde dieses Zwischenprodukt in 150 mL einer Mischung aus Essigsäure: Ethylacetat (v:v = 1:1) gelöst und mit 7.18 g 4-Octylanilin (35 mmol) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Das Produkt entstand in 90 % Ausbeute (9.7 g, 26 mmol) als orangener Feststoff.

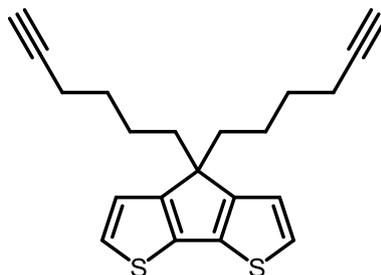
Schmelzpunkt: 142 °C

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 372.2 (100) (berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{BrN}_2 = 372.1$).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.89$ (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.87 – 2.55 (m, 1H), 1.87 – 1.54 (m, 1H), 1.56 – 1.17 (m, 6H), 0.96 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 152.32, 151.59, 148.02, 133.11, 129.99, 125.76, 125.10, 123.82, 36.77, 32.80, 32.16, 30.38, 30.26, 30.20, 23.60, 14.84$.

EA: C, 64.39; H, 6.62; N, 7.27). (Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{BrN}_2 = \text{C}, 64.34; \text{H}, 6.75; \text{Br}, 21.40; \text{N}, 7.50$).

7.4.2.11 4,4-Di(hex-5-in-1-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen

4-12

200 mg 4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen (1.12 mmol), 651 mg 6-Chlorhex-1-in (5.6 mmol) und 3 mg Kaliumiodid (0.02 mmol) in 15 mL wasserfreiem DMF gelöst. Schließlich wurden 392 mg Kaliumhydroxid (7.0 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 17 Stunden bei 50 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 100 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit DCM (100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Silica, Hexan, $R_f = 0.4$) aufgereinigt und 292 mg (77 %, 0.86 mmol) eines farblosen Öls erhalten.

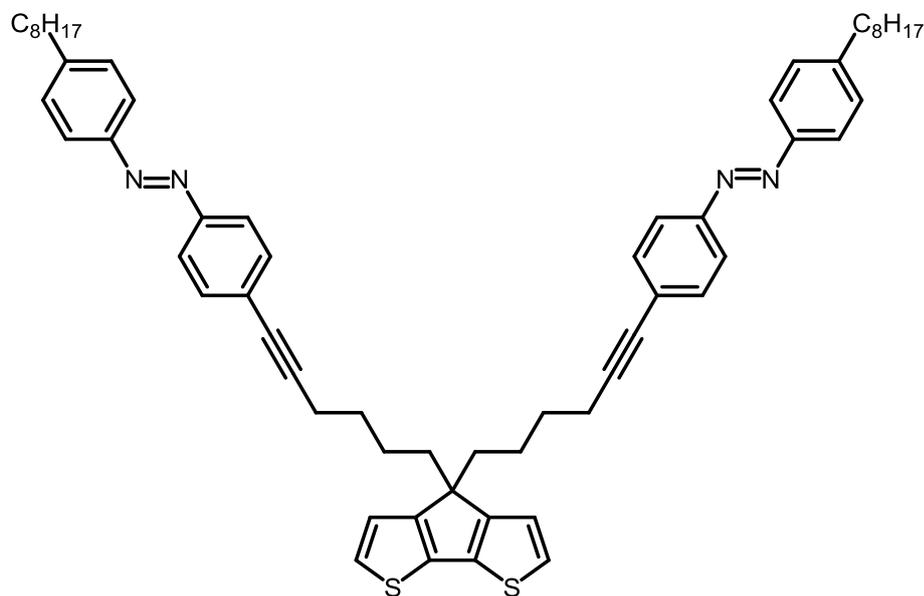
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 338.2 (100) (berechnet für $C_{21}H_{22}S_2 = 338.2$).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{21}H_{23}S_2$ ($[M+H^+]$) 339.1241, gefunden 339.1246.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.04$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 4.9$, 2H), 2.85 (t, $J = 6.9$, 2H), 2.45 (m, 4H), 1.90 (td, $J = 6.5$, 2.4 Hz, 4H), 1.04 – 0.84 (m, 8H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = \delta = 156.74$, 134.91, 123.19, 121.14, 95.66, 80.01, 56.26, 34.95, 26.27, 22.45, 14.18.

7.4.2.12 (1*E*,1'*E*)-2,2'-(((4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(hex-1-yn-6,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(1-(4-octylphenyl)diazen)



4-13

250 mg 4,4-Di(hex-5-in-1-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (0.73 mmol), 700 mg (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-(4-octylphenyl)diazen (1.9 mmol), 19 mg Kupferiodid (0.1 mmol), 52 mg Triphenylphosphin (0.2 mmol) und 70 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (0.1 mmol) wurden in 30 mL THF: Triethylamin (v:v = 2:1) gelöst. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und für 17 Stunden bei dieser Temperatur unter Argon gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 100 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase dreimal mit DCM (100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Silica, Hexan: DCM v:v = 2:1, R_f = 0.4) und mittels r-GPC (Chloroform) aufgereinigt und 378 mg (56 %, 0.41 mmol) eines orangenen Feststoffs erhalten.

Schmelzpunkt: 189 °C

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 922.3 (100) (berechnet für $C_{61}H_{70}N_4S_2$ = 922.5).

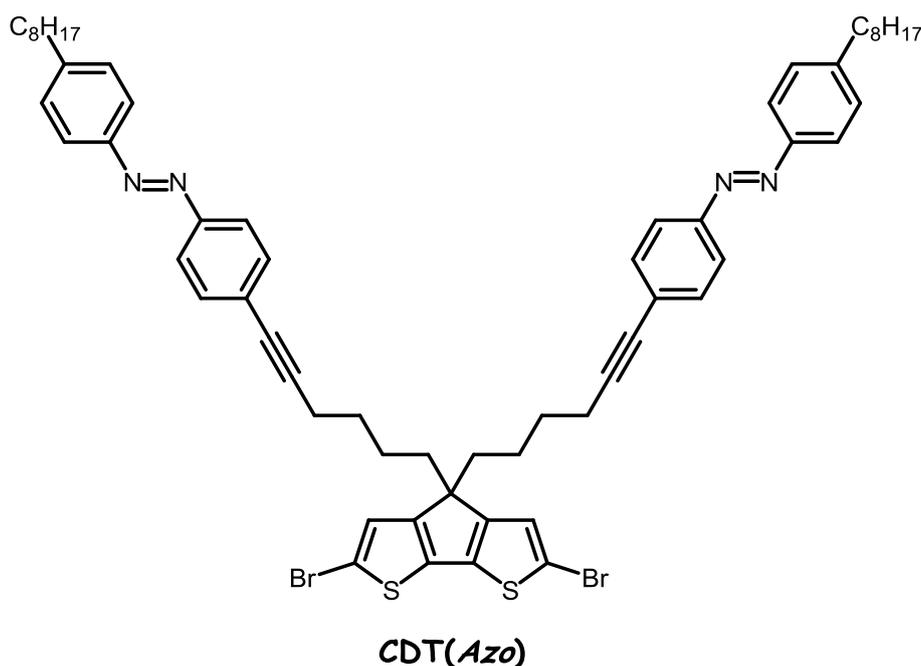
1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.83 (d, J = 8.1 Hz, 8H), 7.44 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 7.34 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.19 (dd, J = 4.8, 1.0 Hz, 2H), 7.03 (dd, J = 4.9, 1.0 Hz, 2H), 2.69 (t, J = 7.6

Hz, 4H), 2.33 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.96 (dd, $J = 9.8, 6.4$ Hz, 4H), 1.56 – 1.04 (m, 32H), 0.89 (t, $J = 6.3$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 158.39, 152.05, 151.47, 147.64, 137.22, 132.81, 129.72, 127.16, 125.35, 123.38, 123.17, 122.27, 93.51, 81.07, 53.72, 37.76, 36.43, 32.46, 31.90, 30.03, 29.90, 29.84, 29.37, 24.30, 23.26, 19.73, 14.45.

EA: C, 76.44; H, 7.05; N, 5.77; S, 6.85 (Berechnet für $\text{C}_{61}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{S}_2 = \text{C}, 79.35; \text{H}, 7.64; \text{N}, 6.07; \text{S}, 6.95$). Elementaranalyse abweichend durch Einlagerungen von Fremdstoffen in den Seitenketten.

7.4.2.13 (1*E*,1'*E*)-2,2'-(((2,6-dibromo-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(hex-1-yne-6,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(1-(4-octylphenyl)diazen)



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 250 mg (1*E*,1'*E*)-2,2'-(((4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(hex-1-yne-6,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(1-(4-octylphenyl)diazen) (0.27) in 15 mL trockenem DMF gelöst und durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen entgast. 106 mg NBS (0.6 mmol) wurden zugegeben und die Lösung für 6 Stunden bei 0 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan: DCM v:v = 2:1, $R_f = 0.3$). Anschließend

wurde das enthaltene Produkt der r-GPC (Chloroform) übergeben und 224 mg (0.21 mmol, 77 %) eines orangenen Feststoffs erhalten.

Schmelzpunkt: 221 °C

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1078.5 (100) (berechnet für $C_{61}H_{68}Br_2N_4S_2 = 1078.3$).

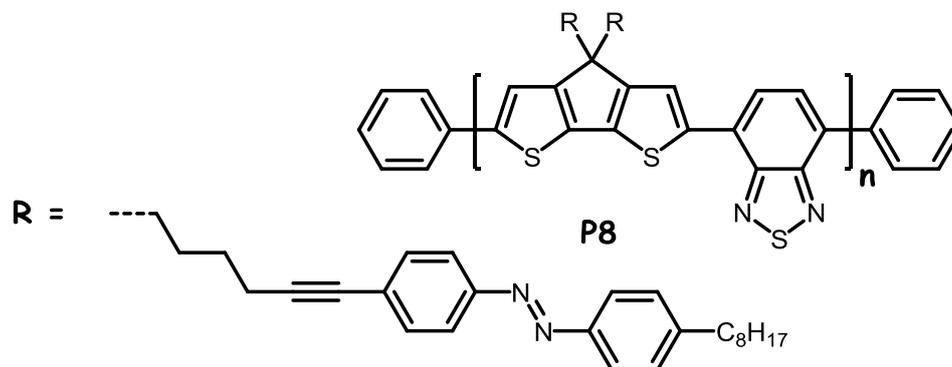
ESI-HR MS: berechnet für $C_{61}H_{69}Br_2N_4S_2$ ($[M+H^+]$) 1079.3330, gefunden 1079.3333.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 7.82 - 7.65$ (m, 8H), $7.46 - 7.31$ (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 6.97 (s, 2H), $2.70 - 2.49$ (m, 4H), 2.25 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), $1.96 - 1.73$ (m, 4H), $1.68 - 1.47$ (m, 4H), 1.41 (dd, $J = 14.3, 7.0$ Hz, 4H), $1.32 - 1.14$ (m, 20H), $1.10 - 0.96$ (m, 4H), 0.80 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 156.13, 151.89, 151.30, 147.38, 137.09, 132.75, 129.53, 126.80, 124.96, 123.19, 123.08, 111.59, 93.09, 80.92, 55.45, 37.39, 36.31, 36.23, 32.26, 31.70, 29.83, 29.70, 29.64, 28.98, 23.91, 23.06, 19.43, 14.25$.

EA: C, 67.75; H, 6.33; N, 5.22; S, 5.83 (Berechnet für $C_{61}H_{68}Br_2N_4S_2 = C, 67.77; H, 6.34; Br, 14.78; N, 5.18; S, 5.93$).

7.4.2.14 Poly((1*E*,1'*E*)-2,2'-(((4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(hex-1-yne-6,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(1-(4-octylphenyl)diazen) -co-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)



Entsprechend der Vorschrift 7.4.1.15 wurden 194.6 mg (1*E*,1'*E*)-2,2'-(((2,6-dibromo-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-4,4-diyl)bis(hex-1-yne-6,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(1-(4-octylphenyl)diazen) (mmol) und 69.6 mg 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (0.18 mmol) und 149 mg

Kaliumcarbonat (1.08 mmol) wurden in 3 mL Toluol, 1 mL Wasser und einem Tropfen Aliquat 336 gelöst. Durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre versetzt. Schließlich wurden 41 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.04 mmol) zugegeben und Reaktionsmischung für 3 Tage bei 100 °C unter Argonatmosphäre gerührt gelöst. Nach Filtration und Waschen mit Wasser, Ethanol, Hexan, Aceton und Essigester wurden 142 mg (79 %) eines grünen Feststoffes erhalten. Dieser löste sich nur in stark begrenztem Maße in organischen Lösungsmitteln.

MS (MALDI-TOF): Peaks bis 9000 m/z (ca. 8 Wiederholungseinheiten)

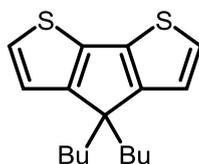
DSC (°C): keine Übergänge.

TGA (°C): 373, 499.

UV/Vis (THF): 452 nm (*S2-cis*), 356 nm (*S1-trans*), 343 nm (*S1-cis*).

7.4.3 Verbindungen des Kapitels 5

7.4.3.1 4,4-Dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen



4-14

500 mg 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (2.8 mmol), 456 mg 1-Brombutan (8.0 mmol) und 3 mg Kaliumiodid (0.02 mmol) wurden in 35 mL DMF gelöst. Unter Schutzgasatmosphäre wurde anschließend 560 mg Kaliumhydroxid (10 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung bei 50 °C über Nacht gerührt. 100 mL Wasser wurden zugegeben und dreimal mit jeweils 100 mL DCM extrahiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, R_f = ca. 1). Das Produkt war ein farbloses Öl, welches in quantitativer Ausbeute entstand (814 mg, 2.8 mmol).

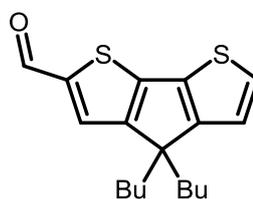
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 290.1 (100) (berechnet für $C_{17}H_{22}S_2$ = 290.1).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{17}H_{23}S_2$ ($[M+H^+]$) 291.1241, gefunden 291.1242.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.03 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 4.9, 2H), 1.90 (td, J = 6.7, 2.6 Hz, 4H), 1.17 (dd, J = 14.7, 7.3 Hz, 4H), 1.04 – 0.84 (m, 4H), 0.76 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 156.73, 134.81, 122.89, 120.14, 54.36, 37.95, 27.27, 23.55, 14.22.

7.4.3.2 4,4-Dibutyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd



4-15

1.75 mL *n*-BuLi (2.8 mmol) wurden zu einer Lösung aus 800 mg 4,4-Dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (2.74 mmol) in trockenem THF (20 mL) bei -78 °C getropft. Die Lösung wurde für 30 Minuten gerührt, bevor 0.4 mL DMF (365 mg, 5 mmol) zugegeben wurden. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 50 mL Wasser zugegeben und dreimal mit DCM (50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan: DCM v:v = 2:1, R_f = 0.5). Es entstand ein gelbes Öl in 70 % Ausbeute (604 mg, 1.9 mmol).

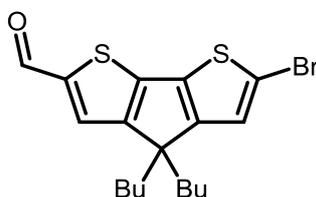
MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 318.2 (100) (berechnet für $C_{18}H_{22}OS_2$ = 318.1).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{18}H_{23}OS_2$ ($[M+H^+]$) 319.1190, gefunden 319.1193.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.82 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.43 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 1.90 (td, J = 6.7, 2.6 Hz, 4H), 1.17 (dd, J = 14.7, 7.3 Hz, 4H), 1.04 – 0.84 (m, 4H), 0.76 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 183.06, 163.10, 158.81, 147.85, 143.85, 136.11, 130.92, 130.09, 122.52, 54.36, 37.95, 27.27, 23.55, 14.22.

7.4.3.3 6-Brom-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd



4-16

Zu einer Lösung aus 580 mg 4,4-Dibutyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd (1.8 mmol) in 20 mL trockenem DMF wurden 356 mg NBS (2.0 mmol) bei 0 °C zugegeben. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden unter Rühren. Nach Beendigung der Reaktion (MS-Kontrolle) wurden 100 mL Wasser zugegeben und das Produkt dreimal in DCM (100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Hexan: DCM v:v = 2:1, R_f = 0.6). Es entstand ein gelber Feststoff in 98 % Ausbeute (698 mg, 1.76 mmol).

Schmelzpunkt: 79 °C

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 396.0 (100) (berechnet für $C_{18}H_{21}BrOS_2$ = 396.0).

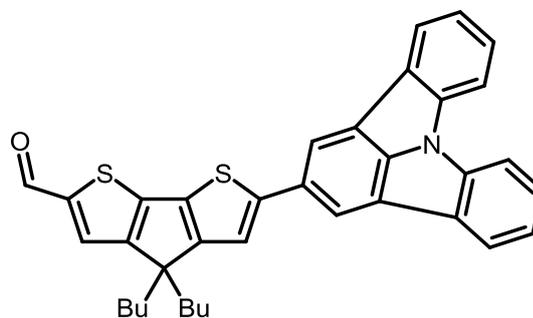
ESI-HR MS: berechnet für $C_{18}H_{22}BrOS_2$ ($[M+H^+]$) 397.0295, gefunden 397.0300.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.81 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 2.02 – 1.68 (m, 4H), 1.16 (m, 4H), 0.88 (m, 4H), 0.76 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 183.10, 161.70, 157.91, 146.92, 144.28, 136.61, 130.63, 125.73, 116.44, 55.20, 37.87, 27.21, 23.52, 14.19.

EA: C, 54.41; H, 5.53; S, 15.98 (Berechnet für $C_{18}H_{21}BrOS_2$ = C, 54.40; H, 5.33; Br, 20.11; O, 4.03; S, 16.14).

7.4.3.4 4,4-Dibutyl-6-(indolo[3,2,1-*jk*]carbazol-2-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd



5-17

In einem 50 mL Schlenkrohr wurden 200 mg 6-Brom-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd (0.5 mmol), 202 mg 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)indolo[3,2,1-*jk*]carbazol (0.55 mmol), 207 mg Kaliumcarbonat (1.5 mmol) und 57 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.05 mmol) in 5 mL Toluol, 1 mL Wasser und einem Tropfen Ethanol über Nacht bei 100 °C gerührt. Zu der Reaktion wurden 50 mL Wasser gegeben, dreimal in DCM (50 mL) extrahiert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das entstandene Rohprodukt säulenchromatographisch (Hexan, DCM v:v = 1:1, R_f = 0.4) aufgearbeitet. Es wurde ein orangener Feststoff (267 mg, 0.48 mmol, 96 %) erhalten⁶.

Schmelzpunkt: >300 °C

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 557.2 (100) (berechnet für $C_{36}H_{31}NOS_2$ = 557.2).

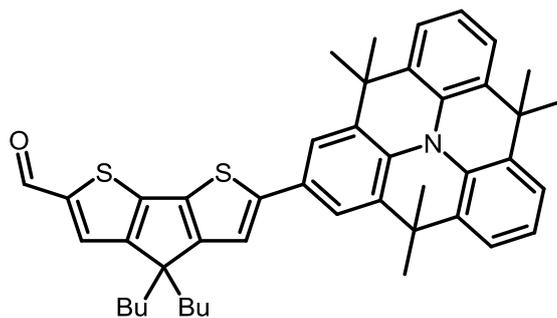
ESI-HR MS: berechnet für $C_{36}H_{32}NOS_2$ ($[M+H^+]$) 558.1925, gefunden 558.1930.

¹H-NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.82 (s, 1H), 8.36 (s, 2H), 8.20 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.69 – 7.51 (m, 3H), 7.51 – 7.30 (m, 3H), 2.08 – 1.90 (m, 4H), 1.31 – 1.11 (m, 4H), 1.10 – 0.95 (m, 4H), 0.93 – 0.68 (m, 6H).

¹³C-NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 182.53, 163.89, 157.83, 151.82, 149.04, 148.87, 148.13, 143.18, 139.66, 134.42, 130.81, 130.52, 130.09, 127.76, 123.77, 122.51, 119.23, 118.19, 112.85, 54.63, 37.94, 27.19, 23.46, 14.08.

EA: C, 77.42; H, 5.52; N, 2.60; S, 11.29 (Berechnet für $C_{36}H_{31}NOS_2$ = C, 77.52; H, 5.60; N, 2.51; O, 2.87; S, 11.50).

7.4.3.5 4,4-Dibutyl-6-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-8,12-dihydro-4H-benzo[1,9]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin-2-yl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-carbaldehyd



5-18

Gemäß der Arbeitsvorschrift 7.4.3.4 wurden 200 mg 6-Brom-4,4-dibutyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-carbaldehyd (0.5 mmol), 270 mg 4,4,8,8,12,12-Hexamethyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin (0.55 mmol), 207 mg Kaliumcarbonat (1.5 mmol) und 57 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.05 mmol) verwendet. Es wurde ein orangener Feststoff (330 mg, 0.49 mmol, 97 %) erhalten.

Schmelzpunkt: >300 °C

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 681.4 (100) (berechnet für $C_{45}H_{47}NOS_2$ = 681.3).

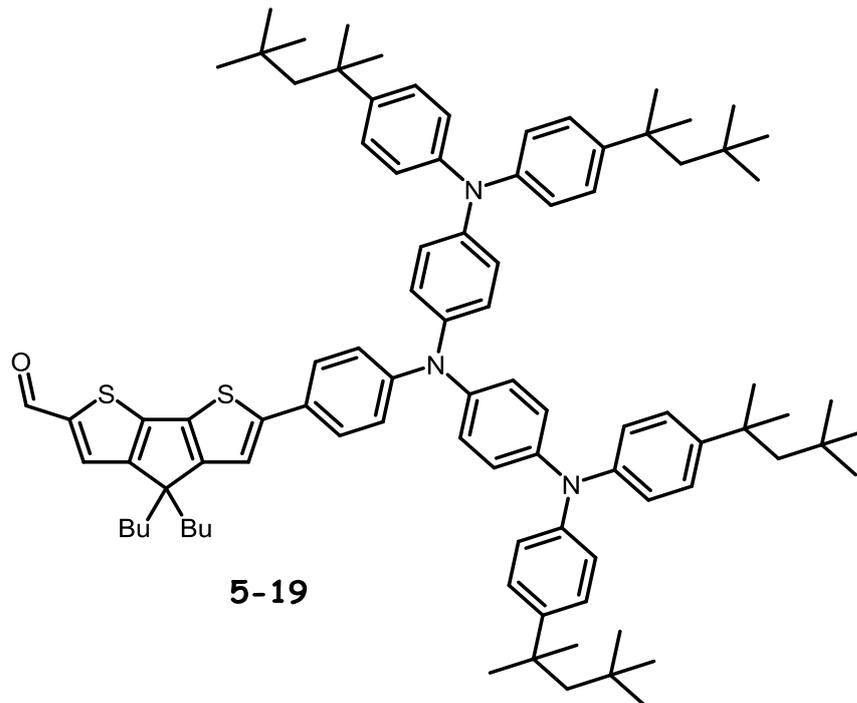
ESI-HR MS: berechnet für $C_{45}H_{48}NOS_2$ ($[M+H]^+$) 682.3177, gefunden 682.3172.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.74 (s, 1H), 7.57 (s, 2H), 7.52 (s, 1H), 7.34 (dd, J = 6.9, 1.3 Hz, 4H), 7.18 (s, 1H), 7.08 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 1.87 (dd, J = 10.3, 6.0 Hz, 4H), 1.60 (s, 12H), 1.56 (s, 6H), 1.20 – 1.04 (m, 4H), 0.90 (m, 4H), 0.79 (m, 4H), 0.74 – 0.65 (m, 6H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 182.60, 164.12, 157.80, 150.97, 150.08, 143.17, 133.92, 131.83, 130.90, 130.48, 130.02, 129.25, 127.05, 124.24, 123.85, 123.65, 121.07, 119.93, 116.95, 54.59, 38.06, 35.98, 33.56, 32.97, 30.07, 27.10, 23.43, 14.05.

EA: C, 79.13; H, 6.88; N, 2.11; S, 9.33 (Berechnet für $C_{45}H_{47}NOS_2$ = C, 79.25; H, 6.95; N, 2.05; O, 2.35; S, 9.40)

7.4.3.6 6-(4-(Bis(4-(bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)amino)phenyl)amino)phenyl)-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-2-carbaldehyd



Gemäß der Arbeitsvorschrift 7.4.3.4 wurden 200 mg 6-Brom-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd (0.5 mmol), 588 mg *N*1-(4-(Bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)amino)phenyl)-*N*1-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-*N*4,*N*4-bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)benzol-1,4-diamin (0.55 mmol), 207 mg Kaliumcarbonat (1.5 mmol) und 57 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.05 mmol) verwendet. Es wurde ein orangener Feststoff (639 mg, 0.47 mmol, 95 %) erhalten.

Schmelzpunkt: >300 °C

MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1343.8 (100) (berechnet für $C_{92}H_{117}N_3OS_2$ = 1343.9).

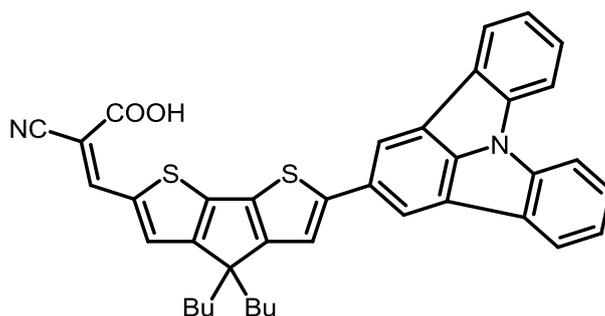
ESI-HR MS: berechnet für $C_{92}H_{118}N_3OS_2$ ($[M+H]^+$) 1344.8716, gefunden 1344.8722.

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.78 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.56 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 7.40 – 7.33 (m, 9H), 7.20 – 6.77 (m, 18H), 2.03 – 1.83 (m, 4H), 1.33 (s, 24H), 1.28 – 1.06 (m, 8H), 1.03 – 0.88 (m, 6H), 0.83 – 0.67 (m, 53H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 182.99, 162.55, 157.82, 148.41, 148.21, 145.22, 145.58, 144.55, 144.45, 144.18, 143.44, 142.87, 141.86, 138.51, 134.57, 129.19, 128.77, 125.77, 125.42, 124.61, 121.45, 118.23, 56.22, 54.22, 38.38, 37.88, 32.82, 32.35, 27.11, 25.19, 23.62, 13.91.

EA: C, 84.15; H, 7.66; N, 2.92; S, 4.67 (Berechnet für $\text{C}_{92}\text{H}_{117}\text{N}_3\text{OS}_2$ = C, 82.15; H, 8.77; N, 3.12; O, 1.19; S, 4.77). Elementaranalyse abweichend durch Einlagerungen von Fremdstoffen in den Seitenketten.

7.4.3.7 2-Cyano-3-(4,4-dibutyl-6-(indolo[3,2,1-*jk*]carbazol-2-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)acrylsäure



5-1

111 mg 4,4-Dibutyl-6-(indolo[3,2,1-*jk*]carbazol-2-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd (0.2 mmol) wurden in 10 mL trockenem Chloroform gelöst und zu einer Lösung aus 170 mg 2-Cyanessigsäure (2 mmol) in 5 mL trockenem Ethanol gegeben. 1 mL trockenes Piperidin (850 mg, 10 mmol) wurden zugetropft und die Lösung wurde in einem verschlossenen Druckbehälter auf 85 °C unter Rühren über Nacht erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 50 mL Wasser zugegeben, dreimal mit DCM (50 mL) extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie mittels einem Gradienten von DCM (100 %) zu DCM: Ethanol (v:v = 20:1) lieferte das Produkt in 60 % Ausbeute als roten Feststoff (75 mg, 0.12 mmol)⁷.

Schmelzpunkt: >300 °C

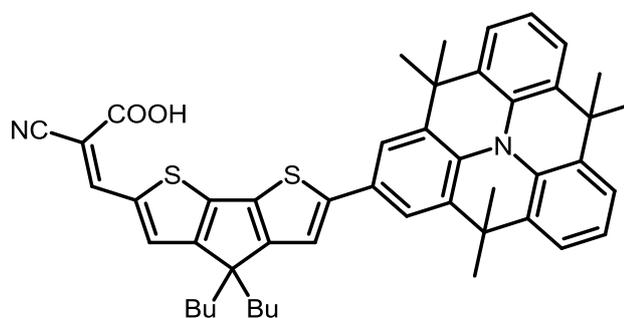
ESI-HR MS: berechnet für $C_{39}H_{33}N_2O_2S_2$ ($[M+H]^+$) 625.1983, gefunden 625.1989.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 8.28 – 8.23 (s, 2H), 8.22 (s, 1H), 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.49 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.40 – 7.22 (m, 3H), 1.88 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.92 (q, J = 10.1, 9.1 Hz, 4H), 0.69 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 165.04, 164.81, 164.39, 164.17, 157.74, 156.60, 153.59, 152.48, 152.42, 149.11, 148.37, 146.74, 143.66, 139.05, 136.48, 135.98, 135.26, 133.96, 131.46, 130.27, 130.21, 129.46, 127.42, 123.42, 122.15, 118.67, 117.91, 117.74, 117.55, 112.55, 90.45, 67.57, 29.53, 26.73, 22.96, 13.76.

EA: C, 74.83; H, 5.11; N, 4.55; S, 10.10 (Berechnet für $C_{39}H_{32}N_2O_2S_2$ = C, 74.97; H, 5.16; N, 4.48; O, 5.12; S, 10.26).

7.4.3.8 2-Cyano-3-(4,4-dibutyl-6-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-8,12-dihydro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin-2-yl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)acrylsäure



5-2

Gemäß der Arbeitsvorschrift 7.4.3.7 wurden 136 mg 4,4-Dibutyl-6-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-8,12-dihydro-4H-benzo[1,9]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin-2-yl)-4H-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd (0.2 mmol), 170 mg 2-Cyanessigsäure (2 mmol) in 5 mL trockenem Ethanol und 1 mL trockenes Piperidin (850 mg, 10 mmol) verwendet. Das Produkt wurde in 85 % Ausbeute als roter Feststoff (127 mg, 0.17 mmol) gewonnen.

Schmelzpunkt: >300 °C

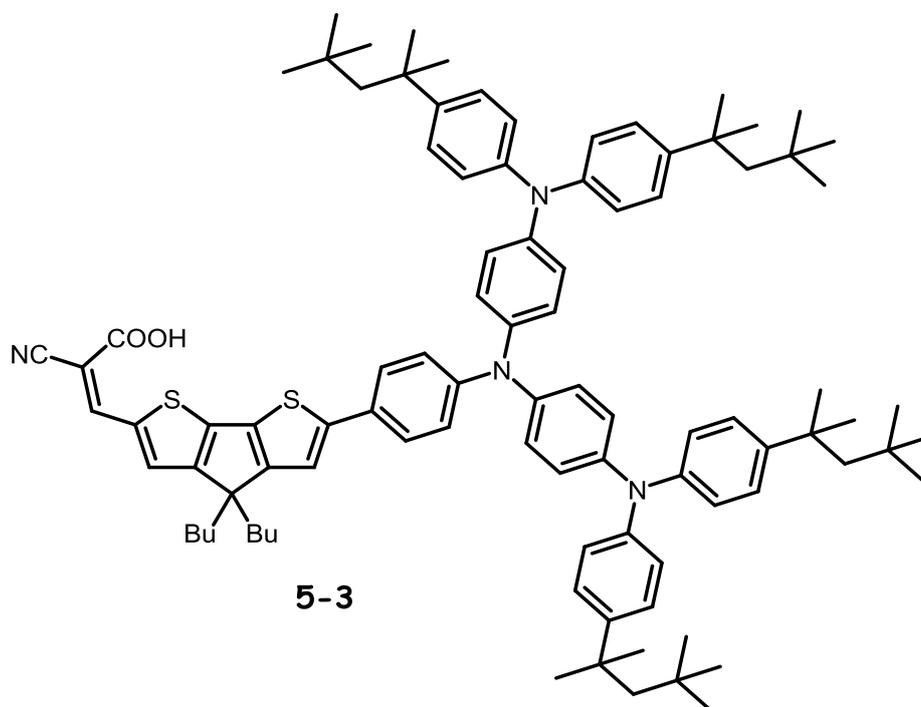
ESI-HR MS: berechnet für $C_{48}H_{49}N_2O_2S_2$ ($[M+H^+]$) 749.3235, gefunden 749.3241.

1H -NMR (CH_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 8.19 (s, J = 2.7 Hz, 1H), 7.57 (s, 2H), 7.51 (s, 1H), 7.34 (m, 4H), 7.20 (s, 1H), 7.08 (m, 2H), 1.88 (tdd, J = 15.9, 12.1, 7.2 Hz, 4H), 1.60 (s, 12H), 1.55 (s, 6H), 1.34 – 1.00 (m, 4H), 1.02 – 0.75 (m, 4H), 0.70 (td, J = 7.4, 2.8 Hz, 6H).

^{13}C -NMR (CH_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 164.99, 164.21, 157.83, 157.63, 150.70, 149.32, 146.67, 146.54, 136.59, 135.94, 134.83, 133.64, 132.34, 131.35, 130.97, 130.49, 130.07, 129.69, 128.80, 127.52, 125.18, 123.86, 123.46, 123.36, 123.31, 120.68, 117.55, 116.61, 94.46, 54.59, 29.32, 26.67, 26.59, 22.99, 22.89, 22.66, 13.89, 13.62.

EA: C, 76.88; H, 6.48; N, 3.66; S, 8.51 (Berechnet für $C_{48}H_{48}N_2O_2S_2$ = C, 76.97; H, 6.46; N, 3.74; O, 4.27; S, 8.56)

7.4.3.9 3-(6-(4-(Bis(4-(bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)amino)phenyl)amino)phenyl)-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)-2-cyanoacrylsäure



Gemäß der Arbeitsvorschrift 7.4.3.7 wurden 268 mg 6-(4-(Bis(4-(bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)amino)phenyl)amino)phenyl)-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-2-carbaldehyd (0.2 mmol), 170 mg 2-Cyanessigsäure (2 mmol) in 5 mL trockenem Ethanol und 1 mL trockenes Piperidin (850

mg, 10 mmol) verwendet. Das Produkt wurde in 73 % Ausbeute als roter Feststoff (mg, mmol) gewonnen.

Schmelzpunkt: >300 °C

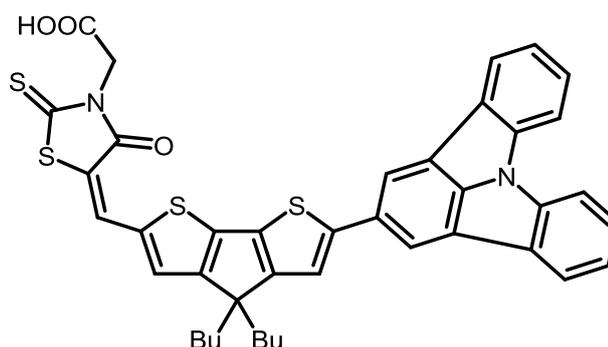
ESI-HR MS: berechnet für $C_{95}H_{119}N_4O_2S_2$ ($[M+H]^+$) 1411.8774, gefunden 1411.8783.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.39 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.53 (d, J = 8.8 Hz, 3H), 7.37 – 7.21 (m, 10H), 7.10 – 6.89 (m, 18H), 2.02 – 1.88 (m, 4H), 1.35 (s, 24H), 1.29 – 1.05 (m, 8H), 1.04 – 0.84 (m, 6H), 0.82 – 0.68 (m, 53H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 162.44, 157.76, 148.36, 148.22, 145.66, 145.53, 144.52, 144.45, 144.18, 143.25, 143.18, 142.91, 141.86, 138.51, 134.57, 129.14, 128.60, 127.28, 126.22, 125.68, 124.42, 123.60, 122.34, 117.33, 102.27, 57.16, 54.02, 38.37, 37.84, 32.61, 31.35, 27.18, 25.29, 23.52, 13.61.

EA: C, 82.81; H, 8.21; N, 3.41; S, 3.94 (Berechnet für $C_{95}H_{118}N_4O_2S_2$ = C, 80.80; H, 8.42; N, 3.97; O, 2.27; S, 4.54). Elementaranalyse abweichend durch Einlagerungen von Fremdstoffen in den Seitenketten.

7.4.3.10 2-(5-((4,4-Dibutyl-6-(indolo[3,2,1-*jk*]carbazol-2-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure



5-21

111 mg 4,4-Dibutyl-6-(indolo[3,2,1-*jk*]carbazol-2-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd (0.2 mmol) wurden in 10 mL trockenem Chloroform gelöst und zu einer Lösung aus 382 mg Rhodanin-N-Essigsäure (2 mmol) in 5 mL trockenem Ethanol gegeben. 1 mL trockenes Piperidin (850 mg, 10 mmol) wurde zugetropft und

die Lösung wurde in einem verschlossenen Druckbehälter auf 85 °C unter Rühren über Nacht erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 50 mL Wasser zugegeben, dreimal mit DCM (50 mL) extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie mittels eines Gradienten von DCM (100 %) zu DCM: Ethanol (v:v = 20:1) lieferte das Produkt in 80 % Ausbeute als violetten Feststoff (117 mg, 0.16 mmol).

Schmelzpunkt: >300 °C

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 730.1 (100) (berechnet für $C_{41}H_{34}N_2O_3S_4 = 730.1$).

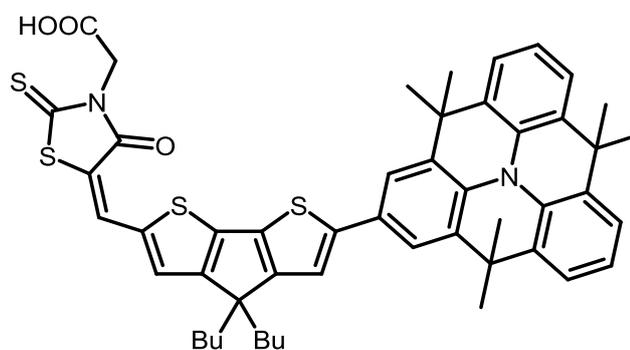
ESI-HR MS: berechnet für $C_{41}H_{35}N_2O_3S_4$ ($[M+H^+]$) 731.1530, gefunden 731.1523.

1H NMR (500 MHz, THF- d_8): δ = 8.44 (s, 2H), 8.22 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.93 (s, 0.6H), 7.69 (s, 0.4H), 7.64 – 7.46 (m, 3H), 7.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.91 (s, 1H), 4.79 (s, 2H), 2.05 (dd, $J = 10.8, 5.7$ Hz, 4H), 1.19 – 1.05 (m, 4H), 0.88 (m, 4H), 0.83 (m, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, THF- d_8): δ = 189.75, 164.48, 164.31, 160.55, 156.77, 149.78, 149.55, 144.90, 141.98, 137.48, 136.34, 135.28, 132.54, 128.94, 127.92, 126.64, 126.03, 125.28, 124.65, 123.01, 121.25, 120.07, 117.06, 116.00, 115.75, 114.76, 110.52, 52.35, 42.58, 35.82, 27.92, 27.69, 21.06.

EA: C, 67.21; H, 4.55; N, 3.77; S, 17.22 (Berechnet für $C_{41}H_{34}N_2O_3S_4 = C, 67.37; H, 4.69; N, 3.83; O, 6.57; S, 17.54$).

7.4.3.11 2-(5-((4,4-Dibutyl-6-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-8,12-dihydro-4*H*-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin-2-yl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure



5-22

Gemäß der Arbeitsvorschrift 7.4.3.10 wurden 136 mg 4,4-Dibutyl-6-(4,4,8,8,12,12-hexamethyl-8,12-dihydro-4*H*-benzo[1,9]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin-2-yl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-carbaldehyd (0.2 mmol), 382 mg Rhodanin-N-Essigsäure (2 mmol) in 5 mL trockenem Ethanol und 1 mL trockenes Piperidin (850 mg, 10 mmol) verwendet. Das Produkt wurde in 75 % Ausbeute als violetter Feststoff (128 mg, 0.15 mmol) gewonnen.

Schmelzpunkt: >300 °C

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 854.2 (100) (berechnet für $C_{50}H_{50}N_2O_3S_4$ = 854.3).

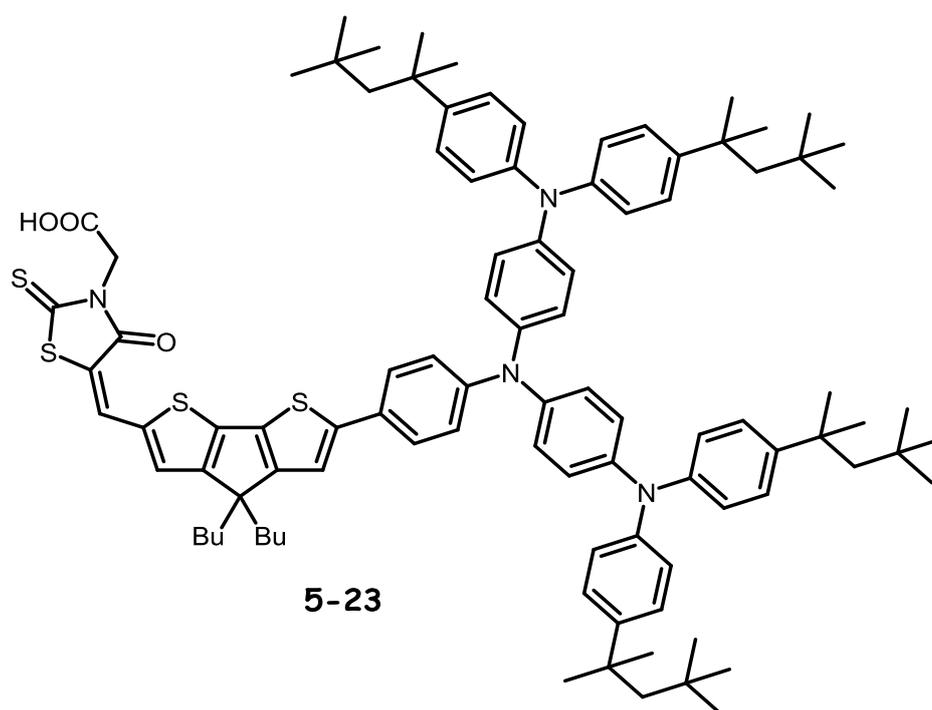
ESI-HR MS: berechnet für $C_{50}H_{51}N_2O_3S_4$ ($[M+H^+]$) 855.2782, gefunden 855.2788.

1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.90 (s, 1H), 8.19 – 7.99 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.97 – 7.75 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.17 (s, 1H), 7.06 – 6.87 (m, 3H), 6.72 (dd, J = 26.5, 4.5 Hz, 2H), 4.84 (s, 2H), 2.43 (m, 4H), 1.89 – 1.64 (m, 4H), 1.45 (s, 18H), 1.43 – 1.30 (m, 54H), 0.94 (t, J = 6.7 Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 185.71, 166.93, 162.94, 158.92, 155.13, 150.38, 149.84, 141.91, 137.42, 136.39, 135.38, 132.22, 131.72, 131.19, 130.38, 130.08, 129.66, 129.07, 128.49, 128.42, 125.95, 123.33, 120.61, 117.10, 116.45, 97.72, 53.73, 44.35, 37.54, 35.30, 29.54, 24.79, 24.14, 22.88, 13.06.

EA: C, 70.01; H, 5.91; N, 3.28; S, 14.89 (Berechnet für $C_{50}H_{50}N_2O_3S_4$ = C, 70.22; H, 5.89; N, 3.28; O, 5.61; S, 15.00).

7.4.3.12 2-(5-((6-(4-(Bis(4-(bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)amino)phenyl)amino)phenyl)-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-2-yl)methylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)essigsäure



Gemäß der Arbeitsvorschrift 7.4.3.10 wurden 268 mg 6-(4-(Bis(4-(bis(4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenyl)amino)phenyl)amino)phenyl)-4,4-dibutyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-2-carbaldehyd (0.2 mmol), 382 mg Rhodanin-N-Essigsäure (2 mmol) in 5 mL trockenem Ethanol und 1 mL trockenes Piperidin (850 mg, 10 mmol) verwendet. Das Produkt wurde in 87 % Ausbeute als violetter Feststoff (264 mg, 0.17 mmol) gewonnen.

Schmelzpunkt: >300 °C

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1516.2 (100) (berechnet für $C_{97}H_{120}N_4O_3S_4$ = 1516.8).

ESI-HR MS: berechnet für $C_{97}H_{121}N_4O_3S_4$ ($[M+H]^+$) 1517.8321, gefunden 1517.8329.

^1H NMR (500 MHz, THF- d_8): δ = 8.48 (s, 1H), 8.33 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 7.63 – 7.45 (m, 5H), 7.37 – 7.21 (m, 10H), 7.11 – 6.82 (m, 16H), 6.95 (s, 1H), 4.77 (s, 2H), 2.04 – 1.82 (m, 4H), 1.33 (s, 24H), 1.23 – 1.01 (m, 8H), 1.05 – 0.89 (m, 6H), 0.81 – 0.66 (m, 53H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 189.74, 165.41, 164.42, 163.21, 161.64, 158.16, 156.66, 149.33, 148.21, 146.76, 146.50, 144.95, 144.43, 144.11, 143.35, 143.12, 142.81, 141.77, 137.52, 134.51, 129.22, 127.69, 127.31, 126.21, 125.44, 124.40, 122.61, 122.34, 117.23, 112.27, 56.33, 54.12, 39.47, 37.84, 32.51, 31.45, 28.18, 25.33, 23.42, 12.91.

EA: C, 79.22; H, 6.87; N, 3.41; S, 7.61 (Berechnet für $\text{C}_{97}\text{H}_{120}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_4$ = C, 76.74; H, 7.97; N, 3.69; O, 3.16; S, 8.45). Elementaranalyse abweichend durch Einlagerungen von Fremdstoffen in den Seitenketten.

7.5 Literaturverzeichnis

- (1) Brzeziński, J. Z.; Reynolds, J. R. *Synthesis* **2002**, 2002, 1053.
- (2) Mei, J.; Kim, D. H.; Ayzner, A. L.; Toney, M. F.; Bao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 20130.
- (3) Anant, P.; Lucas, N. T.; Jacob, J. *Organic Letters* **2008**, 10, 5533.
- (4) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 2605.
- (5) Chen, G.-Y.; Chiang, C.-M.; Kekuda, D.; Lan, S.-C.; Chu, C.-W.; Wei, K.-H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 1669.
- (6) Gao, P.; Tsao, H. N.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Organic Letters* **2012**, 14, 4330.
- (7) Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, 4, 591.

8 Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum: 21.08.1984
Geburtsort: Neustadt an der Weinstraße
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig



Studium

07/2010 – 10/2014 Promotion am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
Betreuung: Prof. Dr. Klaus Müllen

09/2009 – 05/2010 Diplomarbeit an der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
Betreuung: Prof. Dr. Heiner Detert

09/2007 – 01/2008 Auslandssemester an der Universität Paris-Süd
Betreuung: Dr. Sandrine Deloisy

10/2004 – 08/2009 Chemiestudium an der Johannes-Gutenberg Universität, Mainz
Abschluss: Diplom

Schulbildung

08/1995 – 03/2004 Kurfürst-Ruprecht-Gymnasium, Neustadt an der Weinstraße
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

9 Publikationsliste

1. Rongjin Li, Khaled Parvez, Felix Hinkel, Xinliang Feng, Klaus Müllen; „*Bioinspired Wafer-Scale Production of Highly Stretchable Carbon Films for Transparent Conductive Electrodes*“, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (21), 5535-5538. DOI: 10.1002/anie.201300312

2. Khaled Parvez, Rongjin Li, Sreenivasa Reddy Puniredd, Yenny Hernandez, Felix Hinkel, Suhao Wang, Xinliang Feng, Klaus Müllen; „*Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics*“, *ACS Nano* **2013**, 7 (4), 3598-3606. DOI: 10.1021/nn400576v

3. Felix Hinkel, Don Cho, Martin Baumgarten, Wojciech Pisula, Klaus Müllen; „*Alternating Donor-Acceptor Arrays from Hexa-perihexabenzocoronene and Benzothiadiazole – Electronic Properties and Self-Assembly*“, *Chemistry – A European Journal* **2014**. Accepted.

4. Felix Hinkel, Tomasz Marszalek, Wojciech Zajaczkowski, Sreenivasa Reddy Puniredd, Martin Baumgarten, Wojciech Pisula, Klaus Müllen; „*Tuning Packing and Solubility of Donor (D)- Acceptor (A) Polymers by cis-trans-Isomerization within Alkenyl Side Chains*“, *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 4844-4848. DOI: 10.1021/cm5021355

5. Yu Yamashita, Junto Tsurumi, Felix Hinkel, Yugo Okada, Junshi Soeda, Wojciech Zajaczkowski, Martin Baumgarten, Wojciech Pisula, Hiroyuki Matsui, Klaus Müllen, Jun Takeya; „*Band-like Charge Carrier Transport and Hall Effect in Polymer Field-Effect Transistors*“, *Advanced Materials* **2014**. DOI: 10.1002/adma.201403767

6. Jakob Wudarczyk, Felix Hinkel, Martin Baumgarten, Klaus Müllen; „*The Synthesis and Application of 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-5,6-dicarbonitrile*“, *BASF SE Internationales Patent* **2014**.

7. Felix Hinkel, Yoojin Kim, Martin Baumgarten, Frederic Laquai, Klaus Müllen; „*Photophysical Properties of Novel Donor-Spacer-Acceptor Dyes including an Improved Synthesis of Indolo[3,2,1-jk]carbazole*“, in Bearbeitung.

8. Mengmeng Li, Felix Hinkel, Martin Baumgarten, Wojciech Pisula, Klaus Müllen; “Self-assembly and charge carrier transport of polymer monolayer on dielectric surfaces with controlled roughness”; in Bearbeitung.

10 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei allen Kolleginnen, Kollegen und Freunden bedanken, die mich bei meiner Forschungsarbeit fachlich und persönlich unterstützt haben. Des Weiteren möchte ich mich speziell bei meiner Familie und meiner Freundin [REDACTED] für ihre uneingeschränkte Unterstützung und die vielen aufmunternden und motivierenden Worte bedanken.

Mein Dank gilt den vielen Kooperationspartnern innerhalb und außerhalb des Max-Planck-Institutes für ihre großartige Arbeit:

- [REDACTED] für die theoretischen Berechnungen der Moleküle
- [REDACTED] für die Messungen der Ladungsträgermobilitäten und supramolekularen Untersuchungen, sowie seine stete Diskussionsbereitschaft und seine umfassende Unterstützung.
- [REDACTED] für die Bauteiloptimierung und die Messung des Hall-Effektes.
- [REDACTED] für ihren Ehrgeiz, die *cis-trans*-Isomerisierung zu einem erfolgreichen Ende zu bringen.
- [REDACTED] für die Messungen der Flüssigsolarzellen.
- [REDACTED] für die optischen Untersuchungen und die steten hilfreichen Diskussionen.
- [REDACTED] für die THz-Spektroskopie.
- [REDACTED] für die nette Zusammenarbeit bei den Feststoffsolarzellen und als Ansprechpartnerin bei der [REDACTED].

Des Weiteren bedanken möchte ich mich bei:

- Den Projektleitern des Arbeitskreises [REDACTED] für viele fruchtbare Diskussionen und Hilfestellung bei Problemen.
- [REDACTED] für die zahlreichen komplexen NMR-Messungen und Auswertungen.
- [REDACTED] für die Fluoreszenzmessungen und [REDACTED] für die zahlreichen MALDI-TOF Messungen.
- [REDACTED] für die synthetische Hilfe während meiner Praktika.
- Den aktuellen und früheren Mitgliedern der „Konjugierten Polymergruppe“ [REDACTED] für spannende Diskussionen und wissenschaftliche Denkanstöße.
- Meinen Bürokollegen [REDACTED] für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das nette Betriebsklima.
- Allen netten Menschen, mit welchen ich über die Jahre auch abseits der Wissenschaft eine gute Zeit hatte: [REDACTED], der immer für mich da war.
- [REDACTED] für die GPC-Messungen
- [REDACTED] für die IR-Messungen
- [REDACTED] für die wissenschaftliche Unterstützung.

Für das Korrekturlesen bedanke ich mich nochmals ausdrücklich bei [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Allen ein herzliches Dankeschön, auch denen, die ich aufgrund der der Vielzahl an Namen versehentlich vergessen habe zu erwähnen.