

Funktionelle Blockcopolymere für photovoltaische Anwendungen

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaft“

Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Pablo A. Walter

geboren in Friedberg

November 2007

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von in der Zeit vom Dezember 2004 bis November 2007 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2007

1. EINLEITUNG	1
1.1. Funktionale Polymere	1
1.2. Spektrale Verteilung des Sonnenlichts	3
1.3. Aufbau und Funktionsweise von organischen Solarzellen	4
1.4. Halbleitende Materialien	9
1.5. Halbleitende und leitende Polymere	11
1.5.1. Triphenylamin und Triphenylaminpolymere	15
1.6. Kontrollierte radikalische Polymerisation	17
1.7. Blockcopolymere und deren Morphologie	20
1.8. Polymethin-Farbstoffe und deren Eigenschaften	22
2. AUFGABENSTELLUNG	24
3. SYNTHESE	25
3.1. Darstellung der Monomere	27
3.1.1. Darstellung des Triphenylamin-Monomers	28
3.1.2. Darstellung des funktionellen Monomers.....	30
3.2. Synthese des Unimers.....	32
3.3. Farbstoffsynthesen	34
3.4. Polymersynthesen	48
3.4.1. Homopolymersynthesen	48
3.4.2. Blockcopolymersynthesen	55
3.5. Polymeranaloge Umsetzungen	59
3.5.1. Umsatzbestimmung durch UV-Vis-Messungen	67
3.5.2. Umsatzbestimmung durch NMR-Messungen	70

4. EIGENSCHAFTEN UND MORPHOLOGIE.....	75
4.1. Cyclovoltammetrie	75
4.2. DSC-Messungen.....	84
4.3. TEM der Blockcopolymere	86
5. SOLARZELLENBAU	89
5.1. Bulk-heterojunction-Solarzellen	89
5.1.1. Bau von Solarzellen.....	89
5.1.2. Charakterisierung von Solarzellen.....	92
5.1.3. Charakterisierung und Optimierung der Solarzellen	96
5.2. Aufbau von Multischichten	104
6. ZUSAMMENFASSUNG	108
7. EXPERIMENTELLER TEIL.....	110
7.1. Verwendete Geräte.....	110
7.2. Chemikalien	113
7.3. Synthese des Initiators und der Monomere	114
7.3.1. Synthese von Di- <i>tert</i> -butyl-di-peroxyoxalat	114
7.3.2. Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl)-piperidin.....	115
7.3.3. Synthese von Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester	116
7.3.4. Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-formyl-phenoxy)-ethoxy)- ethylester	117
7.3.5. Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)- ethylester	118
7.3.6. Synthese von <i>N,N</i> -Bis(4-methylphenyl)anilin	119
7.3.7. Synthese von <i>N,N</i> -Bis(4-methylphenyl)-4-formylanilin	120
7.3.8. Synthese von <i>N,N</i> -Bis(4-methylphenyl)-4-vinylanilin	121

7.4.	Farbstoffsynthesen	122
7.4.1.	Synthese von 4-[N'-(1,2-Dimethyl-propyliden)-hydrazino]- benzoesäure.....	122
7.4.2.	Synthese von 2,3,3-Trimethyl-3 <i>H</i> -indol-5-carbonsäure	123
7.4.3.	Synthese von 5-Carboxy-1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3 <i>H</i> -indolinum Iodid.....	124
7.4.4.	Synthese von 5-Carboxy-1-octyl-2,3,3-trimethyl-3 <i>H</i> -indolium Iodid.....	125
7.4.5.	Synthese von 2,3,3-Trimethyl-1-octadecyl-3 <i>H</i> -indolium Iodid	126
7.4.6.	2,3,3-Trimethyl-1-octadecyl-3 <i>H</i> -benindolium Iodid	127
7.4.7.	Synthese von 3,3-Dimethyl-2-methylen-1-octadecyl-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -indol	128
7.4.8.	Synthese von 1,1-Dimethyl-2-methylen-3-octadecyl-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -benzindol	129
7.4.9.	Synthese von (1,3,3-Trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)- acetaldehyd	130
7.4.10.	Synthese von (3,3-Dimethyl-1-octadecyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)- acetaldehyd	131
7.4.11.	Synthese von (1,1-Dimethyl-3-octadecyl-1,3-dihydro-benzindol- 2-yliden)-acetaldehyd	132
7.4.12.	Synthese von (Cy5-1).....	133
7.4.13.	Synthese von (Cy5-2).....	134
7.4.14.	Synthese von (Cy5-3).....	135
7.4.15.	Synthese von (Cy5-4).....	136
7.4.16.	Synthese von 2-Chlor-3-hydroxymethylen-cyclohex-1- encarbaldehyd.....	137
7.4.17.	Synthese von (Cy9-1).....	138
7.4.18.	Synthese von (Cy9-2).....	139
7.4.19.	Synthese von (Cy9-3).....	140
7.4.20.	Synthese von (Cy9-4).....	141
7.4.21.	Synthese von (Cy9-5).....	142
7.4.22.	Synthese von 3,4-Diethoxy-3-cyclobuten-1,2-dion	143

7.4.23. Synthese von 3-Ethoxy-4-[(1-ethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-2 <i>H</i> -indol-2-yliden)methyl]-3-cyclobuten-1,2-dion	144
7.4.24. Synthese von 3-[(1-Ethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-2 <i>H</i> -indol-2-yliden)methyl]-4-hydroxy-cyclobuten-1,2-dion	145
7.4.25. Synthese von 5-Carboxy-2-[[3-[(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-ethyl-2 <i>H</i> -indol-2-yliden)methyl]-2-hydroxy-4-oxo-2-cyclobuten-1-yliden]methyl]-3,3-trimethyl-1-octyl-3 <i>H</i> -indolium	146
7.5. Polymerisationen und polymeranaloge Umsetzungen	148
7.5.1. Darstellung der Homopolymere	149
7.5.2. Darstellung der Blockcopolymere	150
7.5.3. Polymeranaloge Hydrazinolyse	151
7.5.4. Polymeranaloge Farbstoffanbindung	152
8 LEBENS LAUF	154
9 LITERATUR	157

Abkürzungsverzeichnis

ATRP	atom transfer radical polymerisation
BCP	Blockcopolymer
BHJ	bulk-heterojunction
BLV	Blocklängenverhältnis
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyanin
DCC	<i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DIC	<i>N,N</i> -Diisopropylcarbodiimid
Diglyme	Diethylenglycoldiethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
E_a	Elektronenaffinität
EI-MS	electron impact-mass spectroscopy
eV	Elektronenvolt
FD-MS	Felddesorption-Massenspektroskopie
FS	Farbstoff
HOMO	highest occupied molecular orbital
HP	Homopolymer
I_p	Ionisationspotential
IPCE	incident photon to current efficiency
ITO	indium tin oxide
LED	light emitting diode
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	milli, Meter
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
MO	Molekülorbital
MPP	maximum power point
MTPPB	Methyltriphenylphosphoniumbromid
n	Stoffmenge
NIR	near infrared
NMP	nitroxide mediated polymerisation

NMR	nuclear magnetic resonance
Ω	elektrische Widerstand
OC	open circuit
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61-buttersäuremethylester
PDI	Polydispersität
PSC	polymeric semiconductor-based solar cell
PyPy	4-Pyrrolidinopyridin
RI	refractive index
S	Siemens
SC	short circuit
σ	elektrische Leitfähigkeit
SFRP	stable free radical polymerisation
RAFT	reversible addition fragmentation chain transfer process
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinylnradikal
T_g	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TPA	Triphenylamin
UV	Ultraviolett

1. Einleitung

1.1. Funktionale Polymere

Polymere sind aus unserem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken, sie begleiten unser tägliches Leben und ersetzen meist unbewusst „traditionelle“ Werkstoffe wie Holz, Glas, Keramik, aber auch viele Metalle. Getränkeflaschen und Brillengläser werden mittlerweile zu einem großen Prozentsatz aus Kunststoffen gefertigt. In der Automobilindustrie werden aus Gründen der Gewichts- und Kostenersparnis, aber auch wegen der hervorragenden Eigenschaften zahlreiche Karosserieteile aus Kunststoff gefertigt. Im Inneren der Autos werden durch Verwendung moderner Oberflächen sowohl Aussehen als auch Haptik enorm verbessert. Selbst in der Bekleidungsindustrie verwendet man Kunstfasern und Membrane, um den gestiegenen Ansprüchen wie Tragekomfort, Atmungsaktivität und Witterungsbeständigkeit gerecht zu werden. Nicht zuletzt wegen ihrer hohen Funktionalität haben Polymere eine so enorme Bedeutung.

Diese kontinuierliche Weiterentwicklung speziell im Bereich der Funktionspolymere wurde unter anderem im Jahr 2000 durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises für die Entdeckung leitender Polymere gewürdigt. A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shikawa waren mit ihrer Entdeckung ein Ansporn, andere leitende und halbleitende Polymere zu entwickeln. Die Vorteile gegenüber anderen traditionellen Materialien sind die gute Verformbarkeit, der geringere Preis und die hohe Flexibilität. Ihr Anwendungsspektrum reicht von organischen LEDs (OLEDs), Polymer-Batterien, antistatischen Beschichtungen bis hin zu Solarzellen. Einige dieser Technologien stehen noch im Anfangsstadium und bedürfen noch intensiver Grundlagenforschung, um die ablaufenden Prozesse im Einzelnen verstehen zu können. Andere haben es bereits in die großindustrielle Forschung geschafft.

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigt sich mit der materiellen Basis von Solarzellen; im Speziellen mit der Synthese neuartiger Materialien auf Polymerbasis und dem Bau von photovoltaischen Zellen.

Warum gerade mit Solarzellen? Weil es notwendig ist, den kontinuierlich steigenden Energiebedarf der Welt durch alternative Energien zu decken. Denn niemand kann genau sagen, wie lange fossile Brennstoffe wie Öl, Erdgas und Kohle noch wirtschaftlich gefördert werden können. Die Prognosen für das Versiegen der Erdölreserven sind nicht eindeutig. Sie reichen vom Jahr 2030 bis ins Jahr 2150 und werden regelmäßig sowohl nach unten als auch nach oben korrigiert. Daher ist es notwendig, eine auch in Zukunft gesicherte Energiequelle wie die Sonne möglichst effizient zu nutzen und zwar sowohl durch das Speichern der Wärmestrahlung mittels Wärmespeichern als auch durch die Produktion von Strom mittels photovoltaischen Zellen. Effizienz bezogen auf eine Solarzelle kombiniert in diesem Fall zwei Kriterien: Zum einen soll eine Solarzelle einen möglichst hohen Wirkungsgrad und zum anderen einen attraktiven Preis haben. Genauer gesagt ist die wichtigste Anforderung an eine Solarzelle, um auf dem Weltmarkt bestehen zu können oder überhaupt eine Chance dazu zu haben, die Amortisierung der Kosten, das heißt wie lange es dauert, bis die Geldersparnis gegenüber fossilen Brennstoffen höher ist als der Anschaffungspreis für eine Anlage. Im Durchschnitt amortisieren sich Anlagen nach etwa fünf Jahren. Erstrebenswert sind natürlich sowohl aus ökologischen als auch aus wirtschaftlichen Gründen eine deutlich kürzere Amortisierungszeit und eine weit darüber hinaus gehende Haltbarkeit. Siliziumfreie Solarzellen auf Polymerbasis könnten ein Weg fort von endlichen fossilen Brennstoffen und hin zu einer gesicherten Energieversorgung in der Zukunft sein.

1.2. Spektrale Verteilung des Sonnenlichts

Die Sonne ist der Stern im Zentrum unseres Planetensystems und ist für die Erde unverzichtbar. Noch unverzichtbarer wird sie, wenn es gelingt, eine auf die Sonneneinstrahlung optimierte Solarzelle zu bauen, welche ein Maximum an Sonnenleistung in elektrische Leistung umwandelt. Aus diesem Grund muss immer die spektrale Bestrahlungsstärke (Abbildung 1) betrachtet werden, d.h. welche Leistung pro Quadratmeter und Wellenlänge von der Sonne erbracht wird.

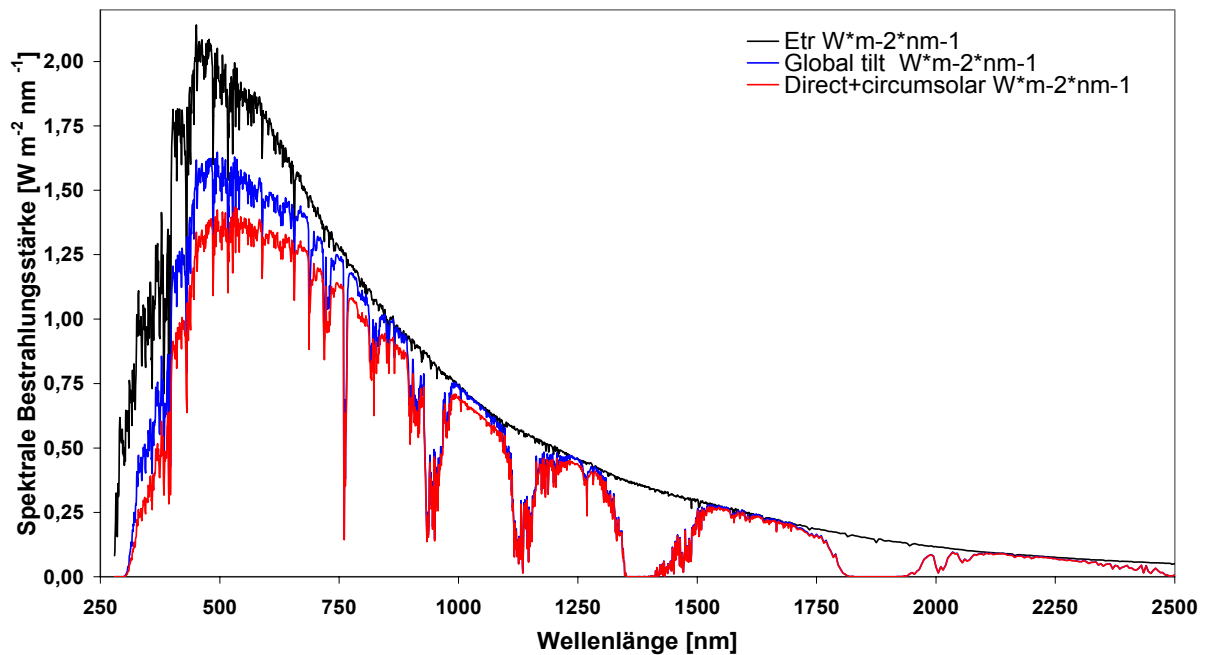


Abbildung 1: Spektrale Bestrahlungsstärke der Sonne, wellenlängenabhängig.¹

Ein Bereich mit hoher spektraler Bestrahlungsstärke liegt demzufolge zwischen 300 nm und 1250 nm. Ein großer Bereich der Forschung beschäftigt sich mit der Entwicklung von Solarzellen, die bei großer Wellenlänge bis hin in den NIR (near infrared) Bereich absorbieren.

1.3. Aufbau und Funktionsweise von organischen Solarzellen

Seit den 1950er Jahren wird auf dem Gebiet der Photovoltaik intensiv geforscht. Die Bell Laboratories² waren die Ersten, die eine Silizium basierte Solarzelle mit einer Effizienz von 6 % entwickelt haben. Seitdem wurde die Leistungsfähigkeit von Solarzellen stark verbessert und Effizienzen von 24,7 %³ erzielt, was schon sehr nah an der theoretischen Effizienzgrenze von 30 % liegt.^{4,5}

Die ersten organischen Solarzellen bestanden aus Anthracen-Einkristallen. Sie stammen aus dem Jahr 1959 und verfügen über eine extrem geringe Effizienz.⁶ Lange Zeit gab es keine nennenswerten Verbesserungen der Effizienz von unter 0,1 %. Erst nachdem Tang⁷ das Konzept der Heterojunktion-Solarzelle im Jahr 1986 vorstellte, verbesserten sich die Effizienzwerte rasant. Momentan liegt der Spitzenwert bei 4,8 %; er wird gehalten von der Firma Konarka.^{8,9} Auf das Heterojunktion-Konzept und seine Vorteile wird im Verlauf des Kapitels detailliert eingegangen.

Durch die Verwendung von Solarzellen aus Polymeren (PSCs) erhofft man sich in Zukunft im Vergleich zu Silizium basierten Solarzellen einen weitaus geringeren Preis, was die Chance auf dem Weltenergiemarkt der „klassischen“ Solarzellen - solche die auf Dächern oder in Solarparks eingesetzt werden - erhöht. Des Weiteren werden sie wesentlich leichter und flexibler sein, was ganz neue Anwendungsgebiete eröffnet, wie z.B. die Applikation auf Textilien oder auf nicht planaren Oberflächen. Abgesehen von den makroskopisch sichtbaren unterschiedlichen Eigenschaften zwischen Silizium- und Polymersolarzellen bestehen auch fundamentale Unterschiede in der Funktionsweise organischer Zellen, hervorgerufen durch eine andere Exzitonbindungsenergie. Exzitonen sind gebundene Zustände von Elektronen und Löchern in einem Halbleiter. Sie spielen eine große Rolle bei der Absorption von Licht, genauer gesagt dann, wenn ein Photon in einen Halbleiter eindringt und ein Elektron zum Übergang aus dem Valenzband in das Leitungsband anregt. Die Exzitonbindungsenergie ist bei organischen Halbleitern eine Zehnerpotenz größer als bei anorganischen. Dies hat zur

Folge, dass bei anorganischen Solarzellen schon bei Raumtemperatur freie Ladungen durch photoinduzierte Absorption generiert werden, wohingegen bei organischen Solarzellen ein anderer Mechanismus für die Dissoziation von Exzitonen erforderlich ist. Es geschieht nämlich an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor, also zwischen zwei Materialien mit unterschiedlicher Lage der HOMOs und LUMOs.

Der fundamentale physikalische Prozess wird im Folgenden ganz allgemein erklärt und in späteren Kapiteln vertieft.

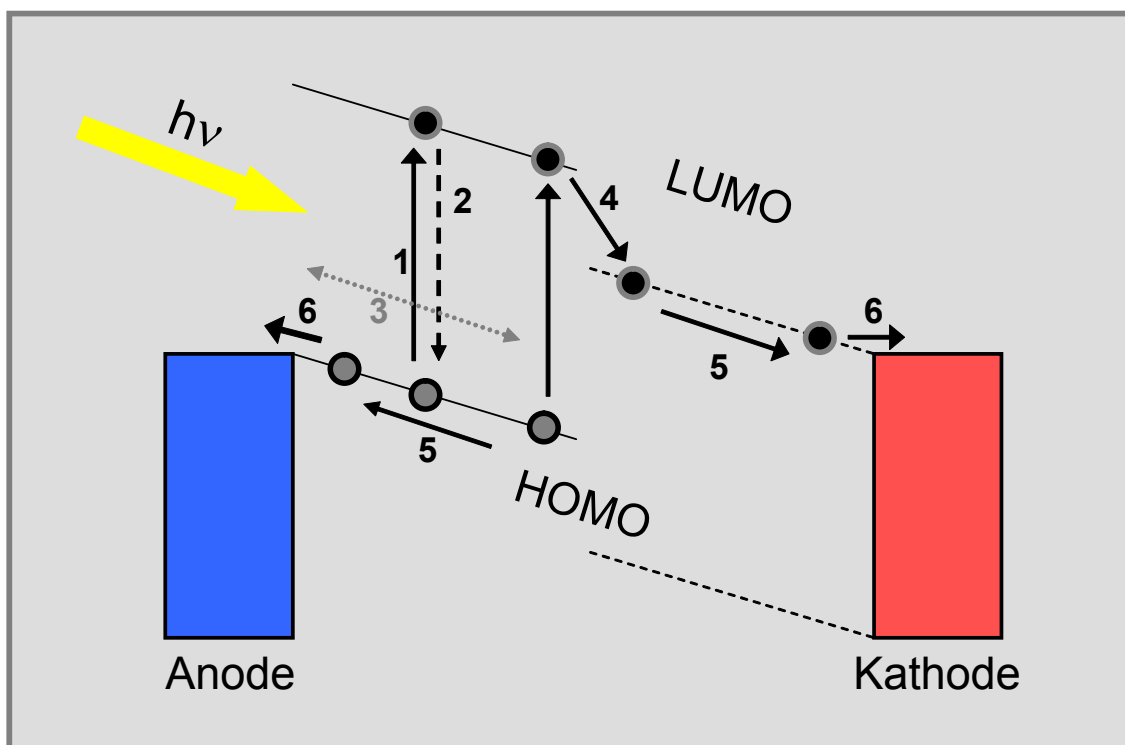


Abbildung 2: Schematisches Bänderdiagramm einer Zweischicht-Solarzelle.

Abbildung 2 zeigt schematisch ein Energiediagramm einer aus zwei Schichten bestehenden Solarzelle. Bei der einen Schicht handelt es sich um das Akzeptor- und bei der anderen um das Donormaterial. Im ersten Schritt werden Photonen absorbiert und es entstehen Exzitonen (1). Hierfür ist es notwendig, dass eines der beiden Materialien das Licht ausreichend gut absorbiert. Die entstandenen Exzitonen diffundieren (3) im Polymer mit einer typischen Diffusionslänge von 1 - 10 nm.^{10,11,12} Wird also ein Exzition mehr als 10 nm entfernt von einer Grenzfläche erzeugt, fällt es z.B. durch

Lumineszenz wieder in den Grundzustand zurück (2). Die Folge ist eine starke Effizienzeinbuße. Findet allerdings die Absorption grenzflächennah statt, kann es zu einer schnellen Ladungsseparation kommen (4).^{13,14} Die separierten Elektronen/Löcher werden durch ein internes elektrisches Feld, was durch die Wahl unterschiedlicher Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten hervorgerufen wird, zu den Elektroden transportiert (5) und dann auf die Kathode bzw. Elektrode übertragen (6). Eine logische Konsequenz aus den eben beschriebenen Schritten für eine effiziente Solarzelle ist, dass eine maximale Anzahl an Ladungsseparationen aus den generierten Exzitonen resultieren muss, d.h. es muss eine „Relaxation“ der Exzitonen vermieden werden. Dies wird materialunabhängig durch Maximierung der Grenzflächen zwischen Donor- und Akzeptor-Domänen und durch Minimierung der Domänengröße erreicht. Zusätzlich muss natürlich auch ein durchgehender Kontakt zu den Elektroden gewährleistet sein.

Ein gewünschter Domänendurchmesser soll in etwa das Doppelte der Exzitonendiffusionslänge, also maximal 20 nm betragen. Anders als die früher untersuchten Zweischichtsolarzellen vereinen die bulk heterojunction Solarzellen (Abbildung 3) diese Eigenschaften, was sich bei gleichem Material in einer wesentlich besseren Effizienz niederschlägt.

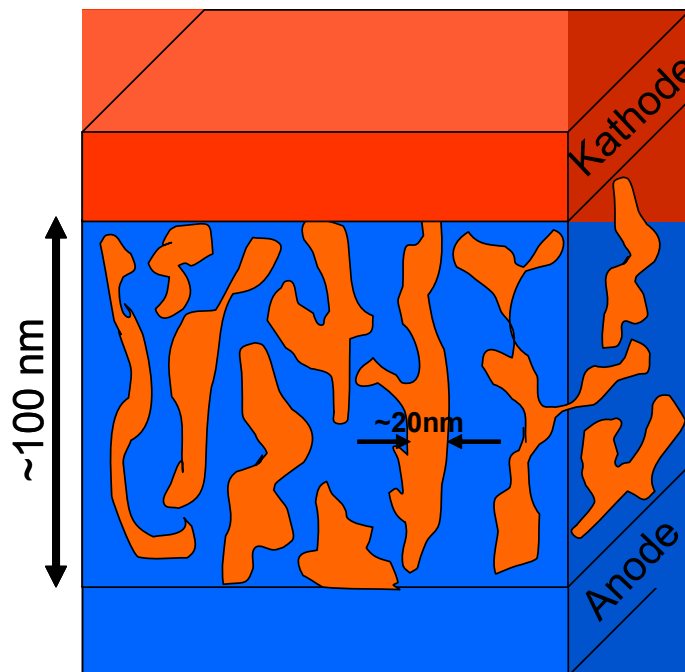


Abbildung 3: Bulk heterojunction Solarzelle.

Bulk heterojunction Zellen haben typischerweise eine Dicke von 40 - 100 nm. Untersucht wird ihre Morphologie hauptsächlich mittels AFM, TEM und SEM. TEM ermöglicht überwiegend Morphologieinformationen über die laterale Orientierung im dünnen Film, wohingegen SEM und AFM Informationen über die Topographie und das Phasenverhalten auf der Oberfläche liefern. Anhand von umfangreichen Morphologiestudien ist es gelungen, einige morphologiebeeinflussende Hauptfaktoren zu bestimmen. Hierzu zählen bei bulk heterojunction Solarzellen:

- Lösungsmittel beim Spincoaten
- Mischungsverhältnis der beiden Komponenten
- Mischbarkeit der Komponenten
- Tempern der Probe

Da es sich um zahlreiche Variablen handelt, stellt die Reproduzierbarkeit die Wissenschaftler vor große Probleme. Wenn man könnte, würde man die nach heutiger Kenntnis ideale bulk heterojunction Solarzelle bauen, die Abstände zwischen den einzelnen Schichten von 10 - 20 nm haben müsste (Abbildung 4). Die Sperrschichten aus reinem Donor bzw. Akzeptor verhindern, dass Strom in die falsche Richtung fließt und somit die Effizienz abnimmt.

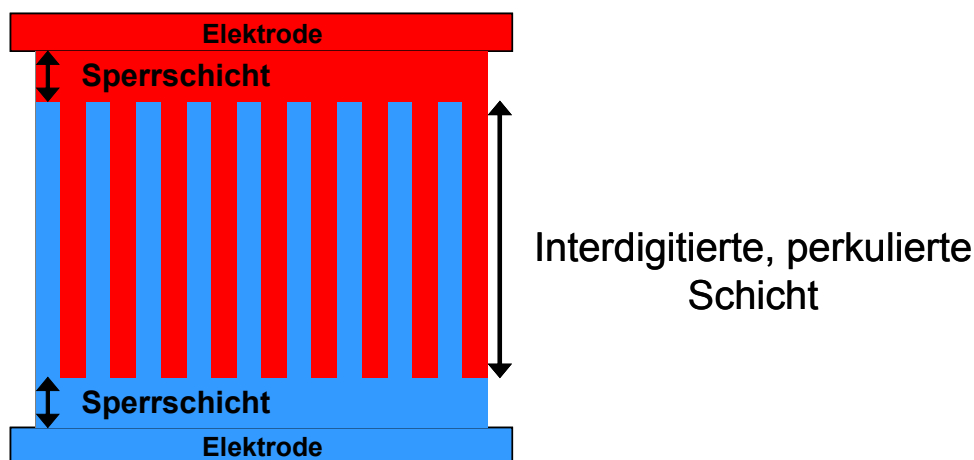


Abbildung 4: Ideale bulk heterojunction Solarzelle.

Doch solch eine hoch geordnete Struktur im Nanometerbereich lässt sich nur schwer durch einfaches Vermischen einzelner Homopolymere herstellen. Es sind aufwendigere Methoden notwendig, um solche Strukturen gezielt herzustellen. Vier seien an dieser Stelle erwähnt: Zum einen kann, was auch Kernpunkt dieser Arbeit sein wird, eine Selbstorganisation der Phasen durch die Verwendung von Diblockcopolymeren^{15, 16, 17} erreicht werden. Zum anderen lässt sich aber auch eine Art von Superstruktur durch Selbstorganisation aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen realisieren.¹⁸ Der dritte Lösungsansatz beschäftigt sich mit dem Füllen von anorganischen ZnO_x- bzw. TiO_x- Templaten mit organischen Halbleitern.^{19,20} Der letzte an dieser Stelle exemplarisch erwähnte Ansatz ist die columnare Selbstorganisation von flüssigkristallinen Donor- und Akzeptorphasen.²¹

1.4. Halbleitende Materialien

Im nachfolgenden Kapitel werden die Eigenschaften halbleitender Materialien näher behandelt. Dazu ist es notwendig, die elektrische Leitfähigkeit σ einzuführen, die eine physikalische Größe ist, welche die Fähigkeit eines Stoffes angibt, elektrischen Strom zu leiten. Sie ist definiert als die Proportionalitätskonstante zwischen der Stromdichte \vec{j} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} . Die verwendeten SI-Einheiten sind Sm^{-1} oder $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

Abbildung 5: Elektrische Leitfähigkeit.

Verschiedene Materialien werden anhand der elektrischen Leitfähigkeit in Leiter, Nichtleiter und Halbleiter unterteilt. Leiter sind typischerweise Stoffe wie Silber, Kupfer oder Gold mit einer elektrischen Leitfähigkeit $>10^6 \text{ Sm}^{-1}$. Die auf der anderen Seite des Spektrums der elektrischen Leitfähigkeit stehenden Nichtleiter haben eine elektrische Leitfähigkeit von $<10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$. Dazwischen befinden sich die Halbleiter wie z.B. Silizium.

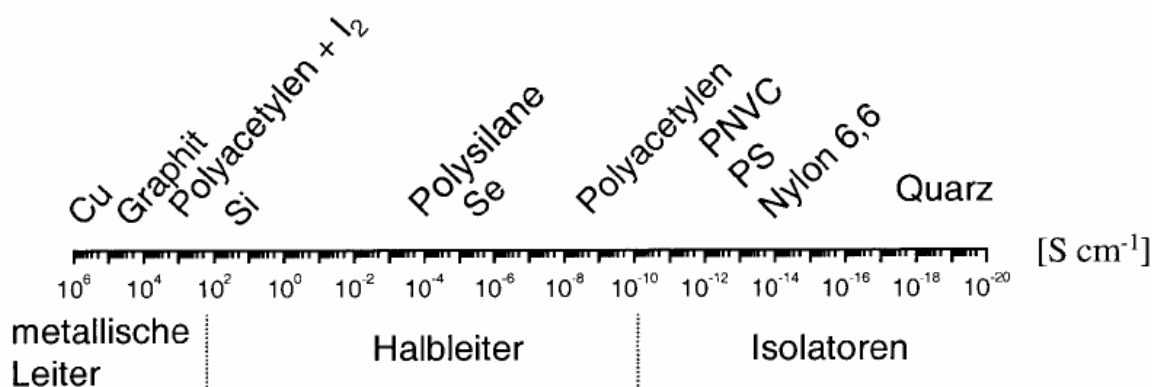


Abbildung 6: Elektrische Leitfähigkeit organischer und anorganischer Stoffe.²²

Die unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit verschiedener Stoffe lässt sich über das Bändermodell, eine quantenmechanische Betrachtungsweise,

erklären. Man geht davon aus, dass sehr viele quantenphysikalische Zustände existieren, die energetisch so dicht liegen, dass sie als kontinuierliches Energieband angesehen werden können. Primär interessieren bei der Betrachtung der elektronischen Eigenschaften nur das Valenz- und das Leitungsband. Das Valenzband ist das höchste vollständig besetzte Energieband und das Leitungsband ist das energetisch höher liegende un- oder nur teilweise besetzte Energieband. Bei Leitern ist entweder das höchste Energieband nur teilweise gefüllt oder Valenz- und Leitungsband überlappen. Bei Halbleitern oder Nichtleitern liegt dazwischen ein „verbotener Bereich“, die Bandlücke. Bei Nichtleitern ist die Bandlücke $\Delta E_g > 3 \text{ eV}$, sodass sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen nur wenige Elektronen thermisch ins Leitungsband angeregt werden können. Ähnlich verhält es sich bei einem Halbleiter, jedoch beträgt hier die Bandlücke ΔE_g zwischen 1 eV und 3 eV. Dies ermöglicht durch Energiezufuhr ein Anregen von Elektronen in das Leitungsband (Abbildung 7).

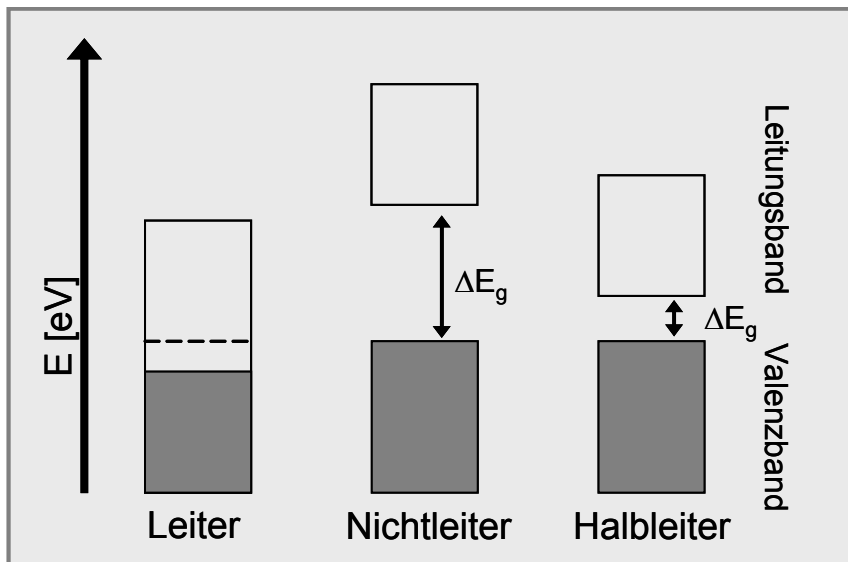


Abbildung 7: Bändermodell von Leiter, Nichtleiter und Halbleiter.

1.5. Halbleitende und leitende Polymere

Bei halbleitenden bzw. leitenden Polymeren differenziert man zwischen solchen, die entlang des Polymerrückgrates konjugiert sind und solchen, die keine durchgehende Konjugation entlang des Rückgrates haben. Einige wichtige Vertreter sind in Abbildung 8 zusammen mit anderen halbleitenden Materialien zu sehen.

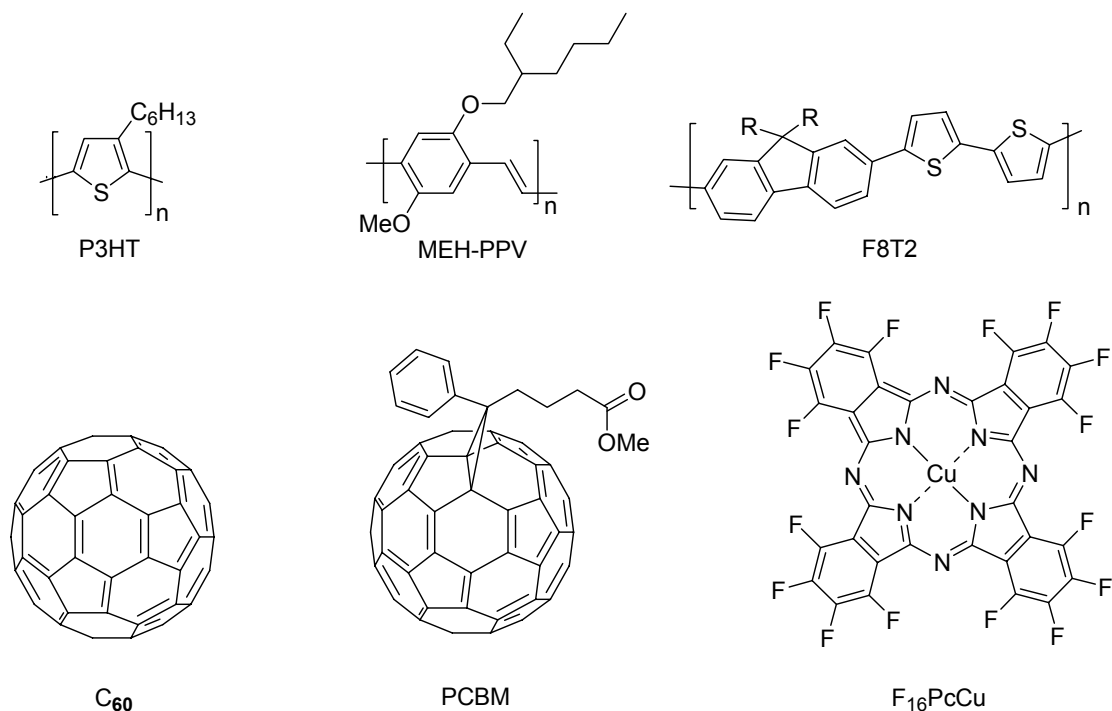


Abbildung 8: Halbleitende und leitende Materialien.

In beiden Fällen lassen sich die elektronischen Eigenschaften nicht wie in Abschnitt 1.4 über die Elektronenbeweglichkeit eines nicht voll besetzten Leitungsband erklären. Vielmehr wird für den konjugierten Fall ein Ladungstransports entlang des konjugierten Polymerrückgrates angenommen. Ist das Polymer nicht konjugiert, kann der Ladungstransport durch Hüpfprozesse beschrieben werden. Nichtsdestotrotz werden bei beiden Prozessen temporär Ionen gebildet, die durch ein angrenzendes konjugiertes System stabilisiert werden. Es kann sich hierbei sowohl um Anionen als auch um Kationen handeln. Macht man einen direkten Vergleich

der Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen zwischen Carbo-Kationen und Carbo-Anionen wird klar, warum es mehr organische Loch- als Elektronenleiter gibt. Bei Lochleitern bilden sich nämlich temporär Radikal-Kationen, die wesentlich stabiler sind als Radikal-Anionen, welche zeitweise bei Elektronenleitern auftreten.

Das Bändermodell kann bei konjugierten Polymeren am besten veranschaulicht werden, wenn man ausgehend vom Ethen, mit einem bindenden π - und einem antibindenden π^* -Orbital, über das Butadien bis hin zum Polyacetylen das Molekülorbitalmodell sukzessiv erweitert (Abbildung 9).

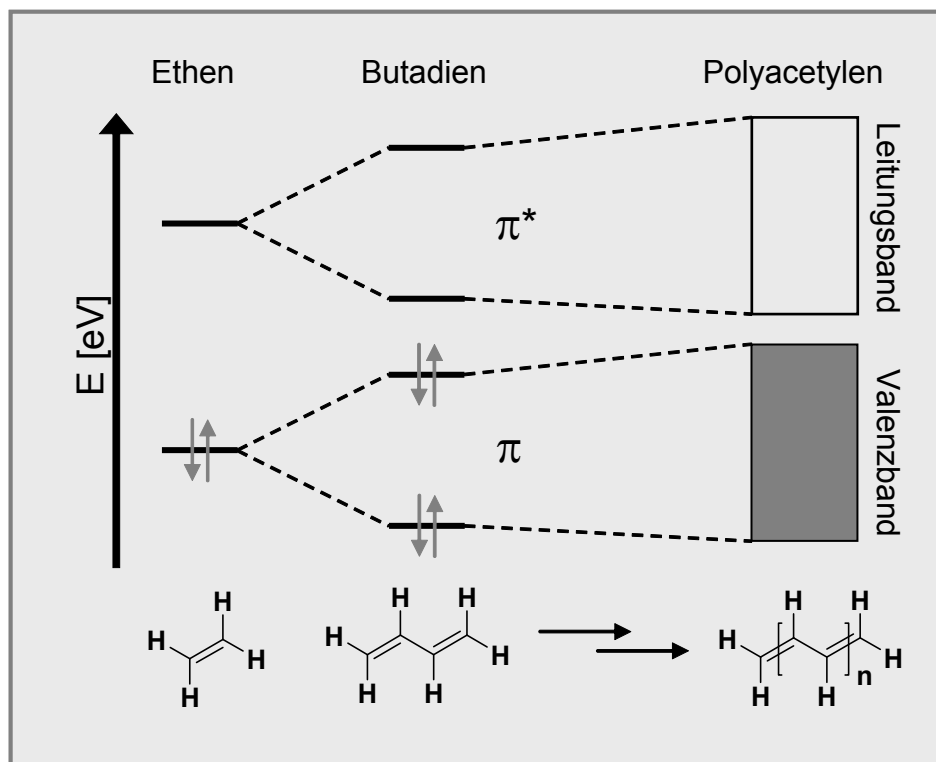


Abbildung 9: Schematische Erweiterung des MO-Schemas.

Betrachtet man nun ein beliebiges halbleitendes Polymer, so muss bei gleichbleibender Temperatur grundsätzlich immer eine Form der Dotierung vorgenommen werden, um leitende Eigenschaften zu erhalten. Man unterscheidet zwischen einer p- und einer n-Dotierung, wobei die p-Dotierung formal einer Oxidation, also einer Elektronenabgabe, und die n-Dotierung einer Reduktion, also einer Elektronenaufnahme, entspricht. Ein

Material/Polymer wird demnach als ein Loch- bzw. p-Leiter bezeichnet, wenn es in der Lage ist, eine positive Ladung zu stabilisieren, und als Elektronen- oder n-Leiter bezeichnet, wenn eine negative Ladung stabilisiert werden kann. Mithilfe der Dotierung wird für einen Elektronenunterschuss bzw. Elektronenüberschuss im System gesorgt. Dies kann temporäre Ladungen und Ladungsbewegungen längs einer konjugierten Polymerkette oder eines konjugierten Moleküls erklären, jedoch nicht die makroskopische Leitfähigkeit eines Materials. Es muss also zu einer Art von Hüpfpzessen zwischen den einzelnen Polymerketten bzw. zwischen den einzelnen konjugierten Molekülen kommen. Diese Hüpfpzesse werden in Abbildung 10 exemplarisch für einen p-Ladungstransport am Beispiel von Triphenylamin gezeigt. ²³, ²⁴ Der Ladungstransport erfolgt durch thermisch aktivierte Hüpfpzesse zwischen den einzelnen Molekülen entlang des elektrischen Feldes. Gleichzeitig bewegt sich ein Radikal-Kation, welches in diesem Fall photoinduziert wurde, in entgegengesetzter Richtung. Im Material finden also permanent Redoxprozesse statt.

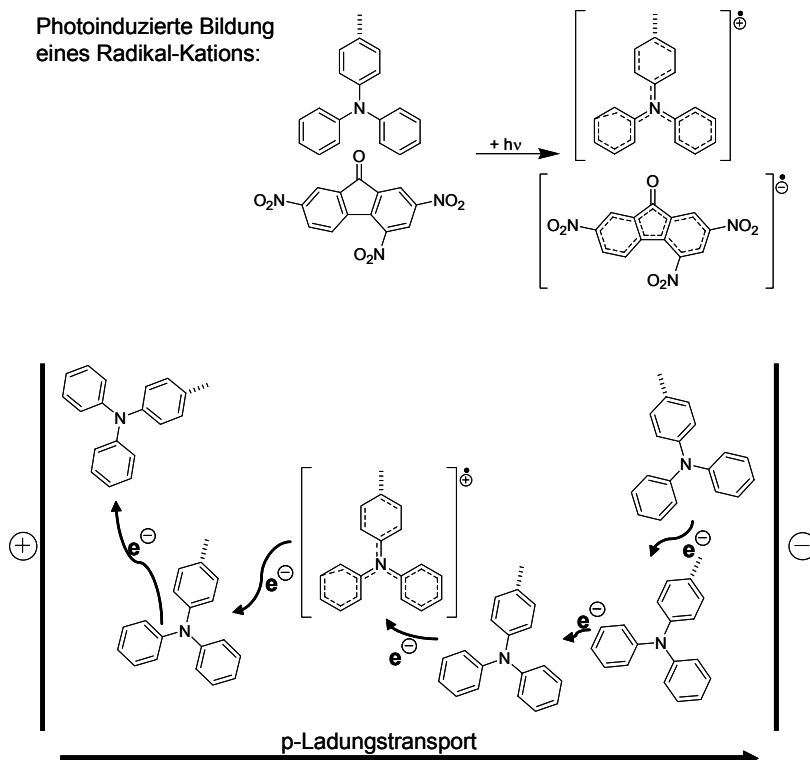


Abbildung 10: Ladungstransport durch Hüpfpzesse.

Ein synthetisch sehr eleganter Ansatz für die Ausnutzung von Hüpfprozessen ist von A. Cravino²⁵ vorgestellt worden. Die so genannten Donor-Akzeptor „double cable“ Polymere, bestehend aus einem n-leitenden Polymerrückgrat und einer p-leitenden Seitenkette. Leider sind die erzielten Effizienzen der daraus gebauten Solarzellen sehr schlecht, was wahrscheinlich an der schnellen Rekombination der Ladungen und dem ineffizienten Transport zwischen den jeweiligen Ketten liegt.²⁶

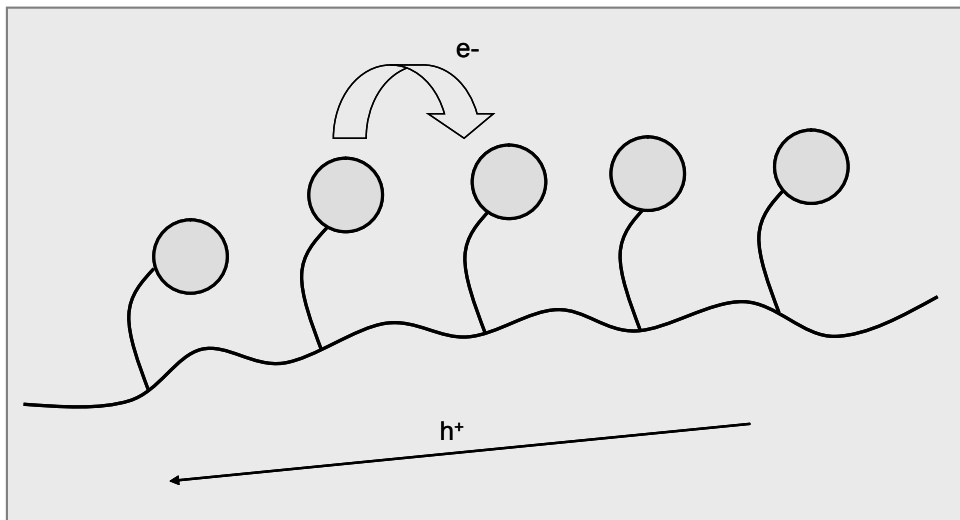


Abbildung 11: Schema eines „double cable“ Polymers.

Als wichtige physikalische Größe sei in diesem Zusammenhang noch die Ladungsträgerbeweglichkeit mit SI-Einheit $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erwähnt. Sie beschreibt den Ladungstransport eines Stoffes im elektrischen Feld, folglich ist sie eine Proportionalitätskonstante zwischen der mittleren effektiven Driftgeschwindigkeit und der elektrischen Feldstärke.

1.5.1. Triphenylamin und Triphenylaminpolymere

Triphenylamine (TPA) zählen mit einem pK_b -Wert größer 14 zu den schwachen Basen. Der Schmelzpunkt des unsubstituierten Triphenylamins liegt bei 127 °C und der Siedepunkt bei 365 °C. Sie sind nach heutigem Wissensstand weder toxisch noch umweltgefährdend, was für eine spätere Anwendung sehr interessant ist. Räumlich betrachtet hat das Molekül eine propellerähnliche Struktur, da die Phenylringe um 45° entlang der C-N Bindungsachse aus der Ebene herausgedreht sind.

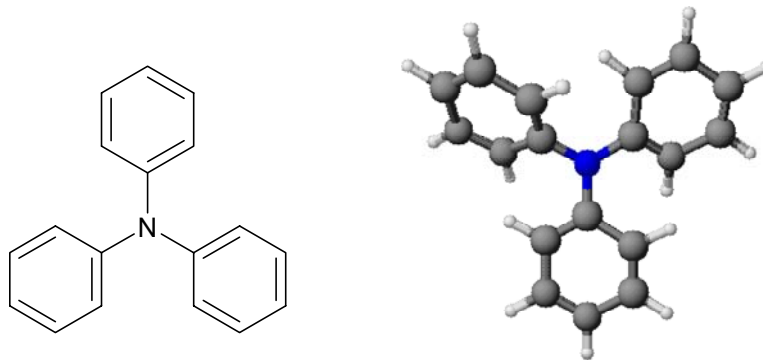


Abbildung 12: Triphenylamin und seine räumliche Struktur.

Die für unseren Fall wichtigste Eigenschaft ist die Tatsache, dass Triphenylamin-Derivate gute lochleitende Eigenschaften besitzen, was durch das Oxidationspotential von 0,88 V deutlich wird. Des Weiteren hat Triphenylamin eine relativ hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, bei niedermolekularen Triphenylaminen $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und bei Triphenylamin-Polymeren konnten immerhin noch $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen werden.²⁷ Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist stark von der Ordnung der Triphenylamine untereinander abhängig. Ein anschauliches Beispiel in diesem Zusammenhang ist das Ordnen von Triphenylamin-Derivaten zu Discoten.

Die Triphenylaminsynthese erfolgt hauptsächlich durch eine Kupplung von Halogenbenzolen mit Anilin- bzw. Diphenylamin-Derivaten. Im Labormaßstab geschieht dies über eine Kupfer-katalysierte Ullmann-Reaktion. Nachteilig an dieser Reaktion sind die drastischen Reaktionsbedingungen, was die Wahl der Substituenten bereits an dieser Stelle stark limitiert. Nichtsdestotrotz gibt es einige in der Literatur beschriebene Triphenylaminpolymere.

Bei den Triphenylaminpolymeren unterscheidet man zwei Arten von Polymeren, zum einen solche, bei denen Triphenylamin Teil der Hauptkette ist und zum anderen solche bei denen Triphenylamin einen Substituenten der Hauptkette darstellt. Nachteil der Hauptkettenpolymere ist, dass sie häufig durch Polykondensation hergestellt werden, was meist eine hohe Polydispersität zur Folge hat. Im Fall der Triphenylamine ist zusätzlich das entstehende Polymer meist sehr unflexibel, was häufig zu schlechter Löslichkeit und geringem Molekulargewicht führt.

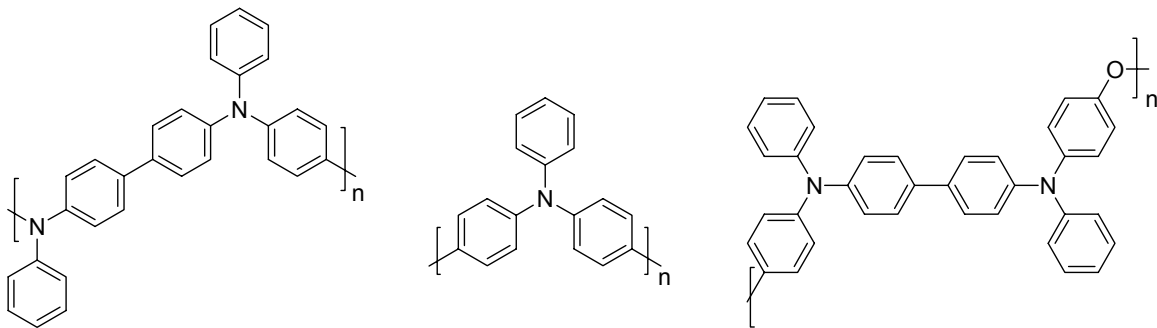


Abbildung 13: Hauptketten Triphenylamine.

Anders ist es bei Triphenylamin-Seitenketten-Polymeren. Sie sind in der Regel wesentlich flexibler und ermöglichen somit den Zugang zu höheren Molekulargewichten. Eine Synthesemöglichkeit ist eine polymeranaloge Ullmann-Reaktion von Poly(*p*-Iodstyrol) und Diphenylamin, allerdings führt dies nur zu einer statistischen Bildung von Triphenylaminen entlang der Hauptkette. Einheitliche Polymere werden bei einer von Grubbs et al. entwickelten ringöffnenden Metathesereaktion von Triphenylamin substituierten Norbornen erhalten.

Des Weiteren ist in der Literatur die Synthese von Poly(*p*-diphenylaminostyrol) nach einem kationischen, anionischen und frei radikalischen Mechanismus bekannt. Hohe Molekulargewichte werden allerdings nur unter Trommsdorf-Bedingungen erzielt.

1.6. Kontrollierte radikalische Polymerisation

Die lebende Polymerisation ermöglicht die Darstellung von Polymeren mit wohl definierten Eigenschaften, welche durch Variation der Kettenlänge und der Zusammensetzung gezielt beeinflusst werden können.²⁸ Mit der lebenden Polymerisation lassen sich sowohl Homopolymere als auch Blockcopolymere mit niedrigen Polydispersitäten herstellen. Letztere werden in zwei Schritten synthetisiert. Im ersten Schritt werden Homopolymere synthetisiert, die ein Kettenende besitzen, welches reinitierbar ist; in diesem Fall werden solche Polymere als Makroinitiatoren bezeichnet. Beim zweiten Schritt wird die Polymerisation mit anderen Monomeren fortgesetzt.

Lange Zeit wurden Blockcopolymere ausschließlich durch „lebende“ ionische Polymerisation, sei es anionisch oder kationisch, hergestellt. Diese Methoden sind in Bezug auf den Einsatz von Monomeren mit funktionellen Gruppen relativ eingeschränkt und stellen zusätzlich präparativ sehr hohe Ansprüche an die Reinheit des gesamten Systems.

Mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation wurde eine neue Methode entwickelt, welche eine große Anzahl von neuen Polymeren ermöglicht, da sie wesentlich toleranter hinsichtlich Monomeren mit funktionellen Gruppen und Verunreinigungen ist. Allerdings muss an dieser Stelle gesagt werden, dass die Polydispersitäten bei gleichem Monomer bei einer lebenden anionischen Polymerisation niedriger sind. Im direkten Vergleich wird eine wichtige Gemeinsamkeit der beiden Methoden deutlich, nämlich das Ziel, Abbruchreaktionen zu vermeiden. D.h. im Speziellen müssen bei der lebenden radikalischen Polymerisation Rekombinationen und Disproportionierungen der aktiven Kettenenden vermieden werden. Als logische Konsequenz aus der kinetischen Betrachtung der Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeit kann nur durch Minimierung der freien Radikalketten der Kettenabbruch minimiert werden. Dies gelingt durch eine schnelle Überführung der meisten aktiven Kettenenden in eine „schlafende Spezies“. Drei der wichtigsten Methoden zur Minimierung freier Radikale sind die ATRP, SFRP und die RAFT-Polymerisation.

- ATRP (atom transfer radical polymerisation)^{29,30}

Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, dass durch Zusatz eines Übergangsmetallkomplexes die „schlafende Spezies“, ein Alkylhalogenid, katalytisch gespalten wird. Da das Gleichgewicht auf der Seite der Alkylhalogenide liegt, ist die Radikalkonzentration sehr gering. Es können Acrylate, Methacrylate und Styrol-Derivate polymerisiert werden.
- SFRP (stable free radical polymerisation)³¹

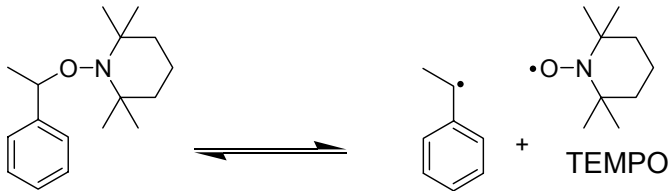
Bei SFRP werden persistente Radikale zum Abfangen der aktiven Radikalkettenenden verwendet. Die resultierende Bindung kann thermisch wieder in aktive Radikalkettenenden gespalten werden. Eine Unterform dieser Methode ist die NMP (nitroxide mediated polymerisation), bei der das Nitroxylradikal zum Abfangen verwendet wird. Diese Methode eignet sich sowohl für Styrol-Derivate als auch bedingt für Acrylate.
- RAFT (reversible addition fragmentation chain transfer process)^{32,33}

Hier wird durch Addition der aktiven Kettenenden an Dithioester die Radikalkonzentration niedrig gehalten. Erst durch eine anschließende Fragmentierungsreaktion entsteht wieder die aktive Spezies. Diese Methode eignet sich sowohl für die Polymerisation von Acrylaten, Methacrylaten als auch von Styrol-Derivaten.

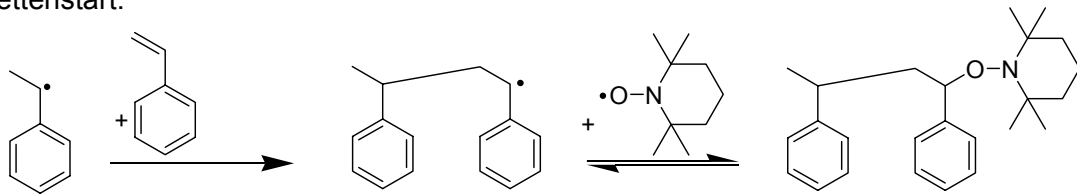
In dieser Arbeit wird ausschließlich die NMP-Methode verwendet, bei der als persistentes Radikal das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal (TEMPO) verwendet wird. Dieses Radikal wird meist in der Form des so genannten Unimers eingesetzt. Dies dissoziiert thermisch in ein transistentes Styrolradikal und ein persistentes TEMPO-Radikal (Abbildung 14). Dieses transistente Styrolradikal reagiert mit einem Monomer und verlängert somit die Polymerkette. Die verlängerte transistente Polymerkette kann nun wieder mit dem persistenten TEMPO rekombinieren. Dieses Phänomen beschreibt der „persistant radical effect“.³⁴ Durch Herabsetzung der Temperatur kann die thermische Dissoziation beim Kettenwachstum unterbrochen und zu

einem späteren Zeitpunkt durch Temperaturerhöhung wieder gestartet werden.

Dissoziation des Unimers:



Kettenstart:



Kettenwachstum:

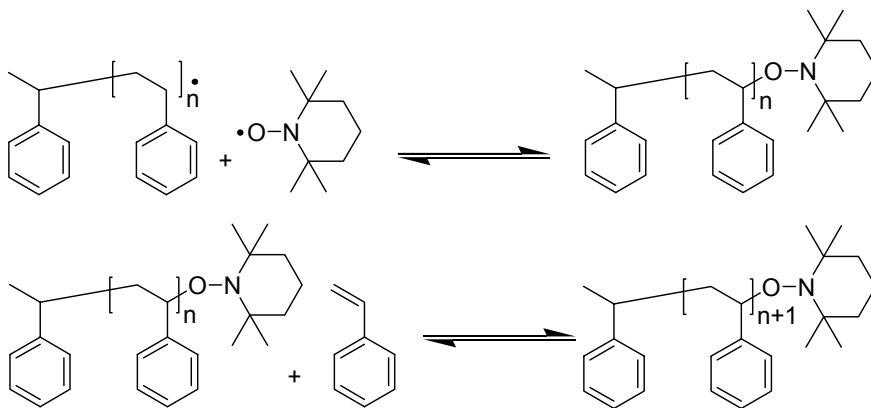


Abbildung 14: Nitroxid vermittelte kontrollierte radikalische Polymerisation.

1.7. Blockcopolymere und deren Morphologie

Im Folgenden werden Diblockcopolymere behandelt. Sie bestehen aus zwei Homopolymersegmenten, die kovalent durch eine chemische Bindung miteinander verknüpft sind. Um das Entmischungsverhalten von Blockcopolymeren erklären zu können, ist es sinnvoll, einen Polymerblend zweier Polymere unter thermodynamischen Gesichtspunkten zu betrachten. Hier wird explizit die Änderung der freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} betrachtet. Sie setzt sich aus zwei Termen zusammen, zum einen aus der Mischungsenthalpieänderung ΔH_{mix} , welche meist leicht positiv ist, und zum anderen der ebenfalls positiven Mischungsentropieänderung ΔS_{mix} . Da die Zunahme der Entropie beim Mischen von Polymeren aber sehr niedrig ist, kann der Entropieterm ($-T\Delta S_{\text{mix}}$) den Energieterm nicht kompensieren und es kommt zur Phasenseparation. Im Falle von Blockcopolymeren spricht man von Mikrophasenseparation, die aufgrund der bestehenden chemischen Bindung zweier Homopolymerstränge im Bereich der Kettenlängen liegt.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} < 0$$

Abbildung 15: Freie Mischungsenthalpie.

Durch die Nichtmischbarkeit der Polymerblöcke kann es zur Ausbildung zahlreicher Morphologien kommen, die durch den Volumenanteil bestimmt werden. Wird das Blocklängenverhältnis und somit der Volumenanteil der einzelnen Blöcke verändert, kommt es zur Ausbildung einer anderen Morphologie.

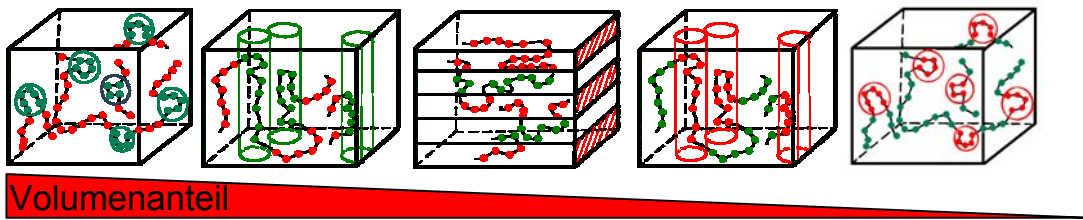


Abbildung 16: Darstellung der Morphologieabfolge in Abhängigkeit des Volumenbruchs.

Neben den in Abbildung 16 gezeigten Morphologien im Gleichgewicht gibt es häufig auch noch weitere, die im metastabilen Bereich des Phasendiagramms zu finden sind (Abbildung 17).

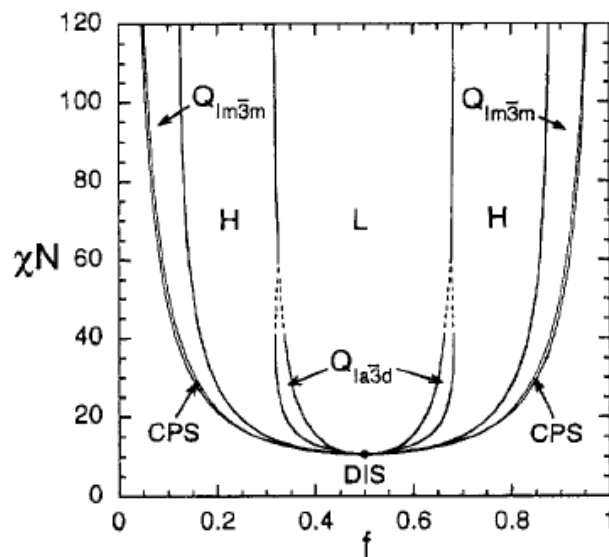


Abbildung 17: Mean-field Phasendiagramm; L (lamellare Struktur), H (hexagonale Zylinder), $Q_{1a\bar{3}d}$ (doppelt gyroide Struktur), $Q_{1m\bar{3}m}$ (Kugeln in einem bcc Gitter), CPS (Kugeln in dichtester Packung).³⁵

1.8. Polymethin-Farbstoffe und deren Eigenschaften

Unter Polymethin-Farbstoffen versteht man konjugierte Polyene, in denen ein Elektronenakzeptor A über eine ungeradzahlige Kette von Methin-Gruppen mit dem Elektronendonator D verknüpft ist. Durch Mesomerie tauschen A und D ihre Rolle des Elektronenakzeptors bzw. -donors (Abbildung 18).

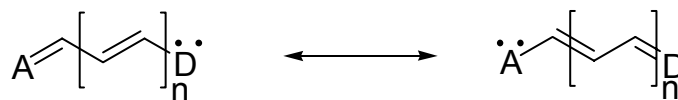


Abbildung 18: Polymethin-Grundstruktur.

Polymethine sind Farbstoffe, die immer interessanter werden, da sie einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten ε besitzen und im Bereich von 200 nm bis 1500 nm absorbieren. Es gibt nur wenige Farbstoffklassen, die einen so großen Absorptionsbereich besitzen. 1856 hat C. H. Williams den ersten Cyaninfarbstoff (cyanos = blau) publiziert. Die aktuelle Bezeichnung Polymethin stammt von W. König aus dem Jahr 1922, um das grundlegende Element, die Methingruppen hervorzuheben.

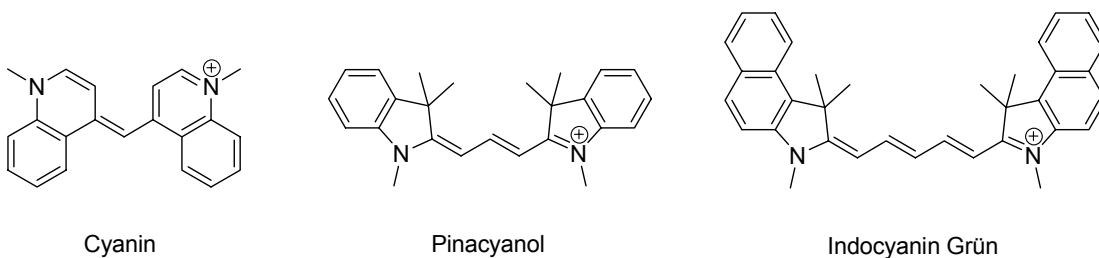


Abbildung 19: Einige der erstmals synthetisierten Cyanine.

Sie finden schon seit Ende des 19. Jahrhunderts Anwendung, zum einen als Farbstoff in der Textilindustrie und zum anderen als Sensibilisator bei Filmen für die Fotografie. Heutzutage reicht das Anwendungsspektrum vom aktiven Medium bei Farbstofflasern, über Proben zur Bestimmung von

Membranpotentialen bis hin zu Inhibitoren gegen zu schnelles Zellwachstum. Aktuell kommen sie großtechnisch als photochromes Speichermedium bei DVD-R's zur Anwendung. Neuerdings werden sie wegen der Photoleitfähigkeit und den halbleitenden Eigenschaften einiger Derivate in modernen elektronischen Bauteilen eingesetzt.

Diese Vielfalt an Anwendungen und das damit verbundene gesteigerte Interesse erklärt auch die große Vielfalt an literaturbekannten Polymethinsynthesen. Im Folgenden wird exemplarisch auf einige der möglichen Syntheserouten für symmetrische Polymethine eingegangen. Die wichtigsten asymmetrischen Methoden werden im Hauptteil mittels der dort gezeigten Verbindungen näher erklärt.

Die zugrunde liegende Reaktion bei den in Abbildung 20 erwähnten Beispielen ist die Kondensation von 3H-Indol-Derivaten mit so genannten Kupplungsreagenzien wie Orthoformiaten, vinylogenen Amidinen und vinylogenen Aldehyden.

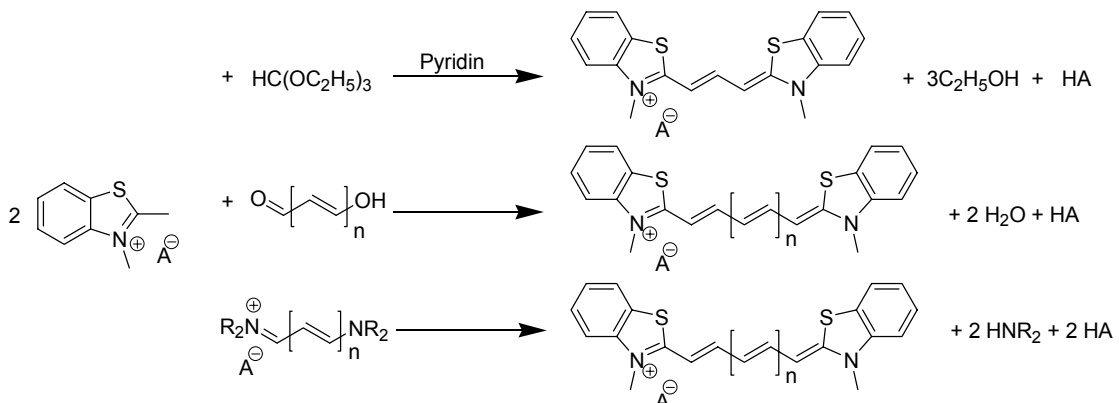


Abbildung 20: Symmetrische Polymethinsynthesen.

Der azide Charakter der Methylgruppe entsteht durch den in Konjugation stehenden Elektronenakzeptor A. Dies ist auch absolut notwendig, da sonst keine Kondensation unter Bildung des Farbstoffs möglich ist.

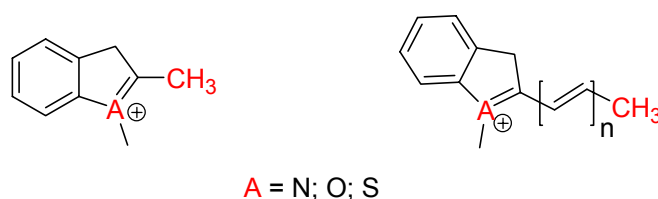


Abbildung 21: Azidität der Methylgruppe.

2. Aufgabenstellung

Im Zentrum dieser Promotion steht die Erarbeitung eines Konzepts zum Bau neuartiger Solarzellen auf der Basis von Blockcopolymeren aus Elektronendonator- und Akzeptorblöcken. Dabei soll die Nanophasenseparation in Blockcopolymeren zur Kontrolle und Beeinflussung der Morphologie der Akzeptor- und Donatorkomponenten benutzt werden. Die Blockcopolymere müssen damit alle Materialeigenschaften vereinen, die für den Betrieb einer Solarzelle notwendig sind. Üblicherweise sind dafür mehrere unterschiedliche Materialien notwendig wie ein Lochleiter, ein Elektronenleiter und ein absorbierender Farbstoff.

Aus diesem Grund werden im ersten Teil der Arbeit sowohl Monomere als auch Farbstoffe hergestellt, die einen Teil der Materialeigenschaften der Zielblockcopolymeren beinhalten. Im Anschluss müssen die Monomere mittels „kontrolliert radikalischer Polymerisation“ zu Blockcopolymeren polymerisiert werden. Im Anschluss gilt es, die Farbstoffe an einen der beiden Blöcke polymeranalog anzubinden; somit bestünde die Möglichkeit in nur einem Schritt mit nur einem Polymer eine Vielzahl von Zielpolymeren mit unterschiedlichen Farbstoffen herzustellen. Dies hätte anders als bei der direkten Synthese eines Farbstoffblocks eine enorme Kosten- und Zeitersparnis in Kombination mit einer enormen Variabilität zur Folge.

Im zweiten Teil der Arbeit steht die Charakterisierung der neuen Materialien im Mittelpunkt des Interesses. Im Detail sollen die Polymere auf ihr Molekulargewicht, ihre elektrochemischen Eigenschaften und ihre Morphologie hin untersucht werden. Hierbei müssen zur hinreichenden Klärung Messmethoden wie DSC, GPC, Cyclovoltammetrie, aber auch Elektronenmikroskopie zur Anwendung kommen.

Der letzte Teil der Arbeit soll sich mit dem Bau von Modellsolarzellen und einigen Optimierungsansätzen beschäftigen, um das generelle Prinzip des Solarzellenbaus zu zeigen und das neuartige Konzept dieser Doktorarbeit zu überprüfen.

3. Synthese

Wie in der Aufgabenstellung erwähnt, sollen neue geeignete Materialien für polymerbasierte Solarzellen hergestellt und untersucht werden. Ziel ist es, ein möglichst variables System zu entwickeln, bei dem man auf der einen Seite Einfluss auf die innere Mikrostruktur des Materials hat und welches zum anderen die Möglichkeit bietet, den Farbstoff und den damit verbundenen Absorptionsbereich zu variieren.

Da man sich in der makromolekularen Chemie schon lange mit dem Phänomen der Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren beschäftigt, liegt es nahe, auf diese Weise zu strukturieren. Durch Variation des Blocklängenverhältnisses können, wie in Abschnitt 1.7 (ab S. 20) erwähnt, verschiedenste Morphologien erzielt werden. Bekanntermaßen bestehen Diblockcopolymere aus zwei Homopolymerketten, die kovalent miteinander verbunden sind. D.h. es müssen zwei Monomere benutzt werden, die sich zum einen zu Blockcopolymeren umsetzen lassen und zum anderen für Solarzellen geeignet sind. Genauer gesagt, bei dem einen Block muss es sich um einen Lochleiter und bei dem anderen um einen Elektronenleiter handeln. Zusätzlich muss einer der beiden Blöcke ausreichend stark das Licht absorbieren. Wenn möglich, sollte der Absorptionsbereich variierbar sein.

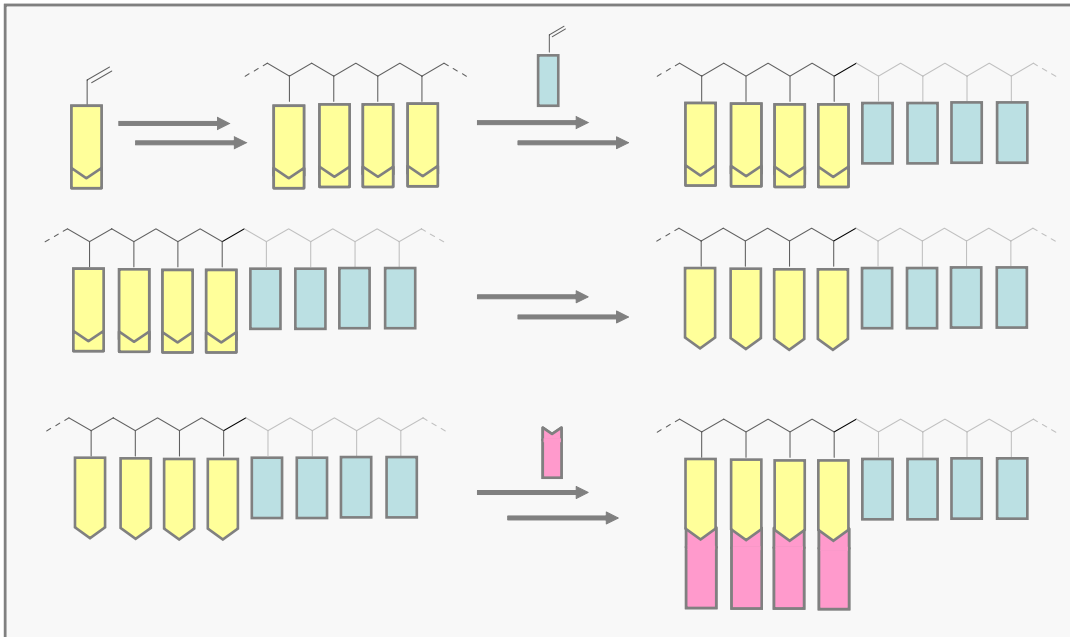


Abbildung 22: Synthesekonzept.

Ausgehend von den oben genannten Anforderungen und Bedingungen wurde das in Abbildung 22 schematisch gezeigte Synthesekonzept aufgestellt. Im ersten Schritt wird ein Homopolymer mit einer latenten Funktionalität synthetisiert, um dann im zweiten Schritt ein zweites Monomer mit lochleitenden Eigenschaften aufzupolymerisieren. Dann wird im dritten Schritt die Funktionalität des ersten Blocks aktiviert, um im vierten Schritt einen elektronenleitenden Farbstoff anzubinden. Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, dass bei bestehendem Blockcopolymer der Farbstoff und somit der Absorptionsbereich variiert werden kann.

3.1. Darstellung der Monomere

Für die Synthese der Polymere wurden zwei verschiedene Monomere benötigt, die sich via NMP umsetzen lassen. Bei dem einen Monomer handelt es sich um ein Triphenylamin-Derivat, welches gute Iochleitende Eigenschaften besitzt. Des Weiteren konnte in früheren Untersuchungen gezeigt werden, dass dieses Monomer ein vollständig reversibles Redoxverhalten zeigt, was für die spätere Anwendung eminent wichtig ist. Als anderes Monomer wird ein Styrol-Derivat verwendet, welches eine latente Funktionalität besitzt. Da diese funktionale Gruppe später polymeranalog mit voluminösen Farbstoffen umgesetzt werden soll, ist es sinnvoll, eine gewisse Distanz zum Polymerrückgrat zu schaffen. Realisiert wurde dies durch einen flexiblen Ethylenglycol-Abstandhalter.

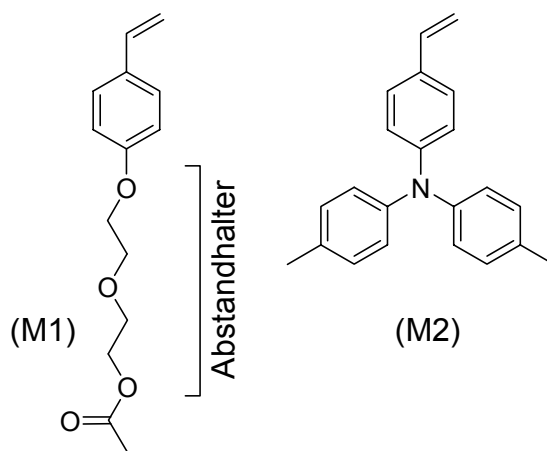


Abbildung 23: Funktionales Monomer (M1) (links); Triphenylamin-Monomer (M2) (rechts).

3.1.1. Darstellung des Triphenylamin-Monomers

In diesem Abschnitt wird die Synthese eines lochleitenden, styrolartigen Monomers näher beschrieben. Anders als der kommerziell erhältliche 4-Diphenylamino-benzaldehyd müssen die in Parastellung zum Stickstoff substituierten Verbindungen in zwei Stufen hergestellt werden. Im ersten Schritt wird eine Ullmann-Kupplung durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine Kupfer-katalysierte Kupplung eines Nucleophils mit einem Arylhalogenid. Oft wird sie für die Synthese von Biarylen verwendet. Mit der hier verwendeten leicht modifizierten Variante können substituierte Triphenylamine hergestellt werden. Dies gelingt entweder durch die Umsetzung von Iodbenzol mit einem Äquivalent Di-*p*-Tolyl-amin, oder mit frisch destilliertem Anilin (1) und zwei Äquivalenten *p*-Iod-toluol (2).³⁶ Beide Reaktionen werden bei gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Aus Kostengründen ist die zweite Variante der ersten vorzuziehen. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Üblicherweise ist die Reaktion nach 5 Tagen beendet.

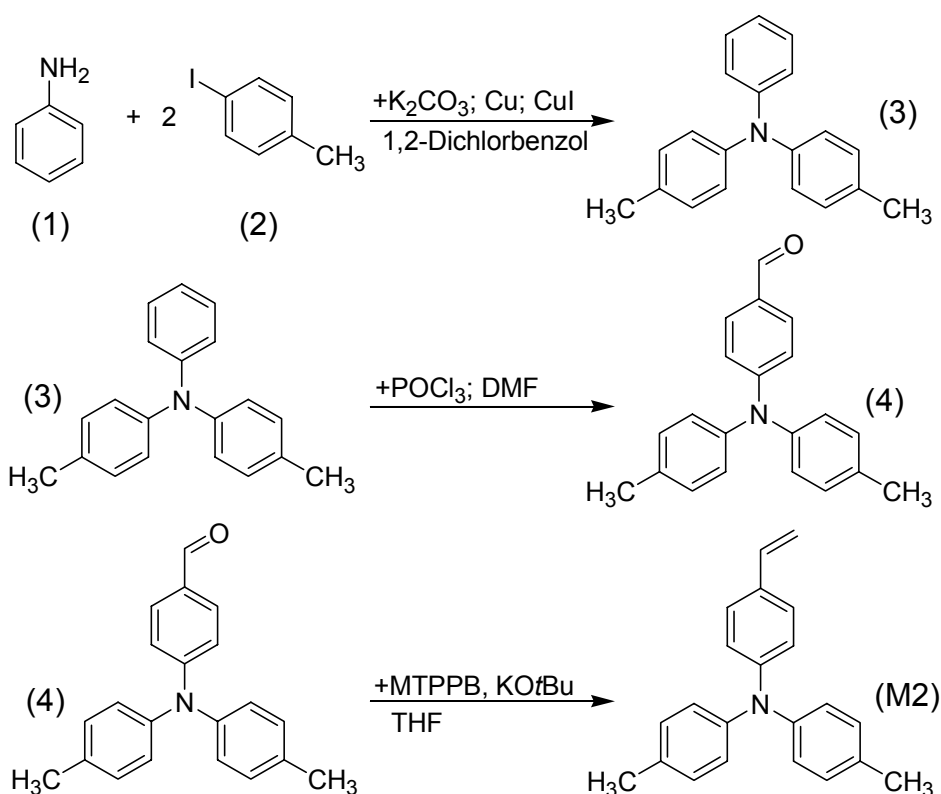


Abbildung 24: Darstellung des Triphenylamin-Monomers (M2).

Mittels der Vilsmeier-Haack-Formylierung³⁷ wurde bei der hergestellten Verbindung (3) eine Aldehydgruppe eingeführt. Diese Formylierungsreaktion wird an aktivierten Aromaten unter der Verwendung von Phosphoroxychlorid und *N,N*-Dimethylformamid bzw. *N,N*-Dimethylformanilid durchgeführt. Trotz der höheren Ausbeuten unter der Verwendung von *N,N*-Dimethylformanilid, wird wegen einer einfacheren Aufarbeitung meist das *N,N*-Dimethylformamid verwendet. Des weiteren kann natürlich bei höheren Temperaturen die Gefahr der Formylierung des *N,N*-Dimethylformanilids ausgeschlossen werden.

Durch eine Wittig-Reaktion wird im letzten Schritt die Aldehydgruppe (4) in eine Vinylgruppe mit Ausbeuten um die 90 % überführt. Somit beträgt die Gesamtausbeute über alle drei Stufen akzeptable 53 %.

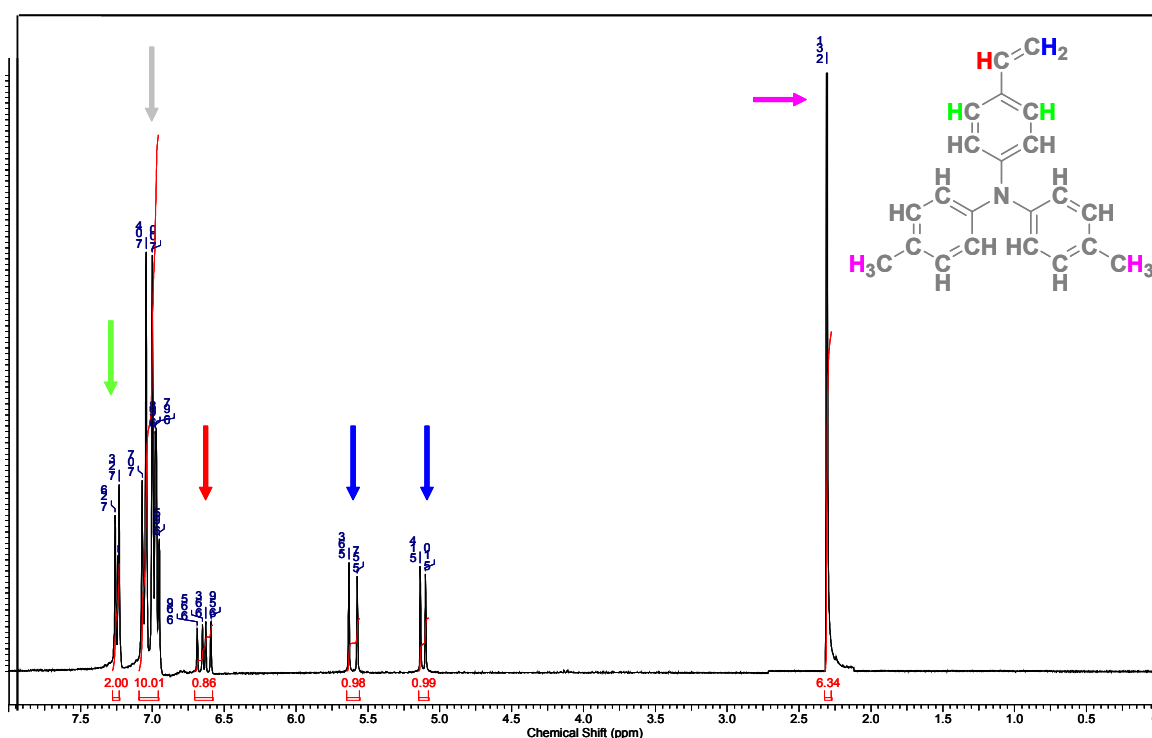


Abbildung 25: ^1H -NMR des Triphenylamins (M2).

In Abbildung 25 ist das ^1H -NMR-Spektrum des substituierten Triphenylamins zu sehen. Sowohl die Methylgruppen bei 2.31 ppm als auch die Vinylgruppe bei 6.64 ppm, 5.60 ppm und 5.12 ppm sind deutlich zu erkennen.

3.1.2. Darstellung des funktionellen Monomers

Das funktionelle Monomer Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (M1) ist nicht kommerziell erhältlich, sondern muss in einer mehrstufigen Synthese hergestellt werden. Ausgehend von 2-(2-Chlorethoxy)-ethanol (5) findet zunächst eine Veresterung statt. Diese geschieht säurekatalysiert an der Hydroxygruppe mit Essigsäureanhydrid (6). Diese stark exotherme Reaktion setzt unmittelbar nach der Zugabe von wenigen Tropfen Schwefelsäure ein. Das Produkt (7) wird unter Vakuum destillativ gereinigt. Die Folgereaktion ist eine Veretherung nach Claisen mit 4-Hydroxybenzaldehyd (8).³⁸ Die Verwendung von DMF als aprotisches, polares Lösungsmittel führt zu einer drastischen Erhöhung der Ausbeute³⁹ auf 65 %. Die schlechte Ausbeute ist auf die geringe Nukleophilie des Phenolatanions zurückzuführen, hervorgerufen durch einen $-I$ -Effekt der in Parastellung befindlichen Aldehydgruppe. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.

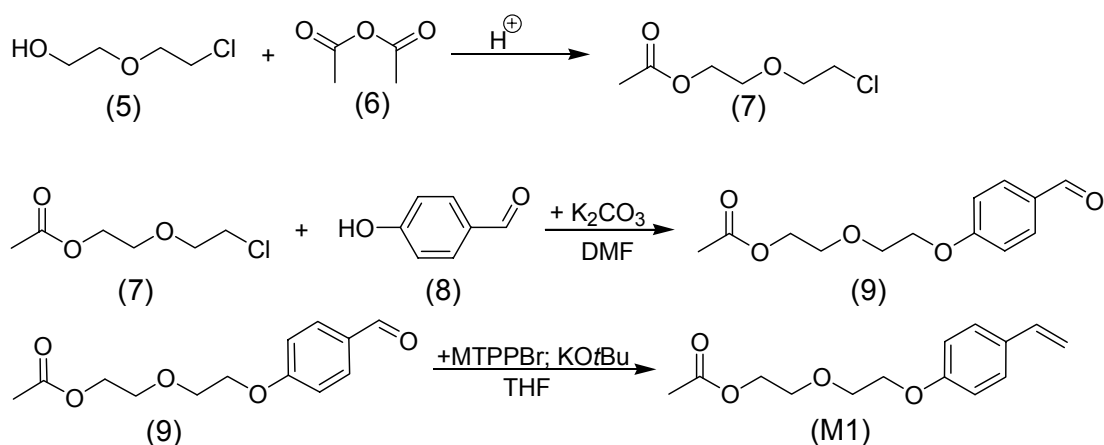


Abbildung 26: Darstellung des funktionellen Monomers (M1).

Der dritte Schritt der Monomersynthese ist eine Olefinierung nach Wittig.⁴⁰ Dadurch entsteht aus dem Benzaldehyd-Derivat (9) ein Styrol-Derivat (M1). Im ersten Schritt wird Methyltriphenylphosphoniumbromid mittels Kalium-*tert*-butylat deprotoniert und in ein Ylid überführt. Diese reaktive kanariengelbe

3 Synthese

Verbindung wird in der Kälte durch langsame Zugabe der Carbonylkomponente umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Das Produkt (M1) wird säulenchromatographisch gereinigt.

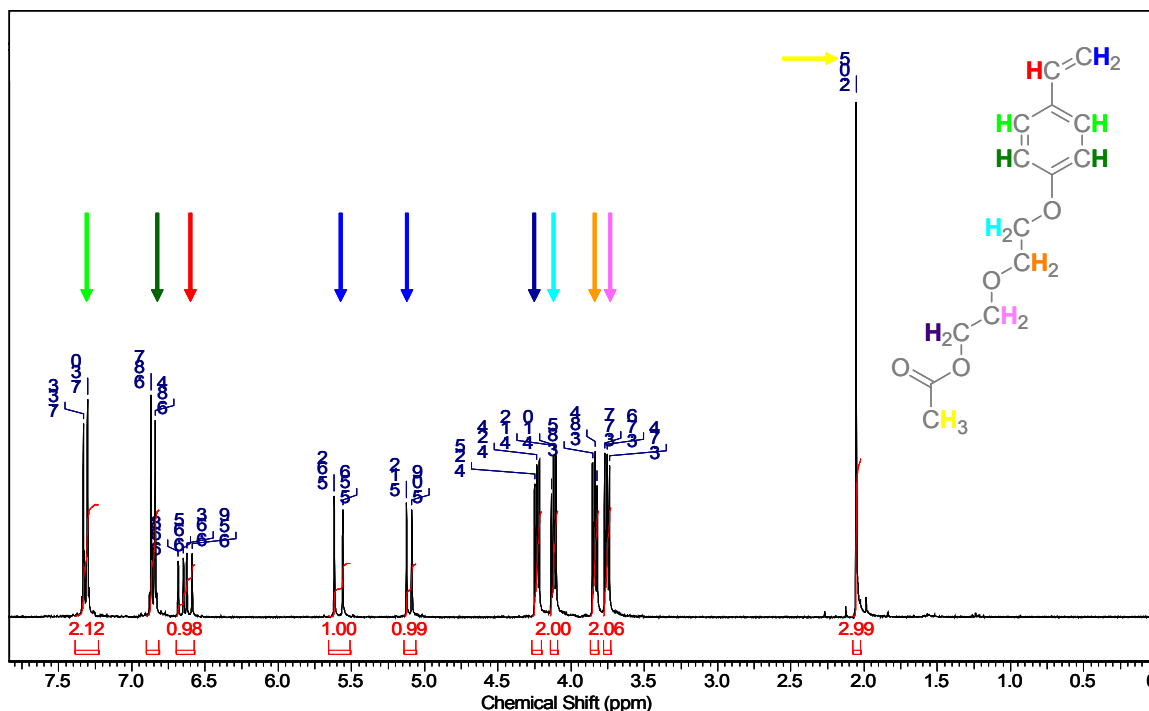


Abbildung 27: ¹H-NMR des funktionalen Monomers (M1).

In Abbildung 27 ist ein ¹H-NMR-Spektrum des Monomers (M1) aufgenommen in deuteriertem Chloroform abgebildet. Die Dubletts der Protonen des Benzylrings liegen bei 7.32 ppm und 6.86 ppm und sind am stärksten Tieffeld-verschoben. Die Protonen der Vinylgruppe spalten in ein Doppeldoublett bei 6.64 ppm und zwei Dubletts bei 5.54 ppm bzw. 5.11 ppm auf. Des Weiteren sind vier Triplets der vier Methylengruppen bei 4.24 ppm, 4.11 ppm, 3.85 ppm und 3.76 ppm zu erkennen. Das letzte Signal bei 2.05 ppm kann der Methylgruppe des Acetatrests zugeordnet werden.

3.2. Synthese des Unimers

Die Synthese des Initiators für die „Nitroxid vermittelte kontrollierte radikalische Polymerisation“ erfolgt meist über zwei Stufen. Im ersten Schritt wird Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat (12)⁴¹ hergestellt, welches im zweiten Schritt mit TEMPO (14) und Ethylbenzol (13) zum so genannten Unimer (15) umgesetzt wird.⁴² Das Produkt lässt sich auch über eine Eintopfreaktion herstellen, jedoch ist die Aufreinigung aufgrund eines Mangan(III)-Katalysators wesentlich aufwendiger.⁴³

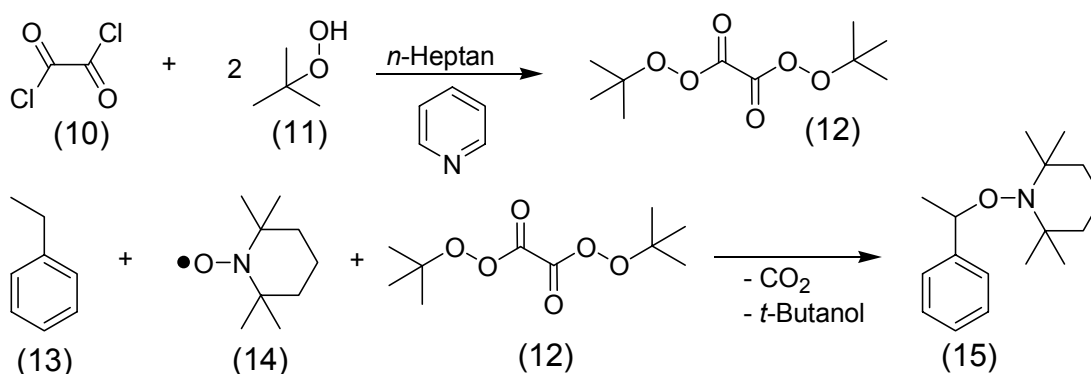


Abbildung 28: Synthese des Unimers (15).

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die zweistufige Syntheseroute gewählt. Die Darstellung von Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat (12) erfolgt durch das langsame Zutropfen von *tert*-Butylhydroperoxid (11) in eine Lösung aus Oxalylchlorid (10), *n*-Heptan und Pyridin, welches hier als Säurefänger fungiert. Das unlösliche Pyridinhydrochlorid wird abfiltriert und anschließend das Produkt aus der Mutterlauge in einem Aceton-Trockeneis-Bad kristallisiert. Nach der Umkristallisation in Ethanol muss aus Gründen der Explosionsgefahr sowohl auf eine komplette Trocknung des Produkts verzichtet als auch auf eine sehr behutsame Arbeitsweise geachtet werden. Das Produkt wird in der zweiten Stufe thermisch in Gegenwart von TEMPO (14) und Ethylbenzol (13) gespalten. Die hierbei erzeugten Radikale kombinieren mit je einem Wasserstoffatom der Methylengruppe des

Ethylbenzols (13). Die so entstandenen Ethylbezol-Radikale rekombinieren mit den TEMPO-Radikalen (14). Das Unimer (15) wird abschließend in Ethanol ausgefällt. Der Begriff Unimer soll implizieren, dass es sich um ein Styrolpolymer mit dem Polymerisationsgrad von 1 handelt.

3.3. Farbstoffsynthesen

In diesem Abschnitt wird explizit auf die Farbstoffsynthese zahlreicher monofunktionaler Cyaninfarbstoffe eingegangen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die einzelnen Cyaninfarbstoffe mit CyX-Y gekennzeichnet. X steht für die Anzahl der Methingruppen zwischen dem Donor und dem Akzeptor und Y für die Nummer des Farbstoffs innerhalb dieser CyX Klasse. Die Vorteile dieser Farbstoffklasse sind der hohe Extinktionskoeffizient, gute thermische Stabilität und ein recht variables Absorptionsspektrum abhängig von der Anzahl der Methingruppen.

Die Cy5 Farbstoffe wurden alle durch Kondensation einer CH-aziden Komponente und einer Aldehyd-Komponente unter Abspaltung von Wasser gewonnen. Die CH-azide Komponente wird in einer mehrstufigen Synthese ausgehend von 4-Hydrazinbenzoesäure (16) hergestellt (Abbildung 29; Abbildung 30). In den ersten beiden Schritten wird ein 3*H*-Indol-Derivat (19) nahezu analog zur der Fischer-Indolsynthese^{44, 45} hergestellt. D.h. das Phenylhydrazin-Derivat (16) reagiert mit 3-Methyl-2-butanon (17) zum Phenylhydrazon, welches in der zweiten Stufe reversibel zu einem En-Hydrazin umlagert, das wiederum in einer [3,3]-sigmatropen Diaza-Cope-Umlagerung weiter reagiert. Nach Rearomatisierung erfolgt schließlich die Bildung des 3*H*-Indol-Derivats (19) unter Ammoniakabspaltung.

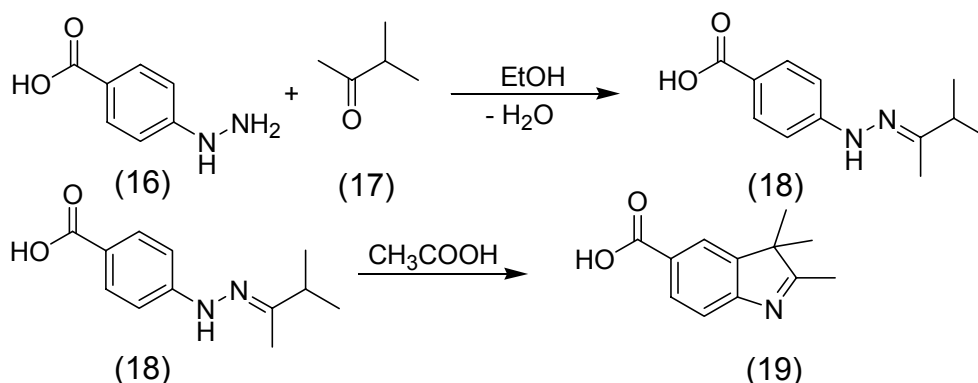


Abbildung 29: 3*H*-Indolsynthese (19).

Im Anschluss daran wird die 2,3,3-Trimethyl-3*H*-indol-5-carbonsäure (19) mittels einer nukleophilen Substitution eines Jodalkans alkyliert. Es wurden erfolgreich C₂- und C₈-Alkylreste mit Ausbeuten zwischen 70 – 75 % eingeführt. Trotz zahlreicher Versuche, bei denen Reaktionszeit, Lösungsmittel und Reaktionstemperatur variiert wurden, war es nicht möglich, längere Alkylreste einzuführen.

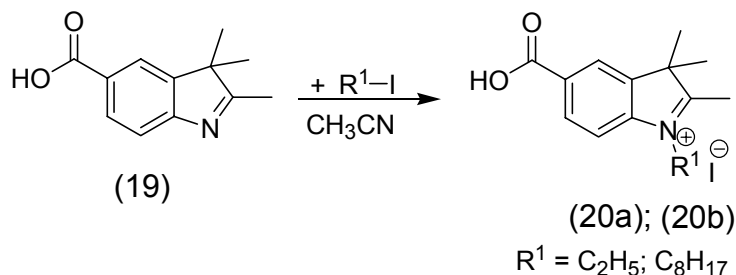


Abbildung 30: Alkylierung von (19).

Die Aldehyd-Komponente wird ebenfalls in mehreren Stufen hergestellt. Hierzu wird erst ein 3*H*-Indol (21) bzw. 3*H*-Benzindol (23) alkyliert (Abbildung 31). Es ist gelungen, Methyl-, Ethyl- und Octadecylreste mit guten Ausbeuten herzustellen. Durch die Variation des Alkylrests kann Einfluss auf die spätere Löslichkeit der Farbstoffe genommen werden.

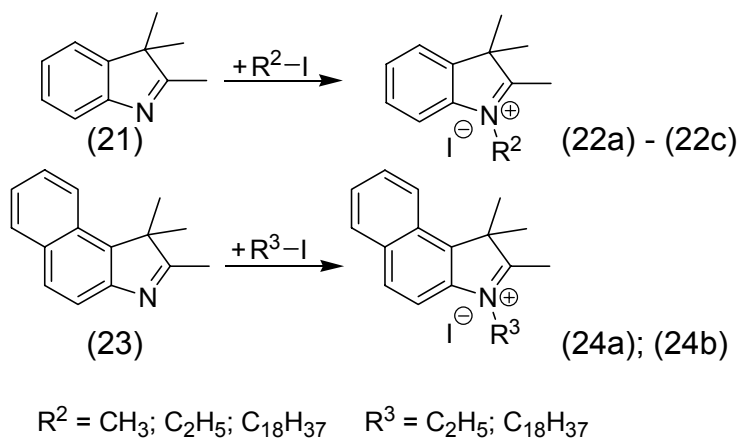


Abbildung 31: Alkylierung von (21) und (23).

Im Anschluss an die Alkylierung wird im Alkalischen das Gleichgewicht der Imin-Enamin-Tautomerie zugunsten des Enamins verschoben. Dies ist

3 Synthese

notwendig, um im nächsten Schritt nach Vilsmeier-Haack zu formylieren (Abbildung 32).

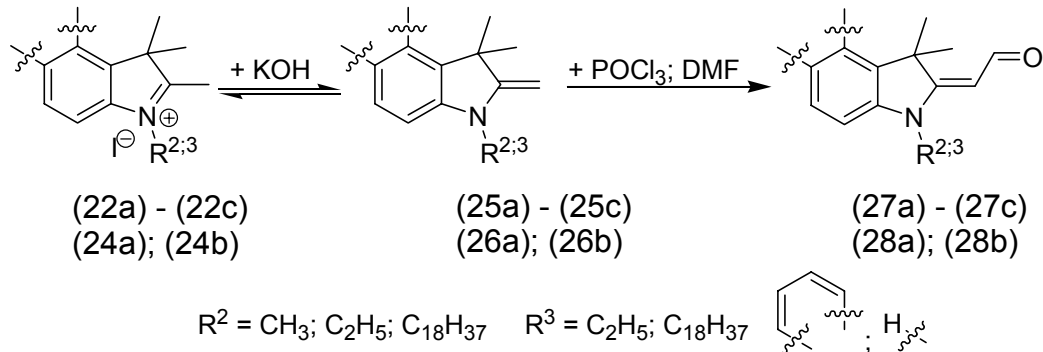


Abbildung 32: Formylierung von (25a) – (25c) und (26a); (26b).

Nachdem sowohl die CH-azide als auch die Aldehyd-Komponente synthetisiert sind, ist es möglich, durch eine Kondensationsreaktion in Essigsäureanhydrid zahlreiche Cy5 Farbstoffe herzustellen (Abbildung 33). Die so gewonnen Farbstoffe unterscheiden sich weniger stark in ihrem Absorptionsmaximum bei 550 nm, als vielmehr in ihrer Löslichkeit, die von der Länge der Alkylreste abhängt. Je länger sie sind, desto besser ist die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

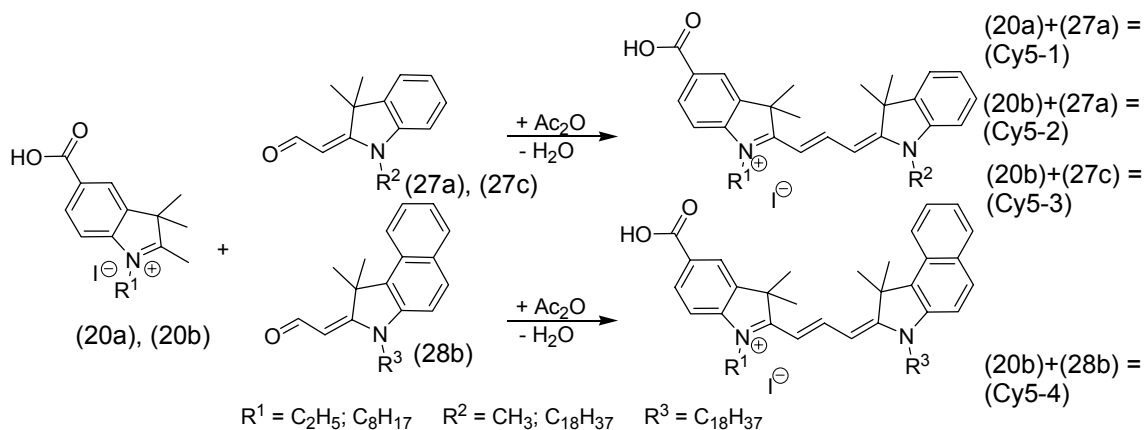


Abbildung 33: Kondensationsreaktion zu (Cy5-1), (Cy5-2), (Cy5-3), (Cy5-4).

In Abbildung 34 ist exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum des asymmetrischen Cyaninfarbstoffs (Cy5-1) zu sehen. Alle Signale des Spektrums können sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen

3 Synthese

Bereich eindeutig zugeordnet werden. Sogar eine J_4 -Kopplung zwischen den der Carboxylgruppe benachbarten Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 8.12 ppm und 8.00 ppm ist gut zu erkennen. Charakteristisch für diese Polymethinketten sind sowohl die Dubletts bei 6.62 ppm und 6.50 ppm als auch das Tripletts bei 8.35 ppm.

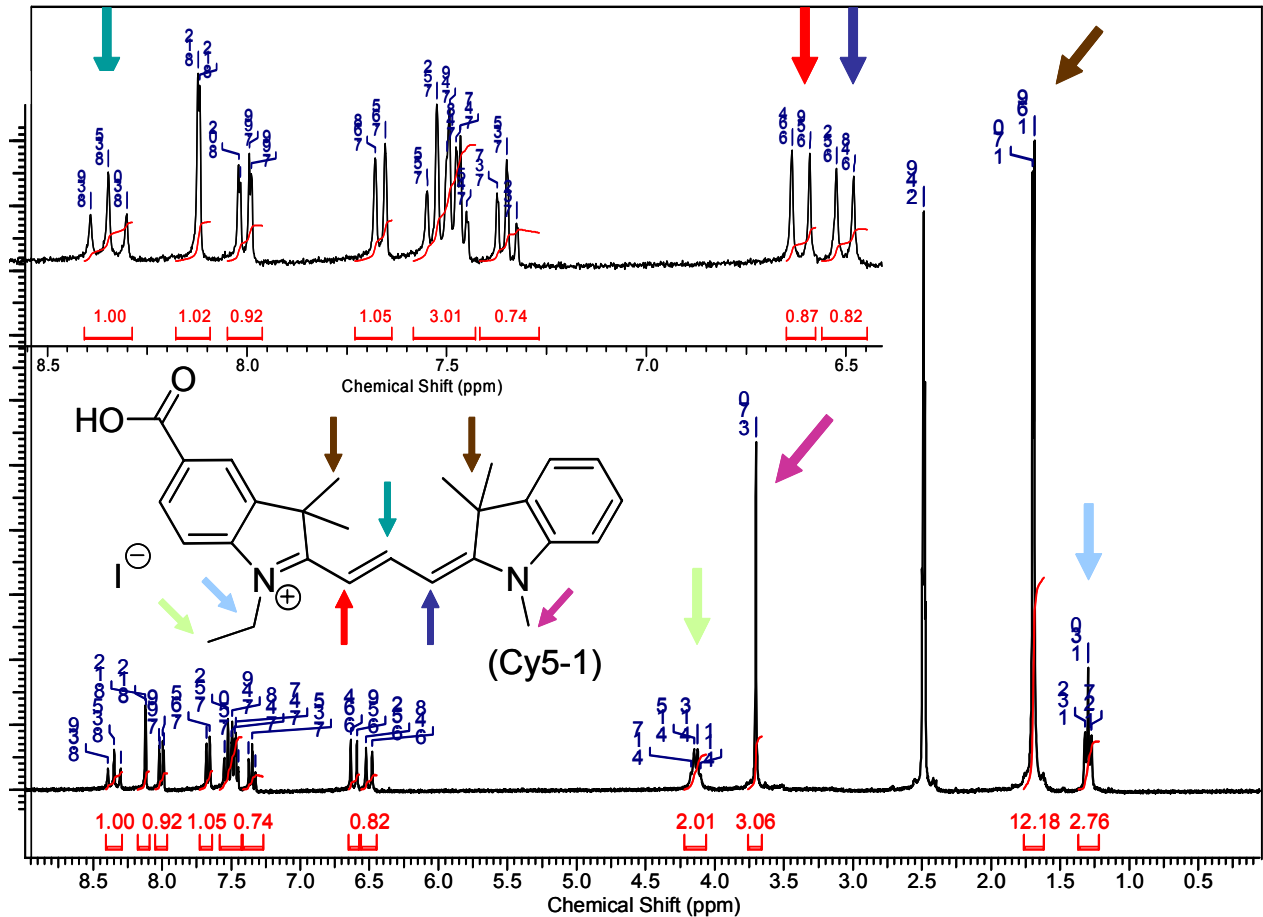


Abbildung 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (Cy5-1).

Die mittels FD-MS bestimmte Masse von $m/z = 415,2$ stimmt mit dem theoretischen Wert abzüglich eines Protons und eines Iodids überein. Dies ist auch nicht verwunderlich, da bei der Felddesorptions-Methode der Analyt ionisiert wird. Das Proton stammt von der Carboxylgruppe und bei dem Iodid handelt es sich um das Gegenion. Darüber hinaus ist es erstmals gelungen, Einkristalle eines asymmetrischen Cyaninfarbstoffs zu züchten. Bei der über mehrere Wochen dauernden Kristallisation in Ethanol war es notwendig, die Oberfläche des Glasgefäßes mit Sigmacote® zu hydrophobisieren. Dies

verhindert die Kristallisation an der Glasoberfläche und begünstigt die angestrebte Kristallisation inmitten der Lösung. Im Anschluss wurden die Einkristalle mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert und die im Kristall tatsächlich vorliegende räumliche Struktur ermittelt (Abbildung 35). Hierbei fällt besonders auf, dass anders als man es eigentlich vermuten würde, die Aromaten und die Polymethinkette nicht flach in einer Ebene liegen. Dies liegt an den in der Abbildung 35 mit grünen Pfeilen gekennzeichneten Methylgruppen, die zu den jeweiligen gegenüberliegenden Methylgruppen leicht versetzt stehen.

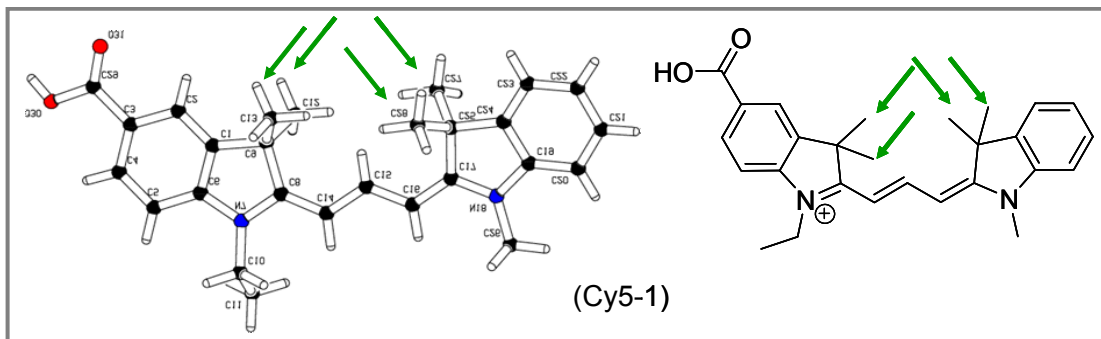


Abbildung 35: Röntgenstrukturanalyse eines (Cy5-1) Einkristalls.

Durch das Einführen längerer Alkyl-Seitenketten wird die Löslichkeit der Farbstoffe (Cy5-2), (Cy5-3), (Cy5-4) stark verbessert, was das Züchten von Einkristallen nicht mehr möglich macht. Nichtsdestotrotz stimmen sowohl die mittels FD-MS ermittelten Massen als auch die NMR-Spektren. Zum Beispiel beträgt die mit FD-MS bestimmte Masse des Cyaninfarbstoffs (Cy5-3) abzüglich eines Protons und des Perchlorats-Gegenions $m/z = 737,9$. Das dazugehörige $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 36 hat starke Ähnlichkeit mit dem in Abbildung 34, mit ein paar wenigen Ausnahmen. Unter anderem, dass aufgrund der verbesserten Löslichkeit nicht in deuteriertem DMSO, sondern in deuteriertem Chloroform gemessen werden kann. Zusätzlich dazu sind die chemischen Verschiebungen der beiden den Stickstoffatomen benachbarten Methylengruppen, welche im Spektrum mit blauen Pfeilen markiert sind, verschieden.

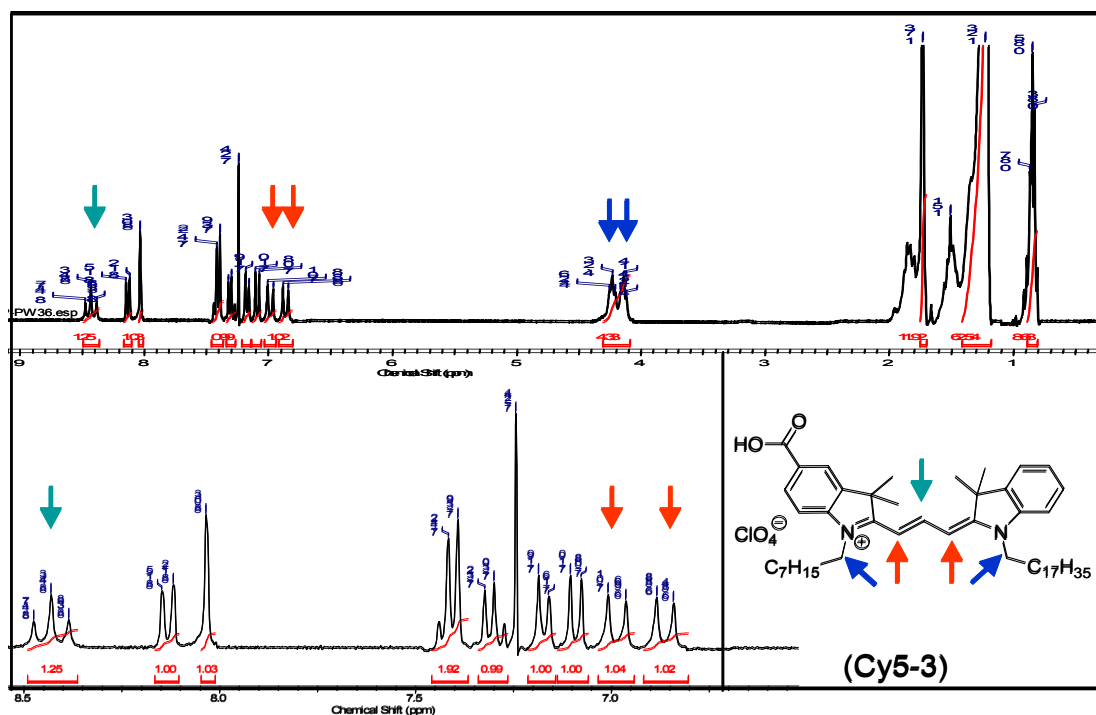


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von (Cy5-3).

Nachdem viele Cy5 Farbstoffe synthetisiert wurden, war es notwendig, im Hinblick auf das Synthesekonzept weitere monofunktionale Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum bei größeren Wellenlängen herzustellen. Diese werden mittels einer CH-aciden Komponente (20a) – (20b), (22a) – (22c), (24a) – (24b) und einem Kupplungsreagenz hergestellt. Kupplungsreagenz (31) und (32) können im Kilomaßstab käuflich erworben werden, da sie industriell für die Synthese symmetrischer Farbstoffe Verwendung finden. Diese Anilin-geschützte Kupplungsreagenzien zeigen eine deutlich höhere Reaktivität als das analoge ungeschützte (30) und sind trotzdem lagerstabiler. Wegen der geringeren Stabilität muss das selbst synthetisierte (30) direkt eingesetzt werden. Mit Hilfe der Kupplungsreagenzien (30) und (31) werden Cy9 Farbstoffe und mittels dem Kupplungsreagenz (32) Cy7 Farbstoffe hergestellt.

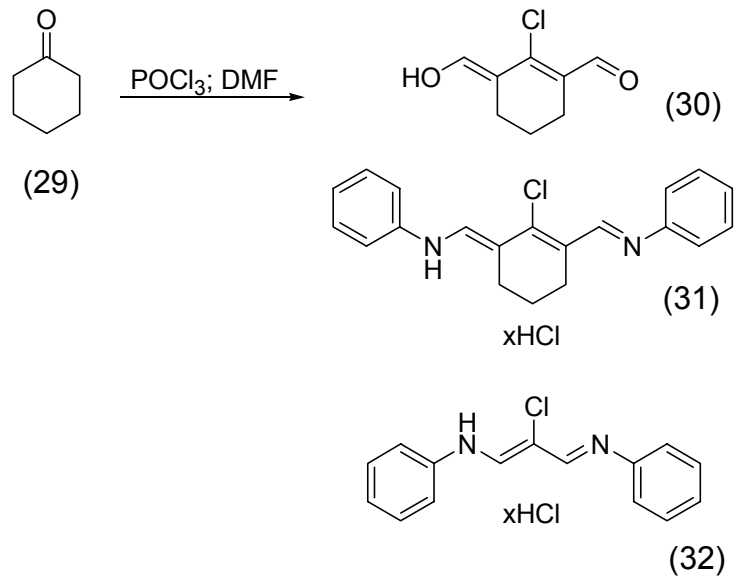


Abbildung 37: Kupplungsreagenzien für die Synthese von Cy7 und Cy9 Farbstoffen.

Der erste Synthesepfad für die Darstellung von monofunktionalen Cy9 Farbstoffen bestand darin, wie aus Abbildung 38 ersichtlich, das Kupplungsreagenz (31) mit einem Äquivalent eines 3*H*-Benzindols (24a), (24b) umzusetzen, um das Zwischenprodukt zu isolieren. Dieses sollte dann in einer weiteren Reaktion mit dem Carboxy-funktionalisierten 3*H*-Indol (20b) zum asymmetrischen Cy9 umgesetzt werden. Trotz intensiver Bemühungen war es am Ende aber nicht möglich, die Zwischenstufe in ausreichender Menge und Reinheit zu isolieren, da sie entweder direkt zum symmetrischen Cy9 weiterreagiert hat (Abbildung 39) oder sich zersetzte. Es wurden Lösungsmittel, Reaktionszeit, unterschiedlichste Molverhältnisse und verschiedenste Aufarbeitungsmethoden versucht. Auch durch Variation des Kupplungsreagenzes ist es nicht gelungen, das Zwischenprodukt zu isolieren.

3 Synthese

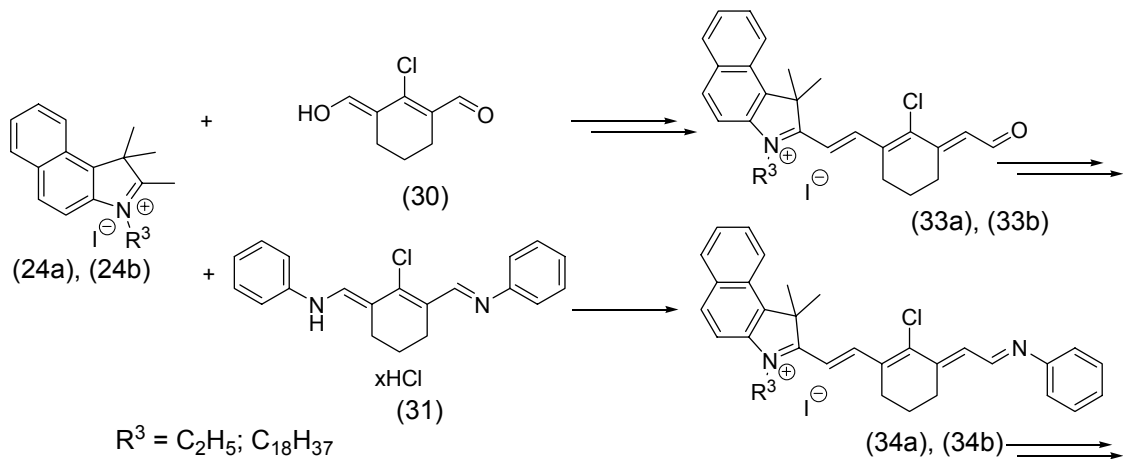


Abbildung 38: Synthese der Cy9 Farbstoffe I.

Da es auf diesem Weg nicht gelang, einen monofunktionalen Cy9 Farbstoff herzustellen, wurde ein anderer Syntheseweg eingeschlagen. Dieser beruht auf der Synthese eines symmetrischen Cy9 Farbstoffs durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten des 3*H*-Benzindols (24a) bzw. 3*H*-Indols (22b) und einer anschließenden Funktionalisierung durch Substitution des Chloratoms.

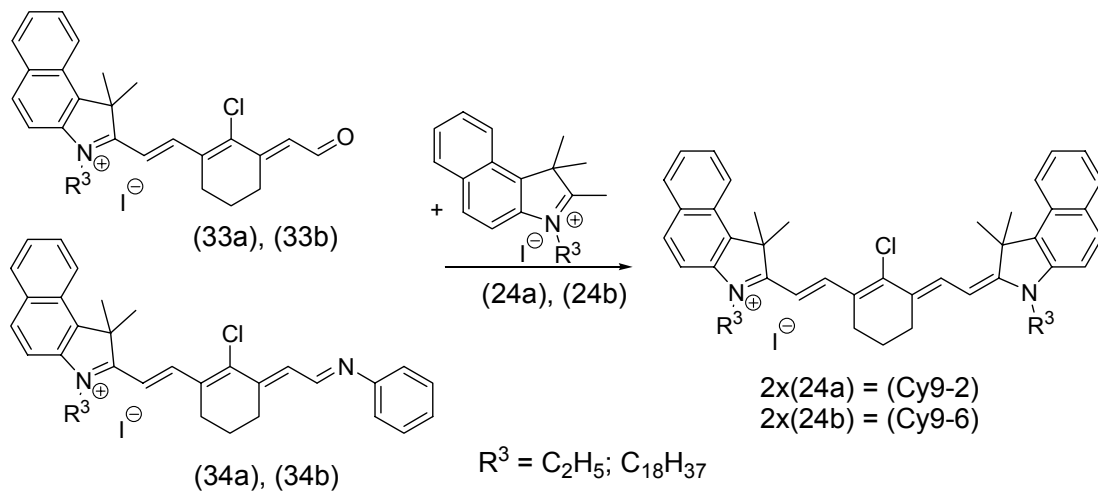


Abbildung 39: Synthese der Cy9 Farbstoffe II.

Die Substitution des Chloratoms mit entweder 3-Mercapto-propionsäure oder 4-Mercapto-benzoesäure erfolgt in DMF unter der Verwendung von Triethylamin. Durch Reaktionsoptimierung ist es gelungen, die Ausbeuten von anfänglichen 20 % auf 81 % bis 84 % zu erhöhen. In Abbildung 40 ist

exemplarisch die Umsetzung von (Cy9-1) zu den entsprechenden monofunktionalen Farbstoffen zu sehen.

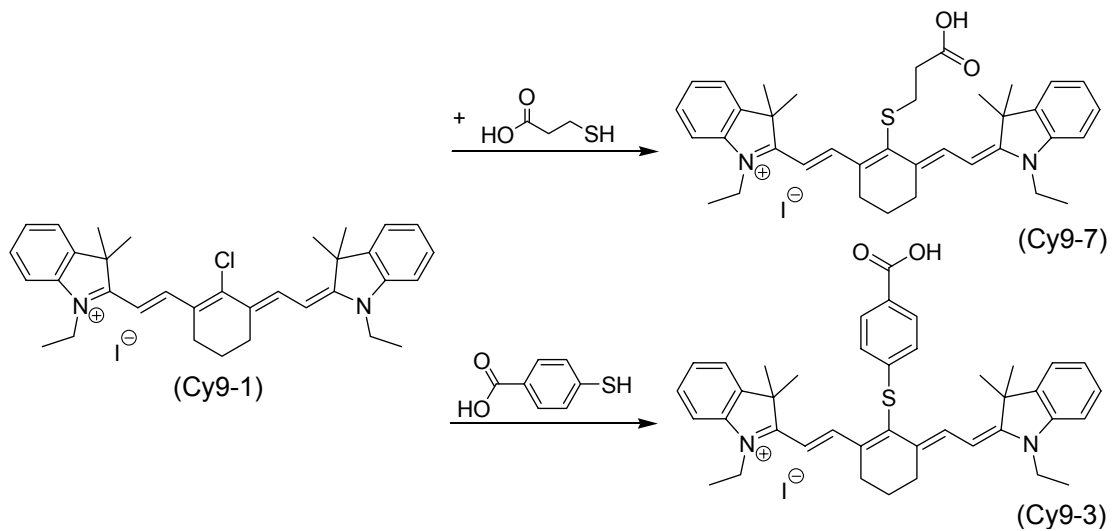


Abbildung 40: Synthese monofunktionaler Cy9 Farbstoffe.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Farbstoffs (Cy9-5) (Abbildung 41), gemessen in deuteriertem DMSO, können alle Peaks zugeordnet werden. Besonders hervorzuheben sind für diese Farbstoffklasse die charakteristischen Signale, zum einen sind dies die vier Protonen der Polymethinkette in Form von zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 8.68 ppm und 6.39 ppm und zum anderen die vier Protonen der Methylengruppen an den Stickstoffatomen in Form von einem Quartett bei einer chemischen Verschiebung von 4.34 ppm. Darüber hinaus sind die Signale der angebondenen 4-Mercapto-benzoesäure hervorzuheben. Das Singulett bei 12.92 ppm für das Proton der Carboxylgruppe und die beiden Dubletts der vier Protonen am Aromaten bei 8.06 ppm und 7.90 ppm sind sehr gut zu erkennen, obgleich das Dublett bei 8.06 ppm mit anderen aromatischen Protonen überlagert.

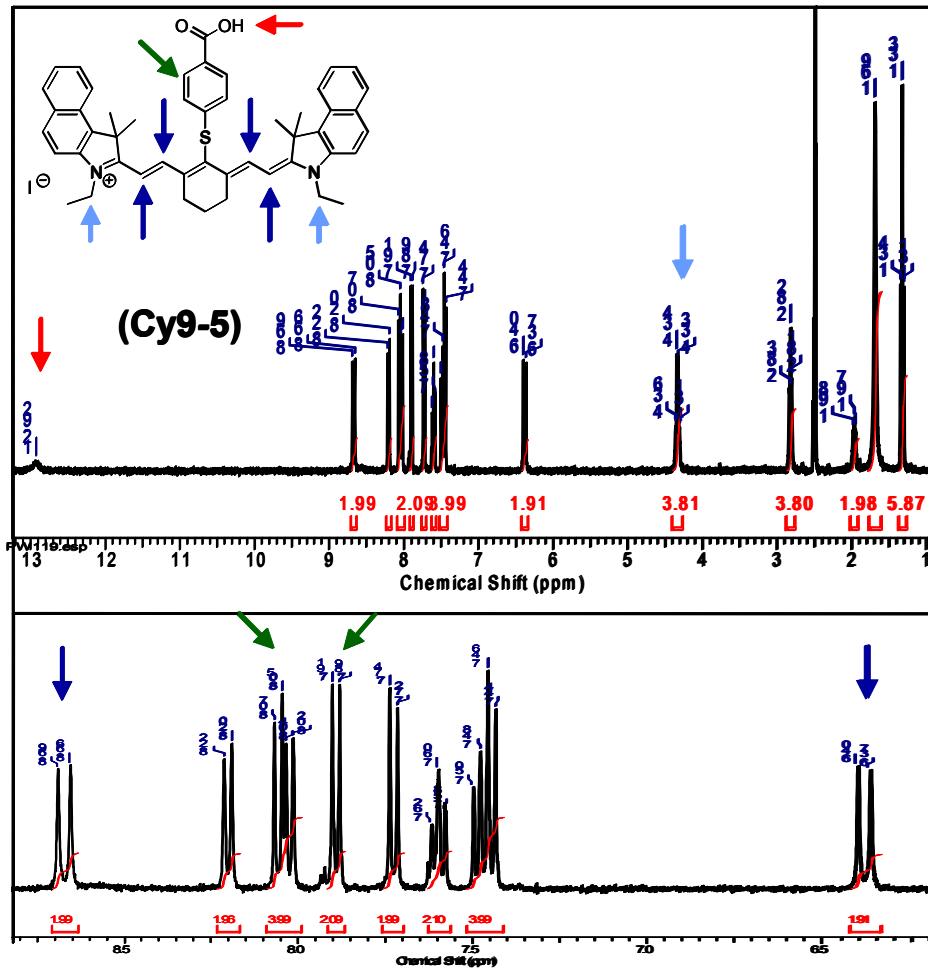


Abbildung 41: ^1H -NMR-Spektrum des Cy9-5 Farbstoffs.

Analog zu den synthetisierten Cy9 Farbstoffen ist es gelungen, einen monofunktionalen Cy7 Farbstoff (Abbildung 42) unter der Verwendung eines anderen Kupplungsreagenzes herzustellen. Dieser hat natürlich ein Absorptionsmaximum, welches zwischen den Cy5 und Cy9 Farbstoffen liegt. Die mittels FD-MS bestimmte Masse beträgt abzüglich des Protons der Carboxylgruppe und des Iodid-Gegenions $m/z = 789,2$, was der theoretischen Masse entspricht.

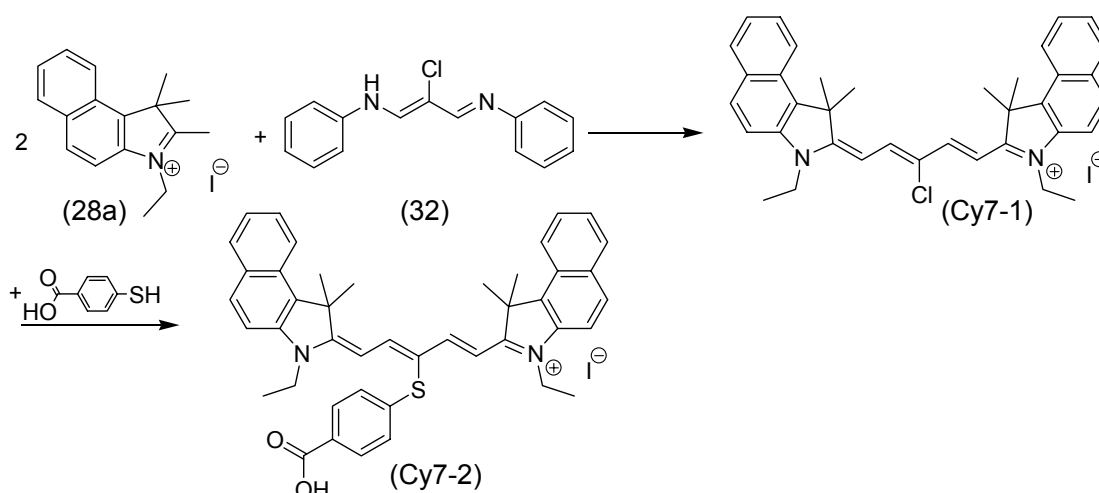


Abbildung 42: Synthese des monofunktionalen Farbstoffs (Cy7-2).

Alle bislang in diesem Abschnitt beschriebenen Farbstoffe sind ionische Verbindungen, d.h. das Farbstoffmolekül hat eine positive Partialladung, welche durch ein Gegenion kompensiert wird. Beim Gegenion handelt es sich anfangs um Iodid, welches bei der Alkylierung der 3H-Indole entstanden ist. Da Iodid aufgrund seiner Redoxaktivität für eine Solarzelle schädlich ist, muss es durch andere Gegenionen wie z.B. Perchlorat ersetzt werden. Trotz der Tatsache, dass Perchlorat solarzellenverträglich ist, stellen freie Gegenionen oft ein Problem dar. Sie diffundieren aufgrund ihrer relativ freien Beweglichkeit im elektrischen Feld zur Kathode, wodurch ein Ladungsgradient entsteht und die Solarzelle nicht mehr funktioniert. Aus diesem Grund wurde noch ein weiterer monofunktionaler Cyaninfarbstoff synthetisiert, der ohne ein freies Gegenion auskommt. Dieser Cyaninfarbstoff wird, da er von der Quadratsäure ausgeht, als (Sq1) bezeichnet. Im ersten Schritt wird die Quadratsäure (35) mit Ethanol zweifach verestert. Das Produkt wird mit dem 3H-Indol (22b) unter der Abspaltung von Ethanol zu (37) umgesetzt. Nach der Verseifung des Esters mit einer ethanolischen Natriumhydroxid-Lösung und der Umsetzung mit einem Äquivalent des Carboxy-funktionalisierten 3H-Indols (20b), erhält man den Farbstoff (Sq1), der säulenchromatographisch gereinigt wird. Sowohl die Signale des $^1\text{H-NMR}$ - als auch die des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums können eindeutig zugeordnet werden. Darüber hinaus stimmt die mittels EI-MS gemessene Masse $(M)^+ = 580,0$ und $(M+\text{Na})^+ = 603,0$ mit der berechneten Masse überein.

3 Synthese

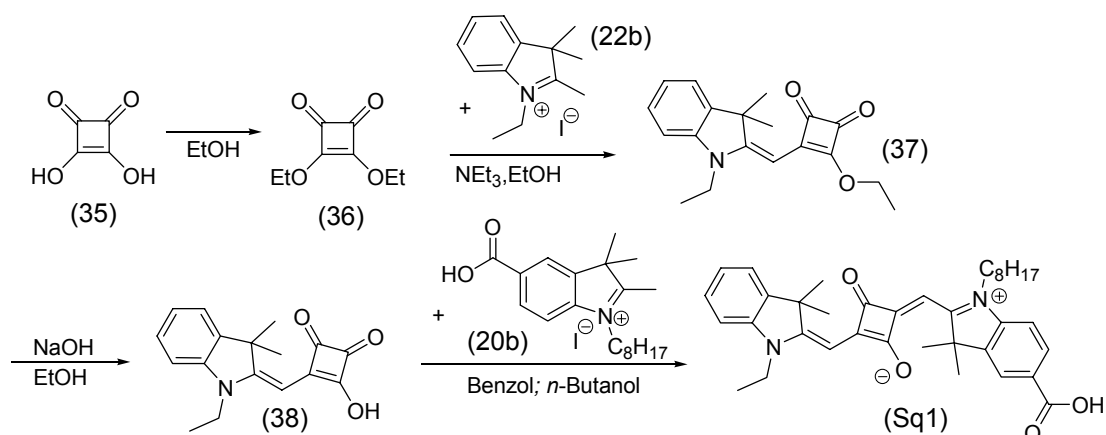


Abbildung 43: Darstellung von (Sq1).

Es konnte gezeigt werden, dass die Synthese zahlreicher monofunktionaler Farbstoffe in guter Ausbeute möglich ist. Betrachtet man nun das Absorptionsspektrum in Abbildung 44, wird deutlich, welchen großen und auch für die spätere Anwendung wichtigen Absorptionsbereich diese Farbstoffklasse abdeckt. Je nach Farbstoff kann die Absorption zwischen 450 nm und fast 900 nm variiert werden. Dabei ist nicht nur das Absorptionsmaximum entscheidend, sondern auch die größte Wellenlänge bei der noch Absorption gemessen werden kann. Mittels dieser rechten Flanke kann die Bandlücke zwischen HOMO und LUMO abgeschätzt werden. Da die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO proportional zu λ^{-1} ist, scheinen gerade NIR Farbstoffe für zukünftige Anwendungen interessant zu sein. Auf die Lage der HOMOs und LUMOs der einzelnen Farbstoffe, wird im Cyclovoltammetriekapitel näher eingegangen.

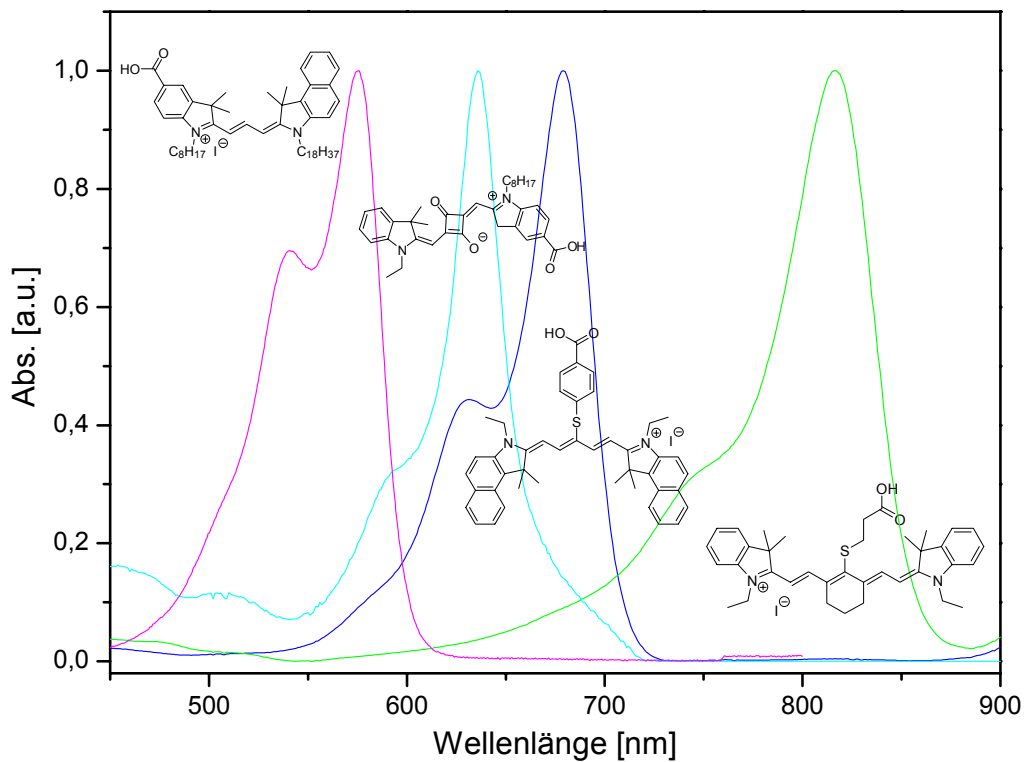
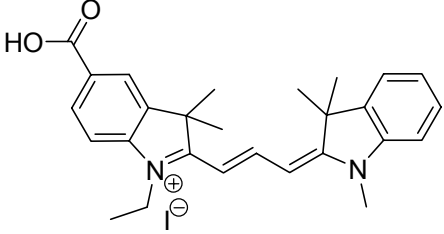
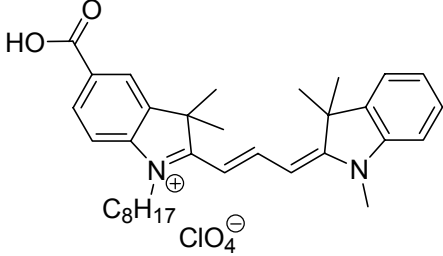


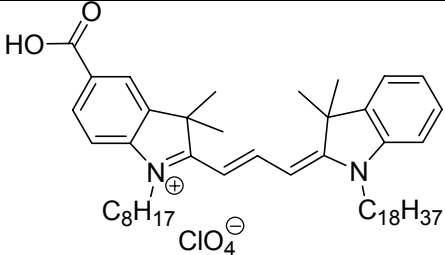
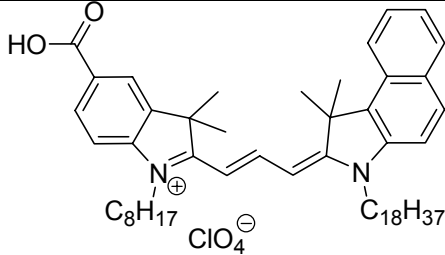
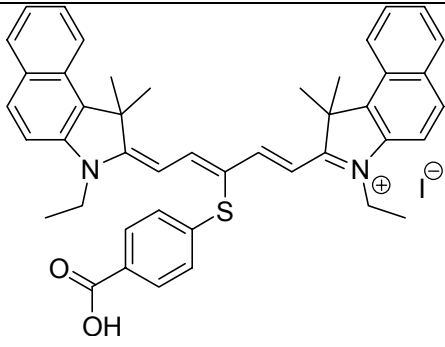
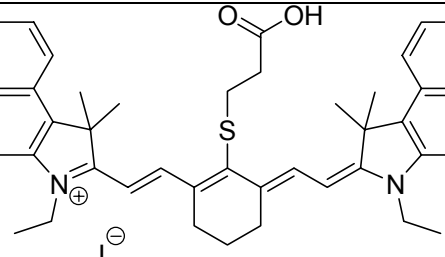
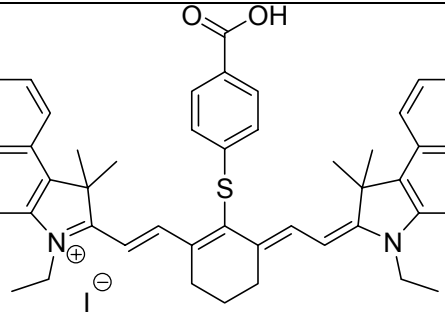
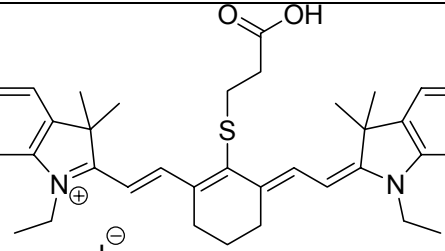
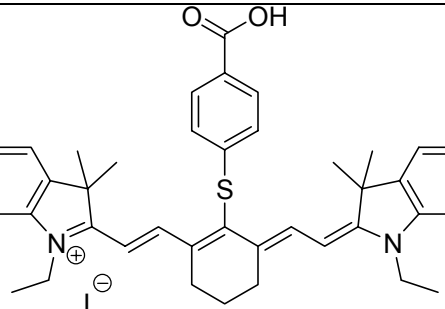
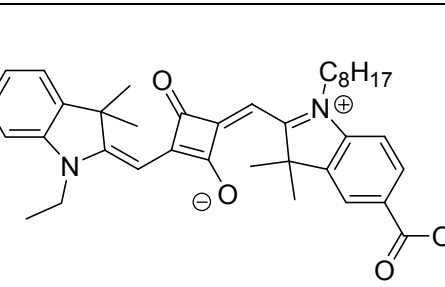
Abbildung 44: Absorptionsspektrum synthetisierter Farbstoffe.

In Tabelle 1 sind alle zehn im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten monofunktionalen Cyaninfarbstoffe mit dem dazugehörigen λ_{\max} aufgelistet, um nochmals die enorme strukturelle Vielfalt und die damit verbundene unterschiedliche Absorption zu verdeutlichen.

Tabelle 1: Synthetisierte monofunktionale Cyaninfarbstoffe.

 <p>$\lambda_{\max} = 551 \text{ nm (Cy5-1)}$</p>	 <p>$\lambda_{\max} = 551 \text{ nm (Cy5-2)}$</p>
---	--

3 Synthese

 <p>$\lambda_{\max} = 551 \text{ nm (Cy5-3)}$</p>	 <p>$\lambda_{\max} = 576 \text{ nm (Cy5-4)}$</p>
 <p>$\lambda_{\max} = 679 \text{ nm (Cy7-2)}$</p>	 <p>$\lambda_{\max} = 822 \text{ nm (Cy9-4)}$</p>
 <p>$\lambda_{\max} = 828 \text{ nm (Cy9-5)}$</p>	 <p>$\lambda_{\max} = 817 \text{ nm (Cy9-7)}$</p>
 <p>$\lambda_{\max} = 824 \text{ nm (Cy9-3)}$</p>	 <p>$\lambda_{\max} = 636 \text{ nm (Sq1)}$</p>

3.4. Polymersynthesen

Sowohl im Rahmen der Untersuchungen zur Struktur von Blockcopolymeren als auch der Untersuchung von polymeranalogen Reaktionen wurden Homopolymere und Blockcopolymere unter Ausschluss von Luftsauerstoff in einer Argonatmosphäre lebend radikalisch polymerisiert. In den folgenden zwei Abschnitten wird erst detailliert auf die Homopolymersynthese und anschließend auf die Blockcopolymersynthese eingegangen.

3.4.1. Homopolymersynthesen

Unter Verwendung von zwei verschiedenen Monomeren sind zahlreiche Homopolymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert worden. Diese wurden ausschließlich nach der NMP-Methode unter Verwendung des Unimers (15) polymerisiert. Dies hat im Speziellen drei wesentliche Vorteile, zum einen eine geringe Polydispersität und eine gute Kontrolle des Molekulargewichts und zum anderen die Tatsache, dass die Homopolymere als Makroinitiator verwendet werden können. Die Nomenklatur der Homopolymere ist HP x - y : Die Abkürzung HP steht für Homopolymer, x ist 1 für Monomer (M1) und die 2 für Monomer (M2) und y gibt die Nummer innerhalb der einzelnen HP x -Gruppe an. Die hier verwendeten funktionalen Homopolymere (HP1-1) - (HP1-7) wurden bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C aus dem Monomer (M1) ausschließlich in Substanz hergestellt (Abbildung 45). Dies aber nur, da die Schmelztemperatur deutlich unterhalb von 120 °C liegt und somit das Edukt in den ersten 10 Sekunden der über mehrere Tage ablaufenden Polymerisation geschmolzen ist. Die Polymerisation wird durch Quenchen des gesamten Reaktionskolbens in flüssigem Stickstoff abgebrochen. Die Polymere werden in THF gelöst und abschließend 3 – 5 mal in Methanol präzipitiert.

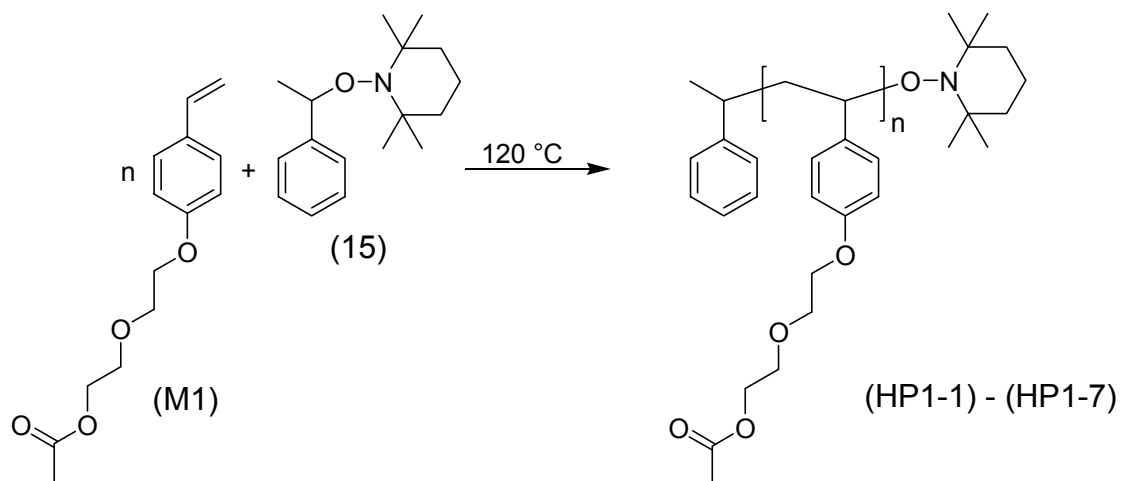


Abbildung 45: Synthese der funktionalen Homopolymere (HP1-1) bis (HP1-7).

Zusätzlich zu den überwiegend als Makroinitiatoren verwendeten funktionalen Homopolymeren (HP1-1) – (HP1-7) wurden auf analoge Weise auch Triphenylaminhomopolymere hergestellt (Abbildung 46). Diese Homopolymere dienen als Vergleichsubstanzen beim späteren Solarzellenbau.

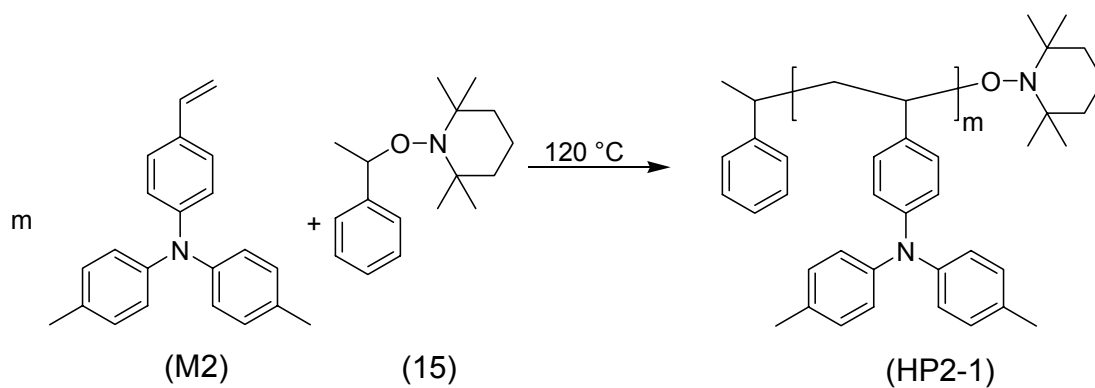


Abbildung 46: Synthese des Triphenylamin Homopolymers (HP2-1).

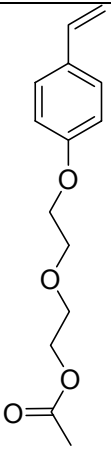
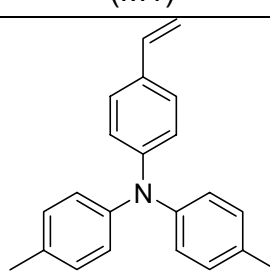
Die in der nachfolgenden Tabelle 2 gemessenen Molekulargewichte und Polydispersitäten wurden alle mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Die Gel-Permeations-Chromatographie ermöglicht eine Trennung von Molekülen in Abhängigkeit ihrer Größe, genauer gesagt ihres hydrodynamischen Volumens. In der makromolekularen Chemie wird meist THF als Laufmittel und hochvernetztes Polystyrol als Säulenmaterial verwendet. Bei der Auftrennung verweilen in der Regel Makromoleküle mit einem höheren Molekulargewicht kürzer auf den Säulen als solche mit niedrigerem Molekulargewicht. Um das Molekulargewicht zu bestimmen, kann man mittels verschiedener Polymerstandards und eines RI- oder UV-Detektors eine Kalibrierungskurve aufnehmen. Hierbei wird die Retentionszeit bzw. das Retentionsvolumen gegen das Molekulargewicht der Standards aufgetragen. Oft wird aber auch ein an die GPC gekoppelter Lichtstreuendetektor verwendet, der ohne Kalibrierung absolute Molekülmassen misst. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete GPC verfügt über einen RI-, einen UV- und einen Lichtstreuendetektor und ist mittels Polystyrolstandards kalibriert worden. Die in Tabelle 2 in der Hauptspalte GPC gezeigten Werte wurden alle standardisiert mit der GPC-Software bestimmt.

Tabelle 2 zeigt einige der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Homopolymere, die mittels NMP kontrolliert radikalisch polymerisiert worden sind. Die Molekulargewichte lassen sich sehr gut durch Variation des Stoffmengenverhältnisses zwischen dem Initiator (15) und den Monomere einstellen. Wenn man das angestrebte Molekulargewicht M_{Ziel} mit dem gemessenen Molekulargewicht in Tabelle 2 vergleicht, so gibt es bei kleinen Polymerisationsansätzen, also für kleinere Stoffmengen des Monomers n_M , meist eine sehr gute Übereinstimmung. Bei den für diese Polymerisationsmethode sehr großen Ansätzen kann das Molekulargewicht nicht so genau eingestellt werden. Mögliche Ursachen hierfür können eine nicht genügend starke Durchmischung und ein schlechter Wärmetransfer während der Polymerisation sein. Dies wird besonders im Fall des Polymers (HP1-2) deutlich, bei dem 10 g des Monomers (M1) polymerisiert wurden.

Die Polydispersität (PDI) variiert für die Polymere (HP1-1) – (HP1-7) und (HP2-1) zwischen 1,10 – 1,33, was in Anbetracht der Komplexität und Sterik verglichen zu Styrol als Monomer mit Polydispersitäten $< 1,10$ durchaus

ausreichend ist. Des Weiteren wurden teilweise mehrere Gramm polymerisiert, was bei den häufig publizierten sehr guten Polydispersitäten nicht der Fall ist. Da die Polymere aber deutlich unterhalb des als Obergrenze für eine lebende Polymerisation angesehenen Werts für die Polydispersität von 1,5 liegen⁴⁶, können sie als Makroinitiator verwendet werden.

Tabelle 2: Homopolymere polymerisiert mit Unimer (15) als Initiator.

Name:	Monomer:	Ansatz				GPC		
		n_M [mmol]	n_I [mmol]	n_M/n_I	M_{Ziel} [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
HP1-1	 (M1)	8,0	0,20	40	10000	10000	12100	1,21
HP1-2		40,0	0,40	100	25000	22000	29000	1,29
HP1-3		5,8	0,06	96	25300	25000	31100	1,23
HP1-4		21,2	0,21	101	25000	19800	25400	1,28
HP1-5		21,2	0,05	424	40000	31000	46200	1,33
HP1-6		4,0	0,03	133	40000	36700	40200	1,10
HP1-7		8,0	0,04	200	55000	53000	64000	1,21
HP2-1	 (M2)	6,7	0,08	84	25000	24500	29400	1,20

(n_I = Stoffmenge Initiator; n_M = Stoffmenge Monomer; M_{Ziel} = Angestrebtes Molekulargewicht; M_n = Zahlenmittel des Molekulargewichts; M_w = Gewichtsmittel des Molekulargewichts; PDI = Polydispersität)

Abgesehen von der standardisierten Auswertung mittels der GPC-Software kann sowohl das Molekulargewicht als auch die Polydispersität (PDI) mittels einer Kalibrierungskurve bestimmt werden. Die Kalibrierung wird mit unterschiedlichen Polystyrolstandards mit bekannten Molekulargewichten

durchgeführt. Da es sich meist bei den zu vermessenden Polymeren nicht um Polystyrol handelt, erhält man mittels der Kalibrierungskurven ein Molekulargewicht, welches Polystyrol mit demselben hydrodynamischen Volumen entspricht. In Abbildung 47 sind drei funktionale Homopolymere (HP1-1), (HP1-4) und (HP1-5) mit unterschiedlichen Molekulargewichten zu sehen. Das Polymer (HP1-5) mit dem höchsten Molekulargewicht der drei gezeigten Polymere hat das geringste Elutionsvolumen und das Polymer (HP1-1) mit dem geringsten Molekulargewicht das größte Elutionsvolumen.

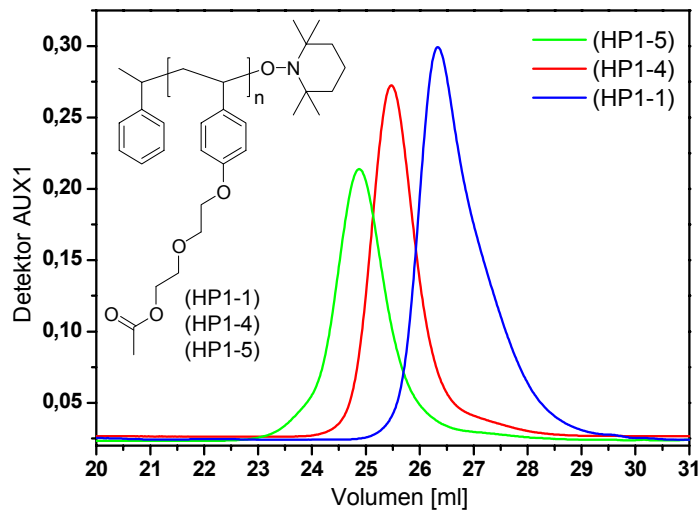


Abbildung 47: GPC-Eluogramm der drei funktionalen Homopolymere (HP1-1); (HP1-4); (HP1-5) aus Tabelle 2 (S. 51).

Das in Abbildung 48 gezeigte GPC-Eluogramm des Triphenylamin-Homopolymers (HP2-1) zeigt in Analogie zu den drei Eluogrammen der funktionalen Homopolymere in Abbildung 47, dass sich auch Triphenylamine gut mittels NMP polymerisieren lassen. Die gute Polydispersität von 1,20 für das Polymer (HP2-1) zeigt, dass es sich um eine kontrollierte radikalische Polymerisation handelt.

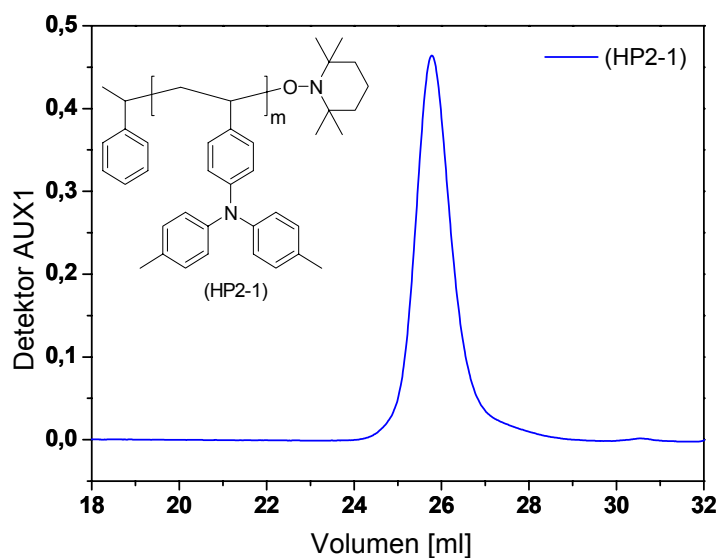


Abbildung 48: GPC-Elugramm des Triphenylamin-Homopolymers (HP2-1) aus Tabelle 2 (S. 51).

Vergleicht man die üblicherweise benutzten Molekulargewichte und Polydispersitäten des Lichtstredetektors in Tabelle 2 mit denen mittels Kalibrierung bestimmten Werten in Tabelle 3, so erkennt man starke Unterschiede. Die Ursache dafür ist, dass die Konzentration der Probe und das Brechungsindexinkrement (dn/dc) für die Berechnung der Molekulargewichte unter Verwendung des Lichtstredetektors bekannt sein müssen. Einer dieser beiden Werte kann aus dem Signal des RI-Detektors bestimmt werden, der andere muss bekannt sein. Mess- oder Wiegefehler beeinflussen das Ergebnis. Bei der Bestimmung mittels einer Kalibrierungskurve wird das Brechungsindexinkrement von Polystyrol verwendet und die Probenkonzentration muss so gewählt werden, dass die Messwerte nicht außerhalb der Nachweisgrenze liegen.

3.4.2. Blockcopolymersynthesen

Die lebenden radikalischen Polymerisationen der Blockcopolymere wurden anders als die der Homopolymere alle in Diglyme durchgeführt. Hierfür werden die funktionalen Homopolymere (HP1-1) - (HP1-5) (Tabelle 2, S. 51) als Makroinitiator verwendet, da zum einen die Synthese des Monomers wesentlich einfacher ist und zum anderen ein wesentlich höherer synthetischer Aufwand für die Darstellung von Farbstoff funktionalisierten Homopolymeren betrieben werden müsste. Die Blockcopolymere werden in den folgenden Abschnitten mit BCPx bezeichnet. BCP steht für Blockcopolymer und x ist die Nummer des jeweiligen Polymers. Abbildung 49 zeigt die Umsetzung der Homopolymere (HP1-1) – (HP1-5) mit dem Monomer (M2). Durch Variation des Stoffmengenverhältnisses zwischen Makroinitiator und Monomer kann in Analogie zu den in Tabelle 2 (S. 51) gezeigten Homopolymeren das Molekulargewicht des Triphenylamin-Blocks grob eingestellt werden. Hierfür wird die Reaktion mit einem Monomerüberschuss von 60 %, bezogen auf die Monomermenge, die für die angestrebte Blocklänge des zweiten Blocks nötig ist, durchgeführt.

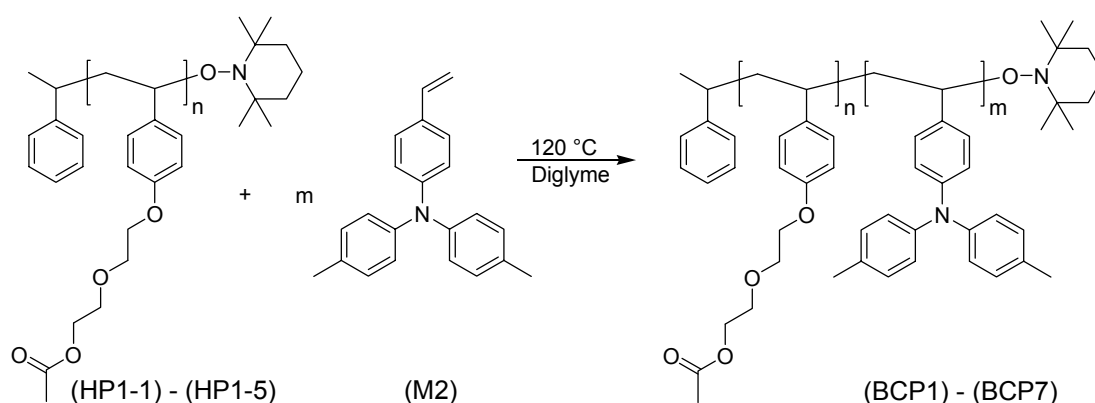


Abbildung 49: Darstellung der Blockcopolymere (BCP1) – (BCP7) aus den Homopolymeren (HP1-1) – (HP1-5) (Tabelle 2; S. 51).

Einige im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymere (BCP1) – (BCP9) sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Synthese der Blockcopolymere (BCP1) – (BCP7) aus den Homopolymeren (HP1-1) – (HP1-5) (Tabelle 2; S. 51) und dem Triphenylamin-Monomer (M2).

Name	Makroinitiator	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI	BLV (M2/M1)
BCP1	HP1-4	18900	28700	1,52	1,50
BCP2	HP1-1	29700	48400	1,63	4,10
BCP3	HP1-1	29900	58700	1,96	1,25
BCP4	HP1-5	33500	55400	1,65	0,25
BCP5	HP1-4	32300	45500	1,41	0,58
BCP6	HP1-3	46000	77000	1,67	1,48
BCP7	HP1-2	60000	97000	1,62	2,29

(BLV (M2/M1) = Blocklängenverhältnis zwischen Block aus Monomer (M2) und Block aus Monomer (M1))

Es wurden sowohl die Gesamt-Molekulargewichte als auch die Blocklängenverhältnisse variiert, um ein möglichst breites Spektrum an Blockcopolymeren zu haben. Trotz der Tatsache, dass die angestrebten Molekulargewichte erreicht wurden, liegen die Polydispersitäten in einem Bereich zwischen 1,41 und 1,96, was aus akademischer Sicht kein befriedigendes Ergebnis ist, da mittels der NMP weitaus bessere Polydispersitäten erreicht werden können. Berücksichtigt man aber in Hinblick auf die spätere Anwendung die Tatsache, dass bei nicht durchkonjugiertem Rückgrat nur 5 - 10 Wiederholeinheiten für die elektronischen Eigenschaften nötig sind, sind die Polydispersitäten durchaus vertretbar. Die Abbildung 50 zeigt das Elugramm der GPC-Messung der Blockcopolymere (BCP5) und (BCP7). Das Signal des Blockcopolymers (BCP5) mit einem M_n von 32300 g/mol kommt bei einem wesentlich größeren Elutionsvolumen als das Blockcopolymer (BCP7) mit einem M_n von 60000 g/mol.

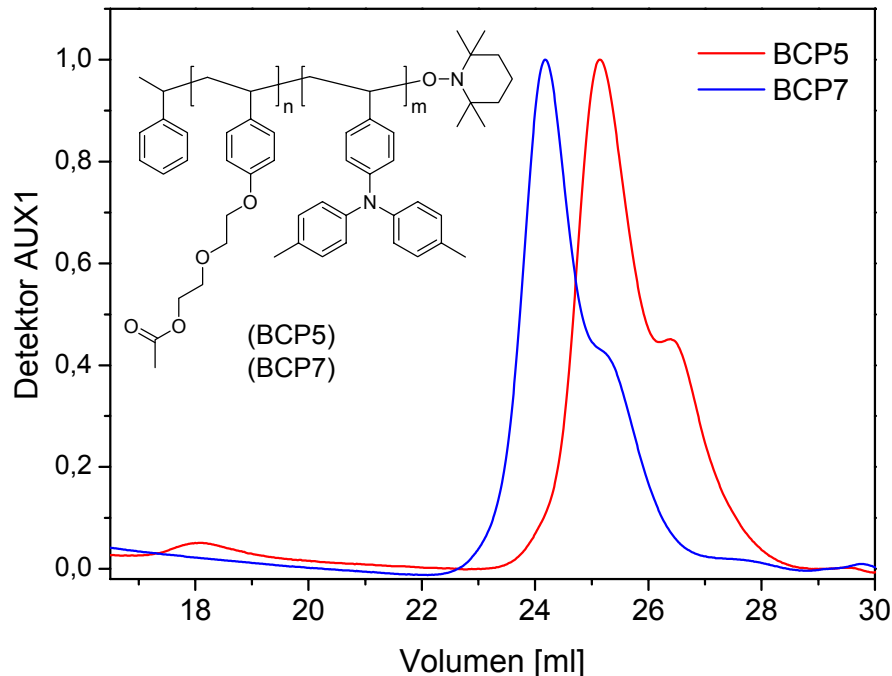


Abbildung 50: GPC-Messungen der Blockcopolymeren (BCP5) und (BCP7) aus Tabelle 4 (S. 56).

Hat man das Molekulargewicht bestimmt, kann man die Dimension der neuartigen Polymere über den Trägheitsradius von Polystyrol mit gleichem Elutionsvolumen abschätzen. Dazu wird der Trägheitsradius von Polystyrol in THF mittels der in Abbildung 51 bestimmten Formel ausgerechnet. Da der Trägheitsradius der mittlere Abstand aller Kettenglieder vom Kettenschwerpunkt ist, kann er als Maß für die ungefähre Größe von Homo- und Blockcopolymeren in Lösung betrachtet werden.

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle_z^{1/2} = (0,2092 \pm 0,001) M_w^{0,56 \pm 0,02} (\text{\AA})$$

Abbildung 51: Trägheitsradius von Polystyrol in Abhängigkeit vom M_w in THF.⁴⁷

Die Trägheitsradien der in diesem Kapitel in Bezug auf die GPC erwähnten Polymere liegen in THF im Bereich zwischen 3,7 nm und 7,1 nm für die Block- und Homopolymere. Durch das Anbinden der Farbstoffe sollte der Trägheitsradius zunehmen, da z.B. die Cy5 Farbstoffe (Tabelle 1, S. 46) einen Anteil von weit über 50 Gew.-% am Molekulargewicht des Polymers haben. Auch wenn man vom Trägheitsradius eines einzelnen Polymers nicht auf die Domänengröße in einem dünnen mikrophasenseparierten Blockcopolymerfilm schließen kann, so bietet er immerhin einen Anhaltspunkt zur ungefähren Orientierung. Erwartet werden somit phasenseparierte Strukturen mit Dimensionen im Bereich von 4 – 10 nm, was unterhalb der Exzitonendiffusionslänge liegt.

Tabelle 5 Trägheitsradien der Polymere (HP1-1), (HP1-4), (HP1-5) aus Tabelle 3 (S. 54) und der Polymere (HP1-2), (BCP7), (BCP7e) aus Tabelle 6 (S. 62).

Name des Polymers:	Mw [g/mol]	Trägheitsradius [nm]
HP1-1	10400	3,7
HP1-2	24300	6,0
HP1-4	18000	5,1
HP1-5	32900	7,1
BCP7	31200	6,9
BCP7e	29600	6,7

(Blocklängenverhältnis zwischen Triphenylaminblock zu funktionalem Block für BCP7 beträgt 2,29)

3.5. Polymeranaloge Umsetzungen

Ausgehend von den in Kapitel 3.4 hergestellten Homo- und Blockcopolymeren (HP1-1) – (HP1-7) (Tabelle 2, S. 51) und (BCP1) – (BCP7) (Tabelle 4, S. 56) wurden zahlreiche polymeranaloge Reaktionen durchgeführt, mit dem Ziel, einen monofunktionalen Cyaninfarbstoff (Tabelle 1, S. 46) anzubinden. Der erste Schritt bestand darin, die Acetatschutzgruppen polymeranalog zu entfernen. Hierfür werden die Polymere in THF erst gelöst und nach der Zugabe von Hydrazinhydrat über Nacht unter Rückfluss stark gerührt (Abbildung 52). Nach dem mehrmaligen Umfällen in Methanol sind die Polymere quantitativ entschützt.

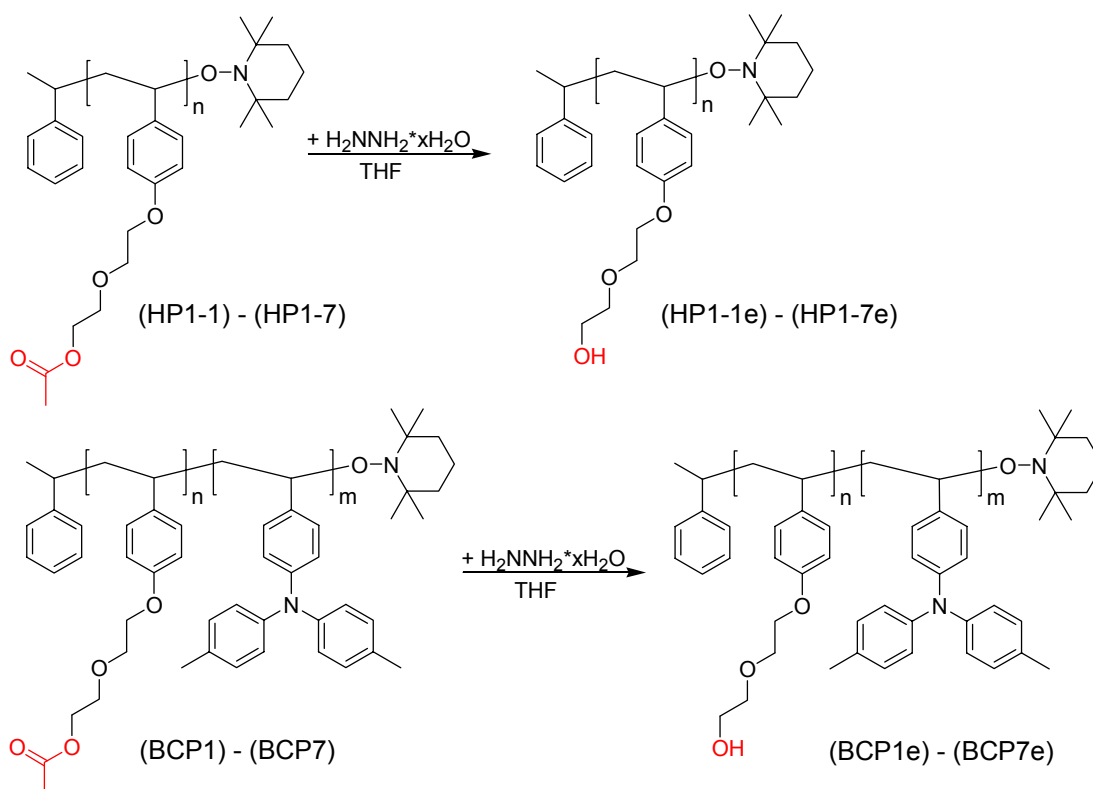


Abbildung 52: Polymeranaloge Esterspaltung an den Polymeren (HP1-1) bis (HP1-7) aus Tabelle 2 (S. 51) und (BCP1) bis (BCP7) aus Tabelle 4 (S. 56).

Anhand des $^1\text{H-NMR}$ s ist das erfolgreiche Entschützen sehr gut zu erkennen. Vergleicht man die beiden Spektren in Abbildung 53 des geschützten Blockcopolymers (BCP7) und des entschützten Blockcopolymers (BCP7e), ist zum einen der mit einem blauen Pfeil gekennzeichnete sehr scharfe

CH₃-Peak der Acetatgruppe bei 2.04 ppm komplett verschwunden und zum anderen ist eine deutliche Hochfeldverschiebung der endständigen CH₂-Gruppe nach dem Entfernen der Acetatgruppe zu erkennen. Im Fall der Blockcopolymeren wird an dieser Stelle auch deutlich, warum es besonders wichtig ist, eine Schutzgruppe zu haben, die im Alkalischen und nicht im Säuren abgespalten wird, da sonst der säureempfindliche Triphenylaminblock zerstört werden würde. Die Nomenklatur der Polymere wird für die entschützten Polymere durch „e“ für entschützt erweitert.

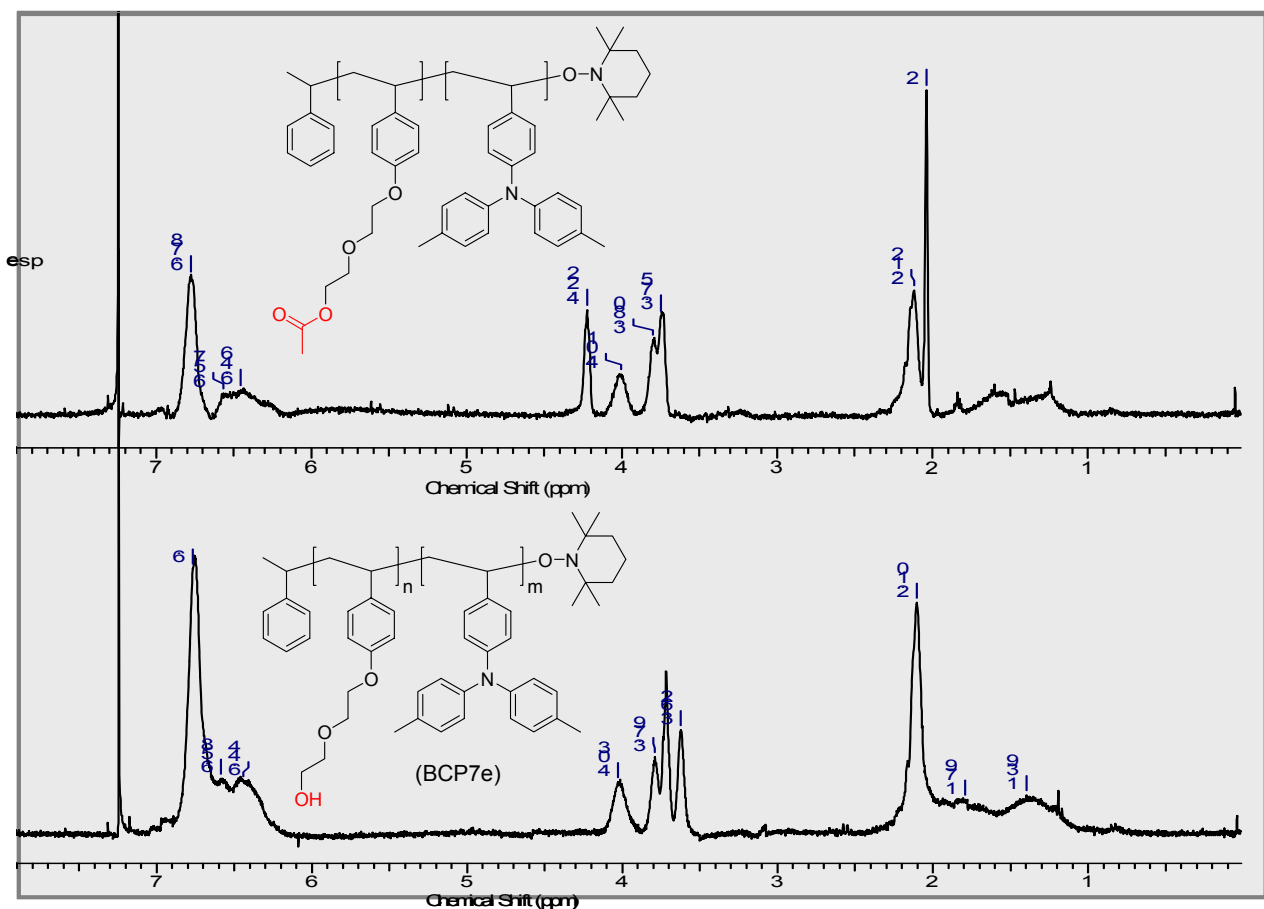


Abbildung 53: ¹H-NMR-Spektren der Blockcopolymeren (BCP7) und (BCP7e).

Im Nachfolgenden werden die Elugramme von Homopolymer (HP1-2), dem daraus synthetisierten Blockcopolymer (BCP7) und dem entschützten Blockcopolymer (BCP7e) verglichen (Abbildung 54). Trotz der starken Unterschiede zwischen den aus der Lichtstreuung und aus der Kalibrierungskurve gewonnenen Werten (Tabelle 6) ist ein Unterschied im Retentionsvolumen deutlich sichtbar. Vermutlich liegen die starken

Schwankungen der Messwerte und auch die enormen Formunterschiede der Kurven für (BCP7) und (BCP7e) im Vergleich zum Homopolymer (HP1-2) an einer Art von Mizellenbildung. Für andere Blockcopolymer mit stark unterschiedlicher Hydrophilie der einzelnen Blöcke sind Mizellenbildungen bekannt. Das Blockcopolymer (BCP7e) sollte wegen des hydrophilen funktionalen Blocks und des hydrophoben Triphenylamin-Blocks am stärksten zur Mizellenbildung neigen. Die Mizellenbildung kann mitunter ein Grund dafür sein, dass brauchbare GPC-Messungen für die entschützten Polymere nur dann möglich waren, wenn die Messlösung mehrere Tage zuvor angesetzt worden ist.

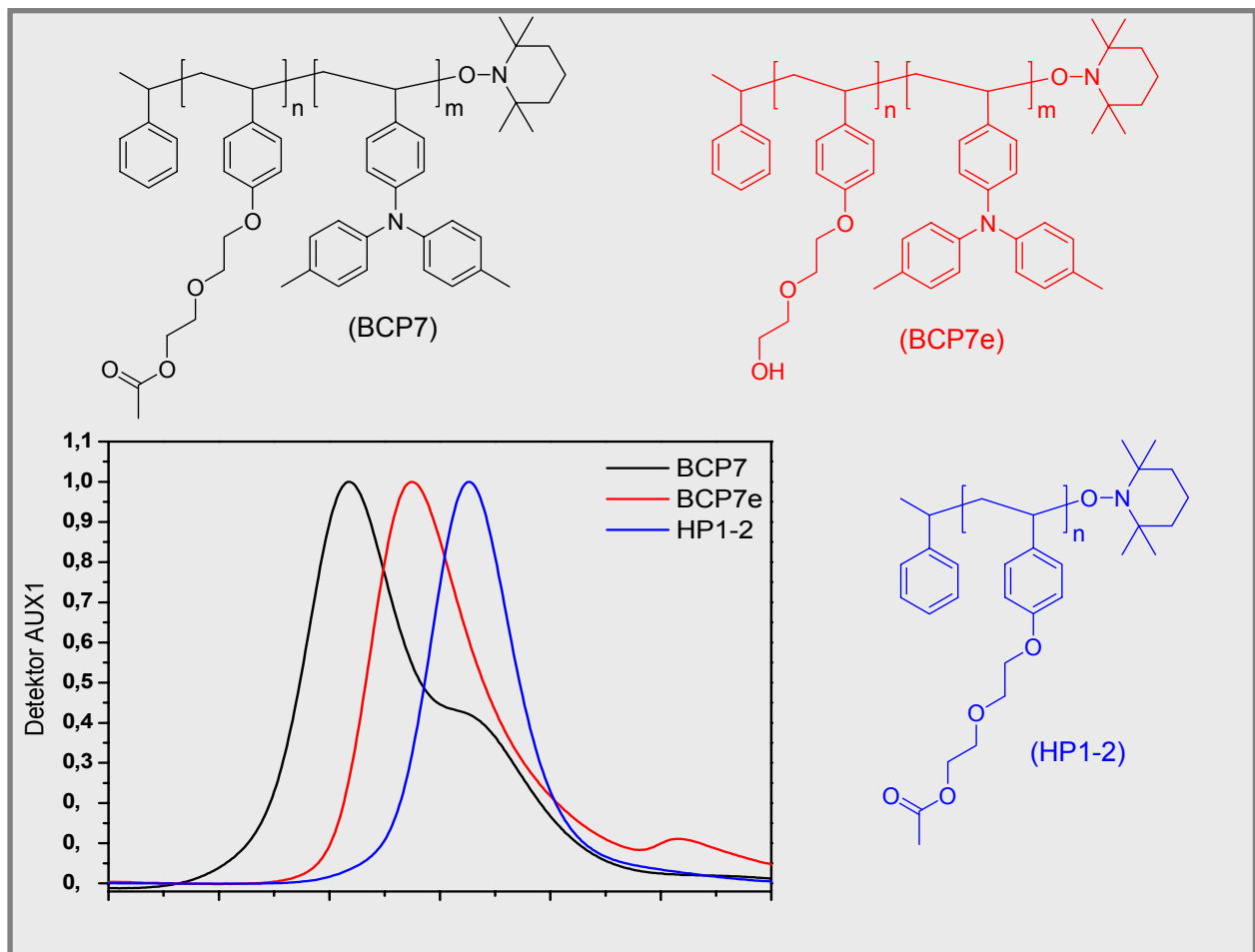


Abbildung 54: Vergleich zwischen Homo-, Block- und entschütztem Blockcopolymer.

Teilweise gibt es starke Diskrepanzen zwischen denen mit dem Lichtstredetektor bestimmten und denen mit einer Kalibrierungskurve bestimmten Molekulargewichten. Dies wird anhand der Tabelle 6 deutlich. Die Ursachen für diese Diskrepanz sind analog zu den bereits in Kapitel 3.4.1 ab Seite 53 für die Homopolymere (HP1-1), (HP1-4) und (HP1-5) beschrieben.

Tabelle 6: Unterschiede zwischen Lichtstredetektor und Kalibrierungskurve der Polymere (HP1-2) aus Tabelle 2 (S. 51), (BCP7) aus Tabelle 4 (S. 56) und (BCP7e) aus Abbildung 52 (S. 59).

	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
HP1-2			
Lichtstredetektor	22000	29000	1,29
Kalibrierungskurve	21100	24300	1,15
BCP7			
Lichtstredetektor	60000	97000	1,62
Kalibrierungskurve	31200	40600	1,30
BCP7e			
Lichtstredetektor	74000	87000	1,17
Kalibrierungskurve	23300	29600	1,27

Der zweite Schritt der polymeranalogen Umsetzungen bestand darin, die freien Hydroxylgruppen mit einem Cyaninfarbstoff umzusetzen. Anfangs wurde mittels Oxalylchlorid versucht, das Säurechlorid der carboxyfunctionalisierten Cyaninfarbstoffe herzustellen. Dies war jedoch nicht möglich, da es bei den Cyaninen immer auch zu einer Protonierung des zweiten Stickstoffatoms kam, was zu zahlreichen Folgeprodukten führte. Aus diesem Grund wurden alle Farbstoffanbindungen mit Hilfe von DCC verestert. Hierzu wurden die Polymere, der monofunktionale Cyaninfarbstoff und 4-Pyridinopyridin in Dichlormethan unter Argon gelöst, um dann in der Kälte langsam das gelöste DCC zuzutropfen. Nach Rühren über Nacht wird das ausgefallene Harnstoffderivat abfiltriert und das Polymer mehrfach umgefällt. Der Reaktionsverlauf kann mittels Dünnschichtchromatographie sehr gut verfolgt werden, da der angebundene Farbstoff durch das Polymer

immobilisiert ist. Da eine 100%ige polymeranaloge Umsetzung mittels einer DCC-Veresterung nicht möglich ist, werden die Farbstoffe rein statistisch innerhalb des funktionalen Blocks eingebaut. Dieser Umsatz kann anders als mit der Dünnschichtchromatographie, wie in den nachfolgenden Abschnitten gezeigt wird, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestimmt werden.

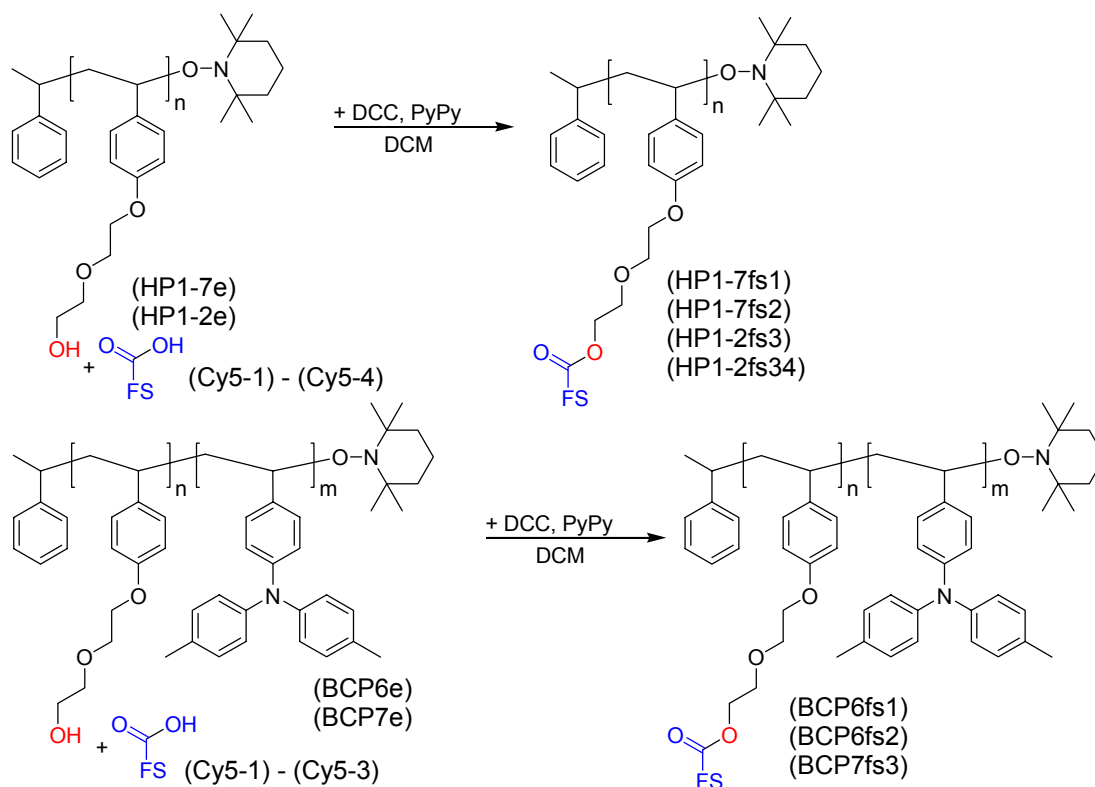
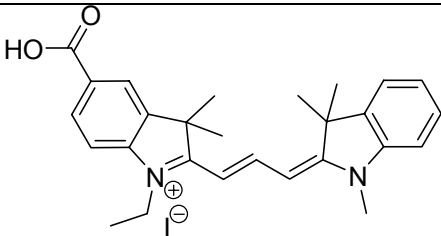
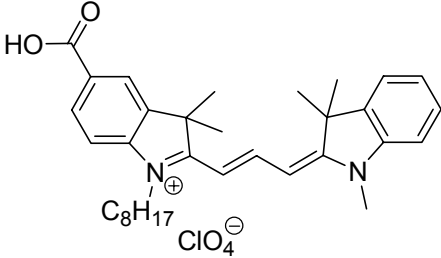


Abbildung 55: Polymeranaloge DCC-Veresterung der Polymere aus Abbildung 52 (S. 59) und der Farbstoffe Cy5 aus Tabelle 1 (S. 46).

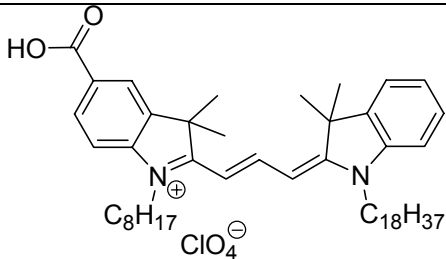
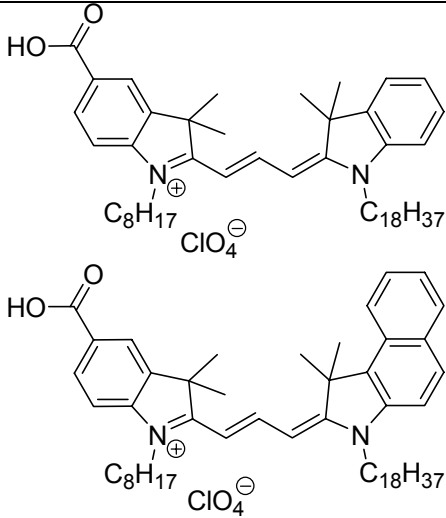
Die bisherige Nomenklatur der Homo- und Blockcopolymeren wird insofern für die Farbstoffpolymere erweitert, dass das Kürzel „fs“ und dann die Nummer des Farbstoffs angehängt wird, was in Tabelle 7 (S. 64) deutlich wird. Die polymeranaloge Umsetzung wurde mit allen in Kapitel 3.3 erwähnten Farbstoffen aus Tabelle 1 (S. 46) sowohl an Homo- als auch an Blockcopolymeren versucht. Dabei stellte die Anbindung der Cy5 Farbstoffe kaum Probleme dar. Die anfangs schlechte Löslichkeit des Homopolymers (HP1-7fs1) und Blockcopolymeren (BCP6fs1) konnte bei den nachfolgenden Polymeren (HP1-7fs2), (HP1-7fs3), (HP1-2fs3), (HP1-2fs34), (BCP6fs2) und (BCP7fs3) durch die Anbindung von Cy5 Farbstoffen mit längeren Alkyl-

Seitenketten deutlich verbessert werden. Insbesondere bei den Homopolymeren war es dadurch möglich, ein frühzeitiges Ausfallen des Polymers bei nur geringem Umsatz zu verhindern. Natürlich ist eine verbesserte Löslichkeit nicht nur bei der Anbindung, sondern auch für die spätere Verarbeitbarkeit eminent wichtig. Grundsätzlich kann man sagen, dass die Anbindung der Farbstoffe an die Blockcopolymere besser funktioniert als die Anbindung an die Homopolymere. Diese Tatsache ist auf die bessere Löslichkeit der entschützten Blockcopolymere verglichen mit den entschützten Homopolymeren zurückzuführen. Gerade bei der Anbindung der Farbstoffe (Cy5-1) und (Cy5-2), die wegen ihrer kürzeren Alkylreste eine schlechtere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmittel haben, sind die Farbstoffpolymere oft bereits nach kurzer Zeit und geringem Umsatz ausgefallen. Die Umsätze für die Farbstoffanbindung mittels einer polymeranalogen DCC-Veresterung liegen zwischen 40 % und 73 %.

Tabelle 7: Farbstoffpolymere durch DCC-Veresterung nach Abbildung 55 (S. 63).

Name des Farbstoffpolymers:	Polymer:	Farbstoffe:	Umsatz ^a [%]
HP1-7fs1	HP1-7e	 Cy5-1	40
BCP6fs1	BCP6e		60
HP1-7fs2	HP1-7e	 C ₈ H ₁₇ ⁺ ClO ₄ ⁻ Cy5-2	53
BCP6fs2	BCP6e		64

3 Synthese

HP1-2fs3	HP1-2e		56
BCP7fs3	BCP7e	Cy5-3	73
HP1-2fs34	HP1-2e		je 25%

^aDer Umsatz wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie im Kapitel 3.5.2 (S. 70) bestimmt.

Da die Anbindung der Cy5 Farbstoffe gut funktioniert hat, konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass sich verschiedene Cy5 mit leicht unterschiedlicher Absorption anbinden lassen. Sowohl im UV-Vis-Spektrum als auch im ¹H-NMR-Spektrum sind beide Farbstoffe deutlich zu erkennen und in etwa im gleichen Maß angebunden worden.

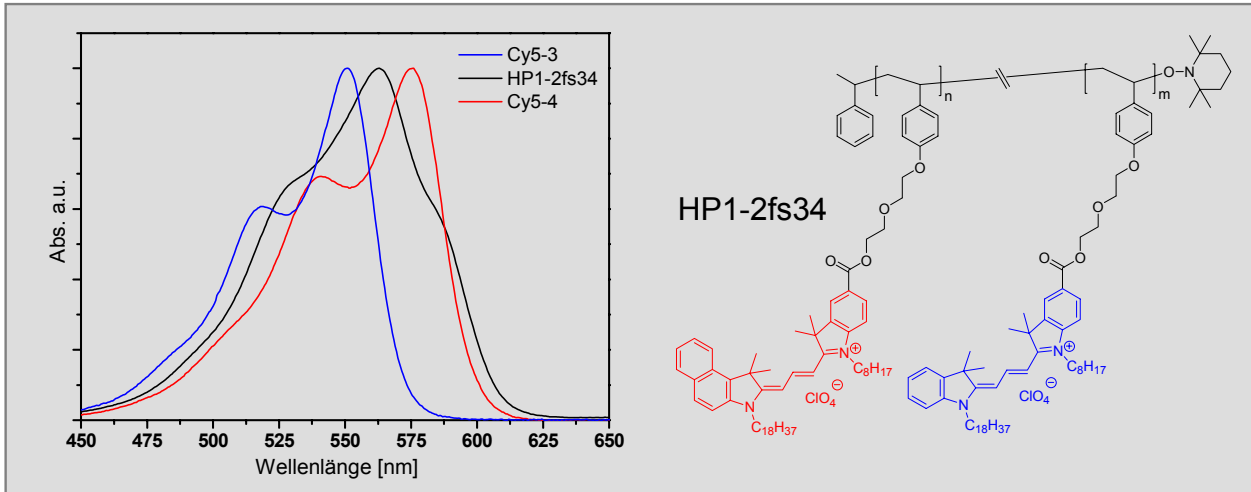


Abbildung 56: Polymeranaloge Anbindung unterschiedlicher Farbstoffe (Cy5-3) und (Cy5-4) aus Tabelle 1 (S. 46) an das Homopolymere (HP1-2e) aus Abbildung 55 (S. 63).

Die Anbindung der anderen Cyaninfarbstoffe Cy7 und Cy9 ist im Rahmen dieser Doktorarbeit trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen. Es wurden zahlreiche Parameter wie Reaktionszeit, Lösungsmittel, Katalysator und Carbodiimid variiert. Im Speziellen wurde, nachdem es nicht möglich war, den anfangs synthetisierten Farbstoff (Cy9-3) anzubinden, der Farbstoff (Cy9-5) synthetisiert, da dieser wie die Farbstoffe Cy5 die Carboxylgruppe am Aromaten hat. Nachdem eine polymeranaloge Umsetzung des Farbstoffs (Cy9-5) auch nicht erfolgreich war, kam der Verdacht durch Simulation des Farbstoffs (Cy9-5) auf, dass ein Angriff aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Der letzte Versuch bestand in der Synthese des Farbstoffs (Cy9-3) und der Umsetzung mit einem Polymer unter der Verwendung von *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid an Stelle des wesentlich raumfüllenderen DCC. Abschließend wurde noch versucht, den neuen Farbstoff (Sq1) an ein Blockcopolymer anzubinden. Bei diesen Versuchen konnten allerdings nur Umsätze im unteren einstelligen Prozentbereich erzielt werden, was bei weitem für den Einsatz des Polymers in einer Solarzelle nicht ausreicht.

3.5.1. Umsatzbestimmung durch UV-Vis-Messungen

Die genaue Untersuchung der mit dem Farbstoff funktionalisierten Homo- und Blockcopolymeren stellt sich als äußerst problematisch dar. Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC ist weder in Chloroform, THF noch DMF möglich, da das Polymer ein Polyelektrolyt ist, aggregiert und zu stark mit dem Säulenmaterial wechselwirkt und auf der Säule zurückbleibt. Mittels Lichtstreuung sind auch keine zuverlässigen Ergebnisse zu erwarten, da der Farbstoff im Bereich des verwendeten Lasers stark absorbiert. Aus diesem Grund wurden die Blockcopolymere vor den polymeranalogen Reaktionen vollständig charakterisiert. Nach der Reaktion erfolgt sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Umsatzbestimmung des angebondenen Farbstoffs. Dies erfolgt, wie in diesem Abschnitt gezeigt, unter anderem mittels UV-Vis-Messungen. Die Absorption ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz bei konstanter Weglänge des Lichts im Material und konstantem natürlichen molaren Extinktionskoeffizient proportional zur Konzentration der absorbierenden Substanz in der Flüssigkeit. Der Umsatz wird mittels einer Kalibrierungsgerade bestimmt. Zu diesem Zweck werden Maßlösungen des Farbstoffs hergestellt. Im Anschluss daran werden die Absorptionen der gelösten Homo- und Blockcopolymere in Abhängigkeit von deren Konzentration bestimmt. Mit der gemessenen Absorption und den Kalibrierungsgeraden wird die tatsächliche Massenkonzentration an Farbstoff bestimmt. Der Umsatz entspricht dann dem Verhältnis aus tatsächlicher und maximaler Massenkonzentration. Die maximale Massenkonzentration wird über die Gewichtsprozentage nach Abbildung 57 berechnet.

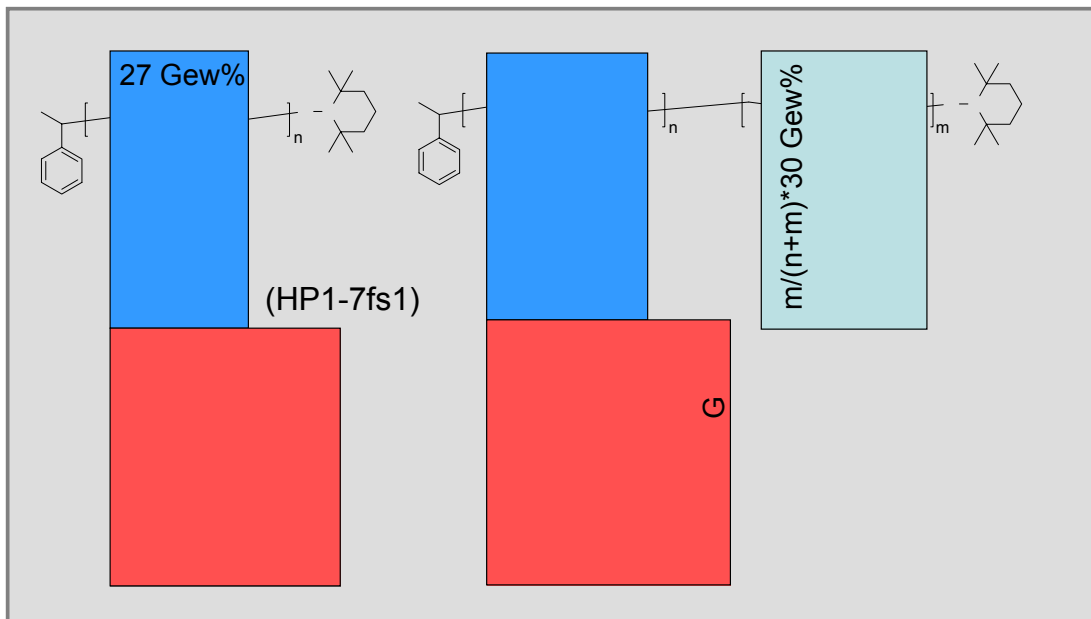


Abbildung 57: Gewichtsverhältnis des Homopolymers (HP1-7fs1) und des Blockcopolymers (BCP6fs1) aus Tabelle 7 (S. 64).

Ein Beispiel für die Umsatzbestimmung sind die Polymere (HP1-7fs1) und (BCP6fs1) mit einer Kalibrierungsgeraden mit Farbstoff (Cy5-1) in Dichlormethan. Die Umsätze für diesen Farbstoff betragen zwischen 55 % und 61 %. Der höhere Umsatz des Blockcopolymeres ist wahrscheinlich auf eine bessere Löslichkeit des Eduktpolymeres (BCP6e) (Abbildung 55, S. 63) bei der Reaktion zurückzuführen. Dies liegt daran, dass durch den unpolaren Triphenylaminblock die Löslichkeit des gesamten Blockcopolymeres in unpolaren Lösungsmitteln drastisch verbessert wird. Vergleicht man die Umsätze der beiden Polymere (HP1-7fs1) und (BCP6fs1) aus Tabelle 7 (S. 64) mit den mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Umsätzen von 40 % für das Homopolymer und 60 % für das Blockcopolymer, so fällt auf, dass die bestimmten Umsätze für das Blockcopolymer nahezu identisch sind und die Umsätze für das Homopolymer in der gleichen Größenordnung liegen. Beim Homopolymer kann aufgrund der schlechten Löslichkeit des Polymeres bei der NMR-Spektroskopie der Umsatz unterschätzt werden.

3 Synthese

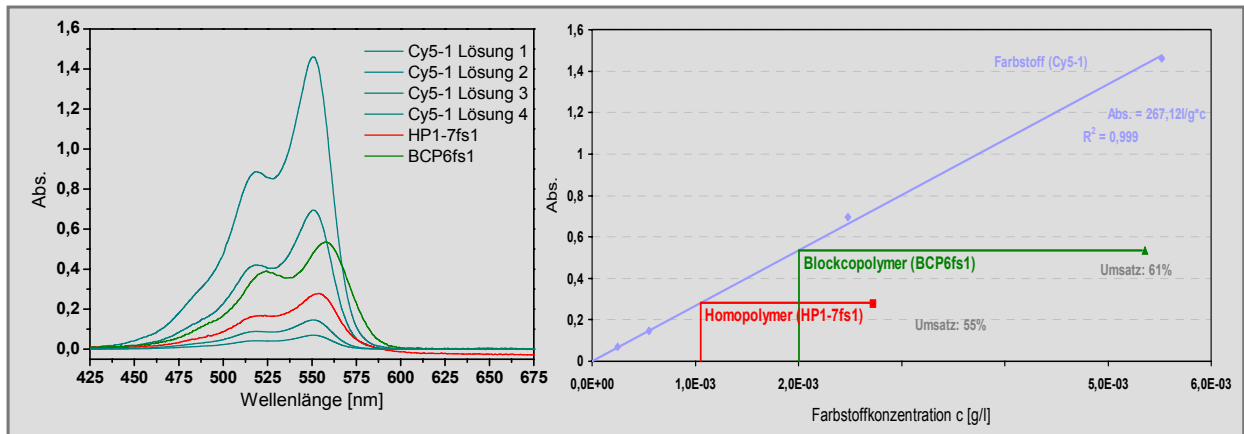


Abbildung 58: Umsatzbestimmung mit UV-Vis-Messungen am Beispiel der Polymere (HP1-7fs1) und (BCP6fs1) aus Abbildung 57 (S. 68) und des Farbstoffs (Cy5-1) aus Tabelle 1 (S. 46).

3.5.2. Umsatzbestimmung durch NMR-Messungen

Neben der Umsatzbestimmung durch UV-Vis-Messungen ist es auch möglich, den Umsatz im NMR zu bestimmen. Es ist durchaus sinnvoll, den Umsatz erst über UV-Vis-Messungen zu bestimmen, da die Nachweisgrenze wesentlich niedriger als beim NMR ist. Führen allerdings beide Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit zu ähnlichen Ergebnissen, ist es durchaus praktikabler und auch legitim, NMR als einfachere und schnellere Methode zu benutzen. Im folgenden Beispiel werden die polymeranalogen Reaktionen und im Speziellen der Umsatz des Farbstoffs (Cy5-3) mittels NMR untersucht. Hierbei sind drei Bereiche im ^1H -NMR von besonderer Bedeutung. Zum einen der Bereich des Spacers mit einer chemischen Verschiebung zwischen 4.60 - 3.50 ppm, der in Abbildung 59 die einzelnen Reaktionsschritte verdeutlicht. Der Peak der endständigen Methylengruppe in Abbildung 59a bei 4.22 ppm verschiebt sich beim Entschützen Hochfeld bis auf 3.62 ppm. Nach dem erfolgreichen Anbinden des Farbstoffs (Cy5-3), der zwei Triplets (Abbildung 59c) in diesem Bereich besitzt, haben sich die chemischen Verschiebungen stark verändert (Abbildung 59d). Besonders gut ist hier die partielle Anbindung des Farbstoffs durch eine Dezimierung der Peaks bei 3.62 ppm und 3.72 ppm für die beiden endständigen Methylengruppen des Edukts und das Entstehen eines Produktpeaks bei 4.47 ppm der nun stärker Tieffeld verschobenen endständigen Methylengruppe zu erkennen. Zusätzlich dazu sind natürlich auch die beiden Triplets des Farbstoffs zu erkennen. Leider überlagern sich die Peaks in diesem Bereich relativ stark, was dazu führt, dass dieser Bereich für eine Kontrolle der Anbindung, nicht aber zur Umsatzbestimmung verwendet werden kann.

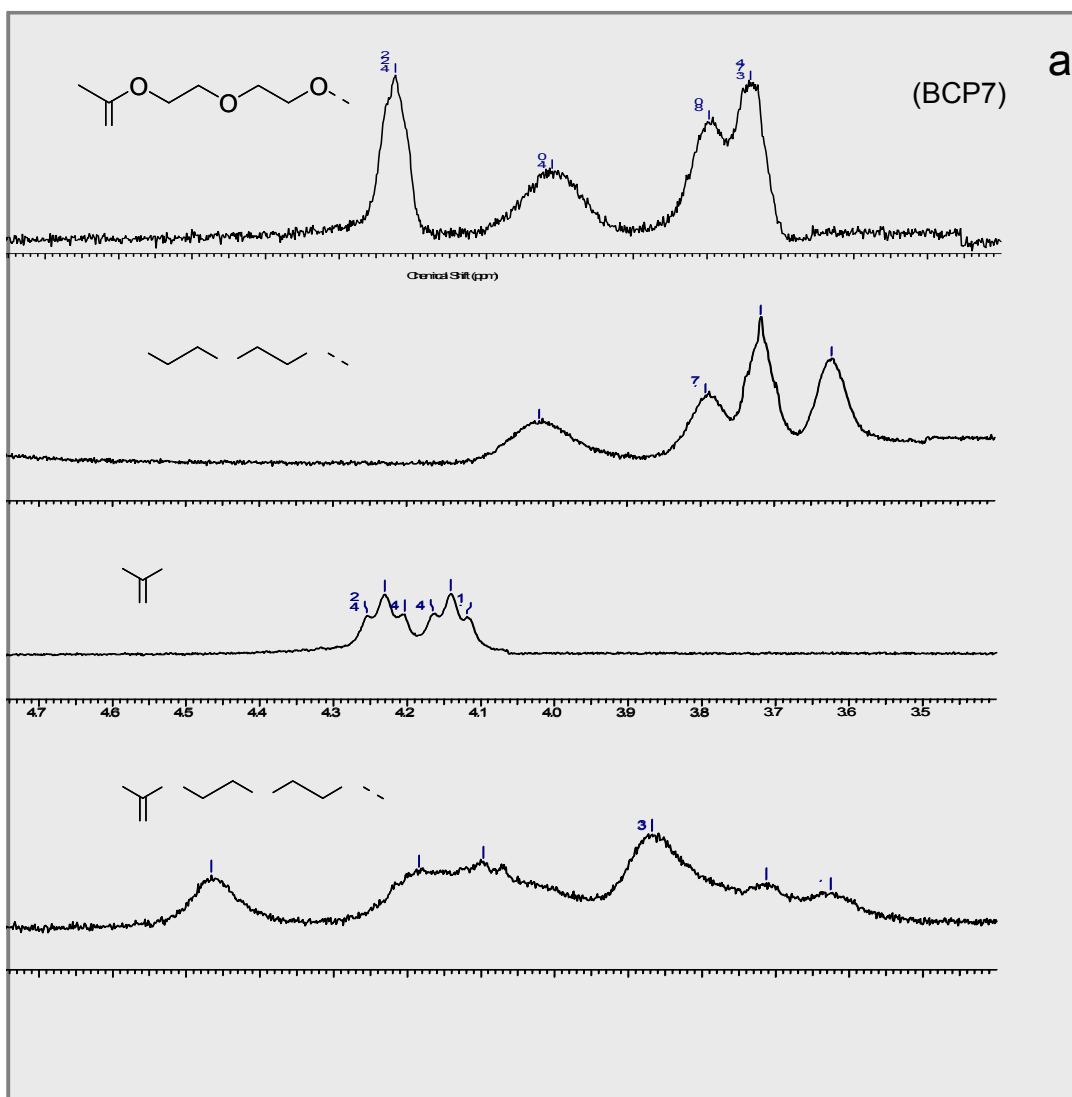


Abbildung 59: Chemische Verschiebung des Ethylenglycol-Spacers der Polymere (BCP7) (Tabelle 4, S. 56); (BCP7e) (Abbildung 54, S. 61); (BCP7fs3) (Tabelle 7, S. 64) und des Farbstoffs (Cy5-3) (Tabelle 1, S. 46).

Zur Bestimmung des Umsatzes ist der aromatische Bereich besonders gut geeignet. Hierfür erfolgt die Normierung auf den aromatischen Teil der Wiederholeinheiten des Blockcopolymer, da sich diese im Verlauf der Umsetzung kaum verändern (Abbildung 60).

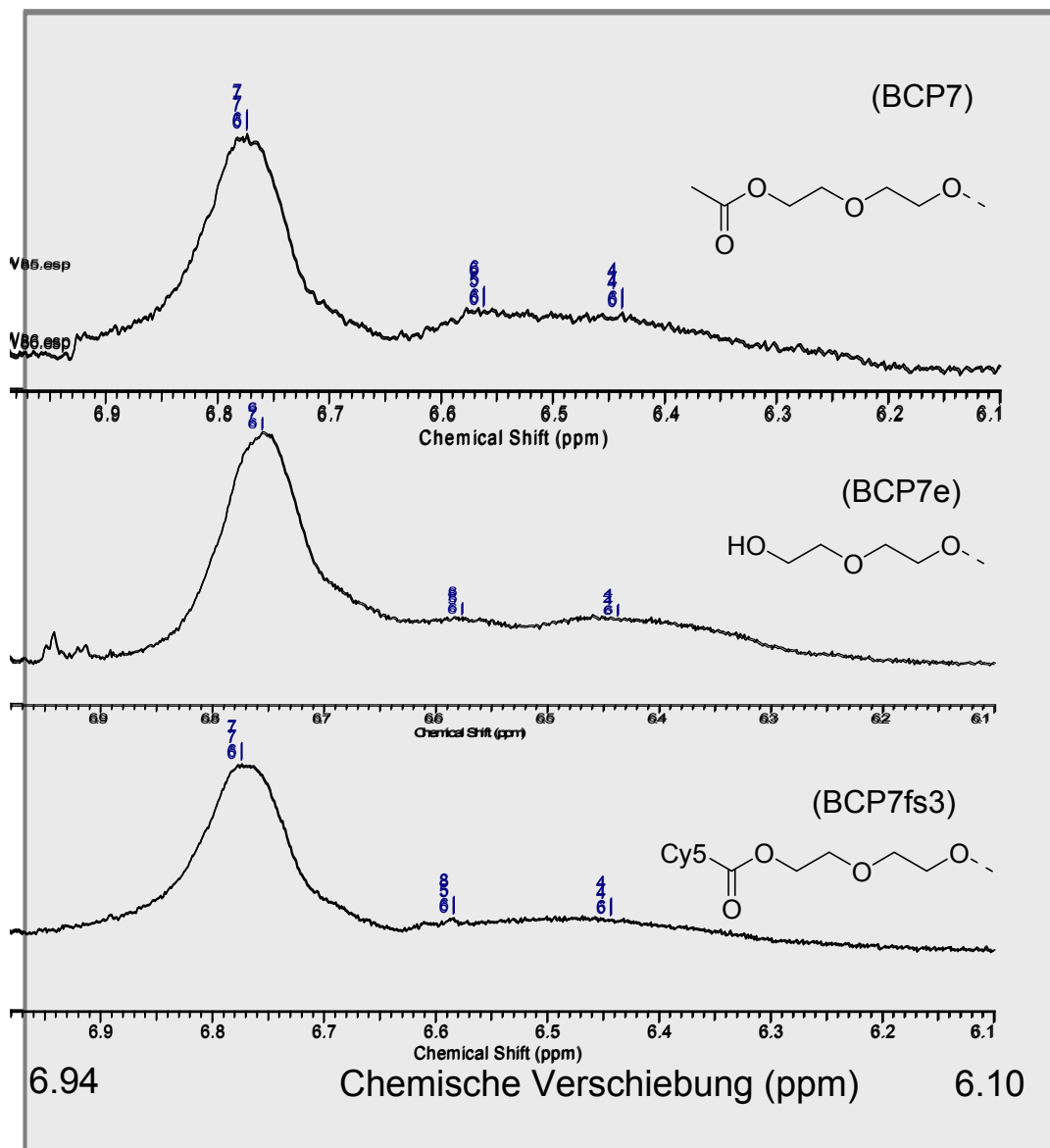


Abbildung 60: Keine Veränderung der chemischen Verschiebung im aromatischen Bereich der Blockcopolymeren (BCP7) (Tabelle 4, S. 56); (BCP7e) (Abbildung 54, S. 61) und (BCP7fs3) (Tabelle 7, S. 64).

Integriert man nun die in Abbildung 61 gezeigten Peaks für den ans Polymer angehängten Farbstoff und setzt diese mit der Integration der Wiederholungseinheiten ins Verhältnis, so erhält man für das Polymer (BCP7fs3) einen mittleren Umsatz von 73 %. Dieser mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmte Umsatz ist in einer ähnlichen Größenordnung wie der durch UV-Vis-Messungen bestimmte, wenn man bedenkt, dass es sich bei dem hier verwendeten Beispiel um einen wesentlich besser löslichen Farbstoff

Die in diesem Kapitel gezeigte Auswertung für das Blockcopolymer (BCP7f3) soll nur exemplarisch verdeutlichen, wie der Umsatz mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt wird. Die Umsätze der anderen Polymere wurden in analoger Weise bestimmt und sind in Tabelle 7 (S. 64) im Kapitel 3.5 (ab S. 59) zusammengefasst. Wie bereits in Kapitel 3.5 erwähnt wurde, hängen diese Umsätze zum einen von der Löslichkeit der Farbstoffe und zum anderen von der Löslichkeit der Polymere ab. Die bessere Löslichkeit der Farbstoffe und der damit verbundene Umsatz nimmt durch längere Alkylreste in der Reihenfolge (Cy5-1), (Cy5-2), (Cy5-3) drastisch zu. Bei den Blockcopolymeren ist der Umsatz bei gleichem Farbstoff aufgrund der besseren Löslichkeit verglichen mit den Homopolymeren höher. Das Vorhandensein des Triphenylaminblocks wirkt sich positiv auf die Gesamtlöslichkeit des Blockcopolymeren und somit auf den Umsatz aus.

4. Eigenschaften und Morphologie

Gerade im Bereich der Materialwissenschaften spielt nicht nur die Synthese von neuen Materialien, sondern sehr stark die damit verbundenen Eigenschaften und Morphologien eine wichtige Rolle. Diese gilt es nun im Verlauf dieses Kapitels im Detail zu untersuchen.

4.1. Cyclovoltammetrie

Das Gebiet der Elektrochemie beschäftigt sich mit dem Transfer von Elektronen zwischen unterschiedlichsten Substanzen. Dieser Transfer generiert einen Strom, welcher uns Informationen über das Material liefert. Hierbei spielt die Cyclovoltammetrie als wichtige analytische Methode eine große Rolle. Sie dient zur Untersuchung des elektrochemischen Redoxverhaltens von Molekülen. Anhand dessen kann das Ionisationspotential I_p (Oxidation) und die Elektronenaffinität E_a (Reduktion) bestimmt werden. Des Weiteren ist die Cyclovoltammetrie eine gängige Methode zur Aufklärung von Mechanismen und der Bestimmung von Reaktionsraten bei Redoxreaktionen. Ein schematischer Aufbau einer Cyclovoltammatrie Apparatur ist in Abbildung 62 zu sehen. Messungen können in Abhängigkeit von den Elektroden sowohl in Lösung als auch als dünner Film auf der Arbeitselektrode durchgeführt werden. In beiden Fällen wurde in diesem Rahmen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode benutzt. Bei der Messung in Lösung genügt als Gegenelektrode ein Platindraht, wohingegen bei der Messung an dünnen Filmen zur Vergrößerung der Kontaktfläche ein Platinnetz verwendet werden muss. Will man an dünnen Filmen messen, muss dieser im Dropcasting-Verfahren auf der Arbeitselektrode (Glassy Carbon) erzeugt werden. In beiden Fällen wird eine Lösung bestehend aus Leitsalz und Acetonitril bzw. Dichlormethan verwendet.

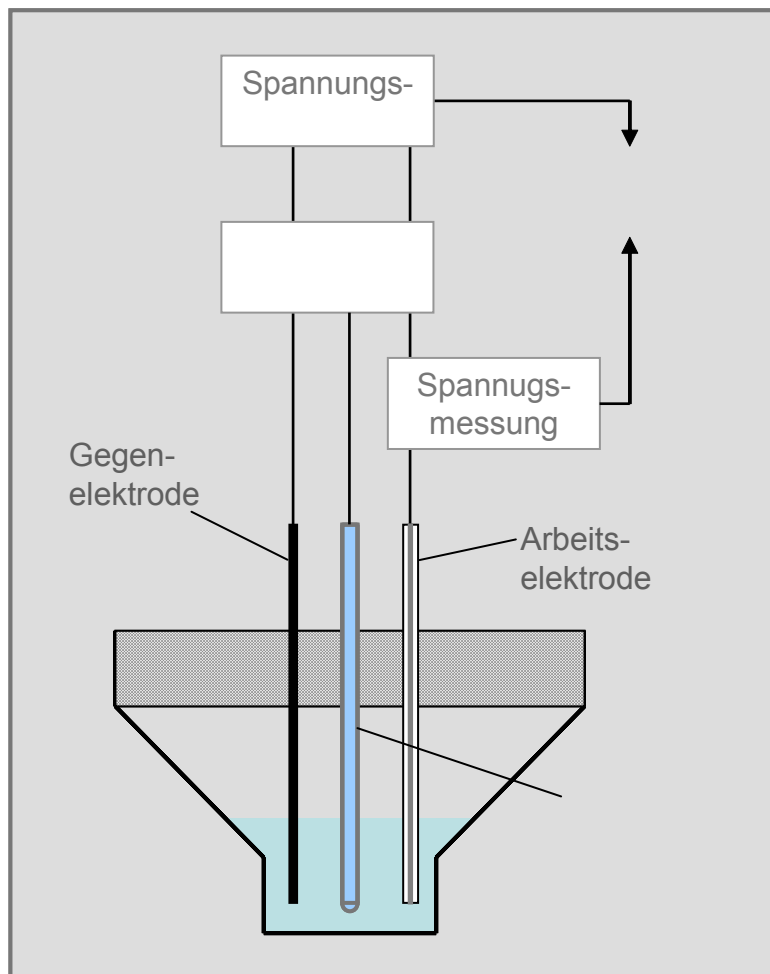


Abbildung 62: Aufbau der Cyclovoltammetrie.

Abbildung 63 stellt eine ideale, aber in der Realität kaum messbare Cyclovoltammetrie-Kurve dar. Im Verlauf des Vorwärtsscans einer Messung wird schrittweise die Spannung von 0 Volt (Punkt A) bis zu einer festgelegten Spannung (Punkt D) erhöht und diese beim Rückwärtsscan wieder schrittweise auf 0 Volt erniedrigt. Im Verlauf der Messung beim Vorwärtsscan findet ab einem gewissen Potential (Punkt B) die Oxidation des Material zur oxidierten Spezies statt. Diese wird beim Rückwärtsscan wieder reduziert. Diese reduzierte Spezies, das Ausgangsprodukt, bildet sich aber nur dann vollständig zurück, wenn es sich um einen komplett reversiblen Prozess handelt. Ist ein Prozess nicht reversibel, so wird dies durch mehrmaliges Wiederholen des Messzyklus durch Verschiebung der Maxima/Minima, aber auch durch Entstehen neuer Peaks deutlich.

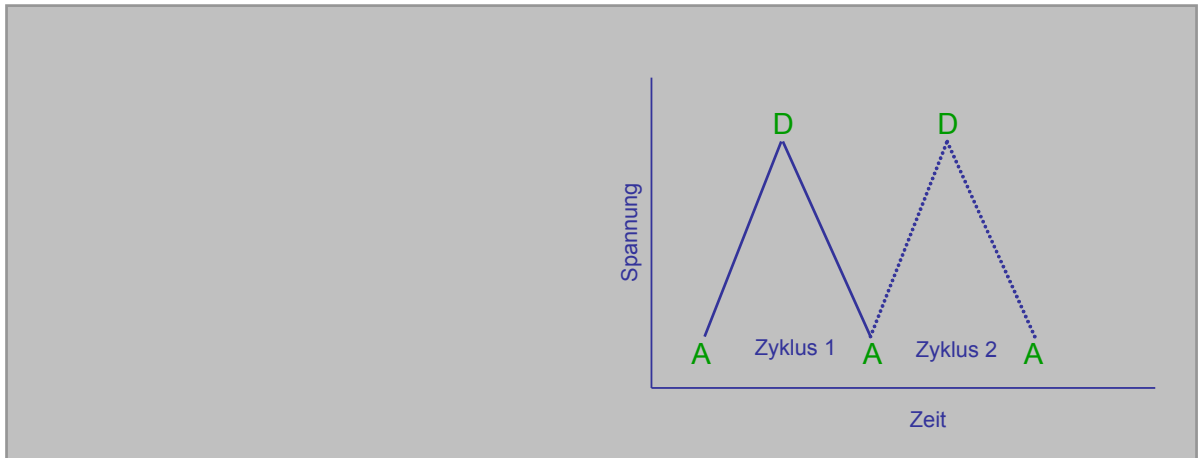


Abbildung 63: links: Cyclovoltammetrie-Kurve, rechts: Zeit-Spannungs-Kurve.

Vor jeder Messreihe wurde Ferrocen, mit bekanntem HOMO und LUMO, als Standard vermessen. Anhand der Maxima bei der Oxidation (positive Spannung) bzw. der Minima bei der Reduktion (negative Spannung) der zu vermessenden Probe, können so die HOMOs (I_p) bzw. LUMOs (E_a) bestimmt werden. In der Realität ist eine Messung der LUMOs aufgrund der meist sehr schwach ausgeprägten Peaks nicht oder nur schwer möglich. Um also die Messergebnisse zu bestätigen, wurde mittels UV-Vis-Messungen die Bandlücke mit der in Abbildung 64 beschriebenen Formel bestimmt. Bei den durchgeführten Messungen stimmen die mit beiden Methoden bestimmten LUMOs überein.

$$I_p = -(E'_{ox} + 4,4)eV \quad E_a = -(E'_{red} + 4,4)eV \quad \Delta E_g = \frac{1240nm}{\lambda} eV$$

Abbildung 64: Formel zur Berechnen von HOMO, LUMO und der Bandlücke.⁴⁸

Aus dem in Abbildung 65 gezeigten Cyclovoltammogramm des Homopolymers (HP2-1) kann aufgrund des ausgeprägten Maximums bei 0,83 V (E'_{ox}) problemlos das HOMO mit der Formel für I_p aus Abbildung 64 bestimmt werden. Der Zahlenwert für das HOMO liegt bei -5,23 eV (I_p). Für

die spätere Anwendung ist dieser Wert essenziell wichtig, da das HOMO des Lochleiters zwischen dem des PEDOTs von -5,0 eV und dem HOMO des Farbstoffs von -5,85 eV liegen muss. Sonst ist ein Elektronentransfer vom PEDOT über das Triphenylamin zum Farbstoff nicht möglich. Für die Blockcopolymeren wurde ausschließlich das parasubstituierte Triphenylamin benutzt, da unsubstituierte Triarylamine bereits binnen des ersten Cyclovoltammetriezyklus und somit auch in der späteren Anwendung dimerisierten.⁴⁹ Auch wenn eine Vernetzung und eine damit verbundene Stabilisierung durchaus wünschenswert ist, ist das HOMO des Dimers mit -5,0 eV für dieses System schlichtweg zu hoch.

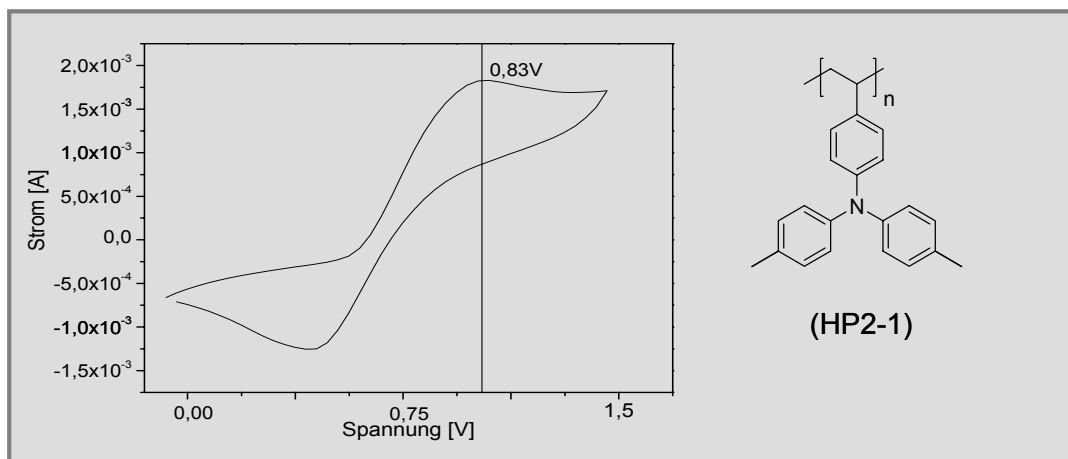


Abbildung 65: Cyclovoltammogramm des Polymers (HP2-1) aus Tabelle 2 (S. 51).

Im Anschluss an die Untersuchungen des Triphenylaminpolymers (HP2-1) wurden Messungen an den mit Farbstoff funktionalisierten Homopolymeren und den analogen Blockcopolymeren durchgeführt. Wie exemplarisch in Abbildung 66 gezeigt wird, lässt sich sowohl das HOMO als auch das LUMO mittels der Cyclovoltammetrie bestimmen. Bei den mit Cy5 Farbstoffen funktionalisierten Polymeren liegen die HOMOs, die anhand der Oxidationspeaks bestimmt wurden um -5,90 eV. Die LUMOs wurden auf zweierlei Wege bestimmt, zum einen mittels des Reduktiondips (E_{red}^1) der Cyclovoltammogramme und zum anderen über die durch das UV-Vis-

Spektrum bestimmten Bandlücken (ΔE_g) unter der Verwendung der Formeln in Abbildung 64. Die LUMOs haben einen Zahlenwert um $-3,70$ eV (E_a). Die so bestimmten Werte liegen im Bereich der für Cy5 Farbstoffe beschriebenen Literaturwerte. In Abbildung 66 ist exemplarisch der Oxidationspeak, welcher mit einem blauen Pfeil gekennzeichnet ist und der Reduktionspeak, welcher mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist des Homopolymers (HP1-7fs2) zu sehen.

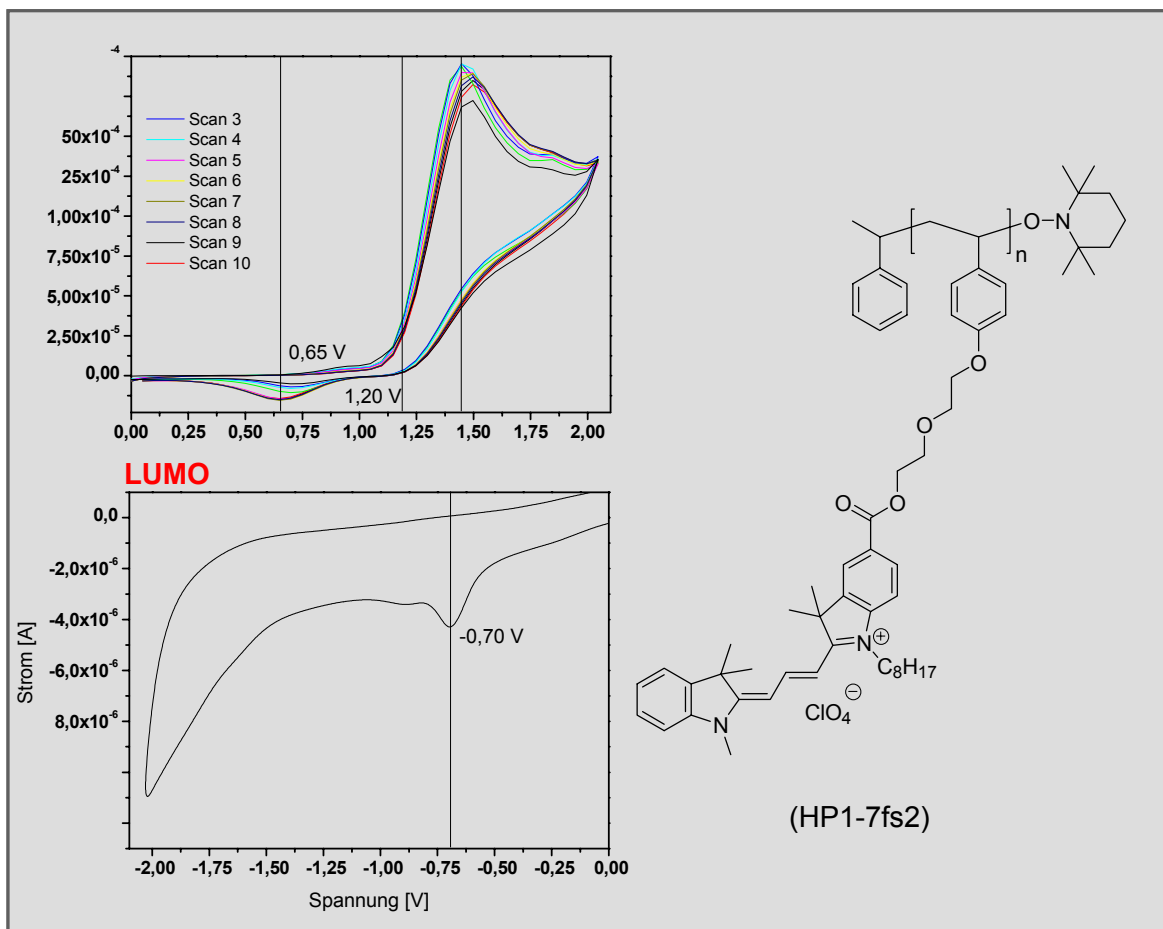


Abbildung 66: Cyclovoltammogramm des Homopolymers (HP1-7fs2) aus Tabelle 7 (S. 64).

Da nun die Energieniveaus des Triphenylamins und des farbstofffunktionalisierten Polymers bestimmt sind, folgen erste Messversuche an Blockcopolymeren. Dies hat sich bei dem in Abbildung 67 gezeigten Blockcopolymer (BCP6fs2) erwartungsgemäß als etwas schwieriger herausgestellt, wenn man bedenkt, dass der Farbstoffblock trotz

einer C₈-Alkylkette wesentlich polarer ist als der Triphenylaminblock. D.h. die einzelnen Blöcke lösen sich unterschiedlich stark im Lösungsmittel. Die Löslichkeit, die unterschiedlichen elektrochemischen Eigenschaften und natürlich die unterschiedliche Konzentration der Komponenten des Polymers (BCP6fs2) haben zur Folge, dass der Oxidationspeak bei 1,30 V eine Kombination aus dem Oxidationspeak des Triphenylaminblocks und des Oxidationspeaks des Farbstoffblocks ist. Nicht nur die Lage des Oxidationspeaks, sondern auch die Lage des Reduktionsdips bei der Reduktion der oxidierten Spezies verändert sich.

Man muss sich natürlich immer im Klaren sein, dass Oxidations- und Reduktionsprozesse beider Komponenten untereinander stattfinden können und somit das Cyclovoltammogramm verändern. Es ist aber durchaus kein schlechtes Zeichen, da die Materialien schließlich so ausgesucht wurden, um in der späteren Solarzelle Redoxprozesse untereinander einzugehen.

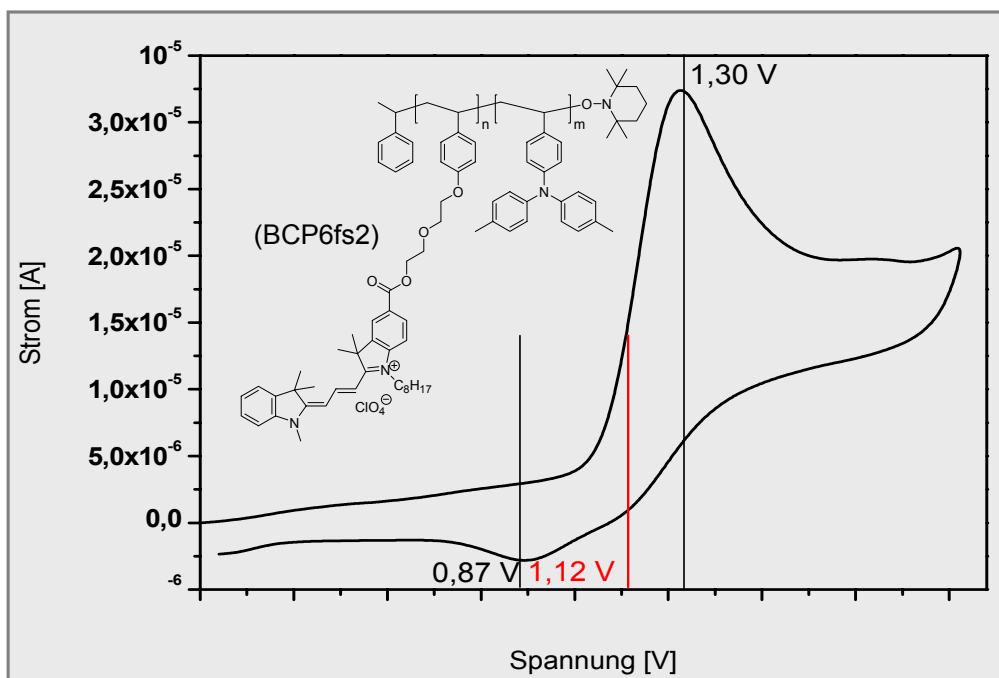


Abbildung 67 Cyclovoltammogramm des Blockcopolymeren (BCP6fs2) aus Tabelle 7 (S. 64).

Bindet man den Farbstoff (Cy5-3) mit einer Octadecyl- an Stelle einer Methyl-Gruppe an einem Stickstoffatom an, so erhöht sich die Löslichkeit des einen Blocks und damit die Löslichkeit der Blockcopolymers drastisch. Die verbesserte Löslichkeit führt dazu, dass das Cyclovoltammogramm des Blockcopolymers eine andere Form hat, obgleich die Homopolymere in Abbildung 68 und in Abbildung 66 annähernd die gleiche Form und eine ähnliche Lage des Maximums haben. Der erste Oxidationspeak des Farbstoffs im Blockcopolymer (BCP7fs3) ist wesentlich schwächer ausgeprägt als im schlechter löslichen Blockcopolymer (BCP6fs2), verschiebt sich aber verglichen mit dem Farbstoffhomopolymer (HP1-2fs3) nicht. Des Weiteren ist der zweite Oxidationspeak des Farbstoffs ausgeprägter und der Oxidationspeak des Triphenylblocks bei 0,93 V sichtbar.

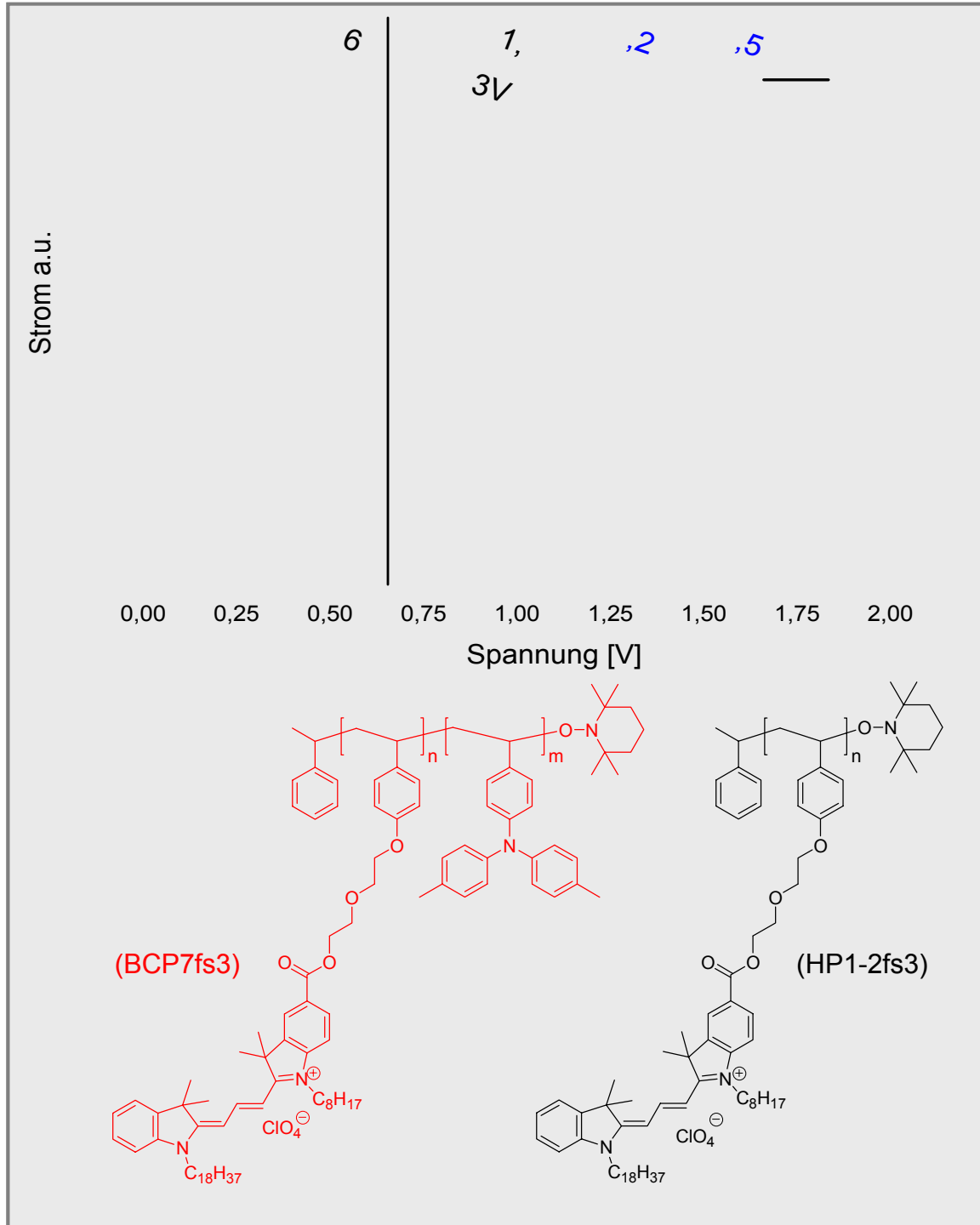


Abbildung 68: Cyclovoltammogramm von (HP1-2fs3) und (BCP7fs3) aus Tabelle 7 (S. 64).

In Tabelle 8 sind die HOMOs, die LUMOs und Redoxpotentiale der Homopolymere (HP2-1), (HP1-7fs1), (HP1-7fs2) und (HP1-2fs3) zusammengefasst. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die HOMOs und die LUMOs der Farbstoffpolymere nahezu identisch.

Tabelle 8: HOMOs, LUMOs und Redoxpotentiale einiger Polymere aus Tabelle 1 (S. 46) und Tabelle 7 (S. 64).

Polymer:	E'_{ox} [V]	E'_{red} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]
HP2-1	0,83	-2,16	-5,23	-2,24
HP1-7fs1	1,44	-0,71	-5,84	-3,71
HP1-7fs2	1,45	-0,70	-5,85	-3,70
HP1-2fs3	1,54	-0,60	-5,94	-3,80

4.2. DSC-Messungen

In diesem Abschnitt werden die mittels NMP synthetisierten Homo- und Blockcopolymere vor der polymeranalogen Hydrazinolyse bezüglich ihrer Glasstemperatur (T_g) mittels DSC und ihres Molekulargewichts mittels GPC genauer untersucht.

Bei der Glasstemperatur handelt es sich um die Temperatur, bei der ein Übergang vom Glaszustand in den Gummizustand stattfindet. Diese dramatische Änderung der Beweglichkeit der Polymerketten führt zu einer starken Veränderung der physikalischen Eigenschaften. Darunter fallen Eigenschaften wie Dichte, Wärmekapazität, aber auch mechanisches Verhalten, um nur einige zu nennen. Die Lage des T_g s hängt stark von der Vorgeschichte - sei es durch Spannung oder Dehnung - ab. Um diese Effekte zu minimieren, werden die Proben bis oberhalb der Übergangstemperatur erhitzt und wieder bis auf die Anfangstemperatur abgekühlt. Nicht nur von ihrer Vorgeschichte, sondern auch sehr stark von der Struktur der Polymere, der Kristallinität, der Polydispersität, dem Molekulargewicht, vom äußeren Druck, aber auch von Verunreinigungen kann die Glasstemperatur abhängen. Bei Homopolymeren existiert nur eine, wohingegen bei Blockcopolymeren zwei Glasstemperaturen beobachtet werden können. Diese hängen meist, wie bereits oben erwähnt, vom Molekulargewicht ab. Cowie und Toporowski haben gezeigt, dass für große M_n die Glasstemperatur ein Maximum erreicht (Abbildung 69).

$$T_g = T_g^\infty - \frac{A}{M_n}$$

Abbildung 69: Abhängigkeit der Glasstemperatur vom Molekulargewicht.⁵⁰

Am Beispiel von drei im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymeren wird deutlich, dass die Glasstemperaturen je nach Blocklänge und Blocklängenverhältnis stark variieren. Mit zunehmendem Molekulargewicht des funktionalen Blocks steigt die Glasstemperatur von (BCP3) über (BCP4) bis hin zu (BCP5) von anfangs 7 °C bis auf 12 °C an.

4 Eigenschaften und Morphologie

Betrachtet man nun die Glastemperaturen des Triphenylamin-Blocks, so würde man mit wachsender Blocklänge intuitiv auch einen Anstieg der Glastemperatur erwarten. Dies ist, wie anhand der Tabelle 9 ersichtlich wird, nicht der Fall. Dies liegt daran, dass die Beweglichkeit des zweiten Blocks zusätzlich vom Blocklängenverhältnis und von der Mobilität des anderen Blocks abhängt. Das macht es relativ schwer, eine Linearität zwischen Molekulargewicht und Glastemperatur des zweiten Blocks zu erkennen.

Tabelle 9: Glastemperaturen der Blockcolymere (BCP3),(BCP4) und (BCP5) aus Tabelle 4 (S. 56).

Name:	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	T _g -B1 [°C]	T _g -B2 [°C]	BLV (M2/M1)	
BCP3	29900	58700	7	138	1,25	
BCP4	33500	55400	12	143	0,25	
BCP5	32300	45500	9	150	0,58	

4.3. TEM der Blockcopolymerere

Im Rahmen der Charakterisierung der funktionalisierten Blockcopolymerere sind auch Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop gemacht worden. Bei dieser Betriebsart der Elektronenmikroskopie durchstrahlen Elektronen das Objekt. Je nach Ordnungszahl der Atome, aus denen das Objekt besteht, der Beschleunigungsspannung und der gewünschten Auflösung können Objekte mit einer Dicke von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern analysiert werden.

Am Anfang der TEM-Untersuchungen wurden einige Proben durch Auftropfen einer stark verdünnten Blockcopolymererlösung auf einem „Holly Carbon Grid“ hergestellt. Hierfür wurde das Polymer (BCP7fs3) aus Tabelle 7 (S. 64) in Dichlormethan gelöst. Nach dem Kontrastieren mit Rutheniumteroxid ist der Polymerfilm besser sichtbar. Durch das Stainen entstehen leichte Kontrastunterschiede im Film, was auf das selektive Anfärben eines der beiden Blöcke hindeutet. Jedoch besteht die Möglichkeit, dass der geringe Kontrastunterschied auf leichte Dickenunterschiede im Film zurückzuführen ist.

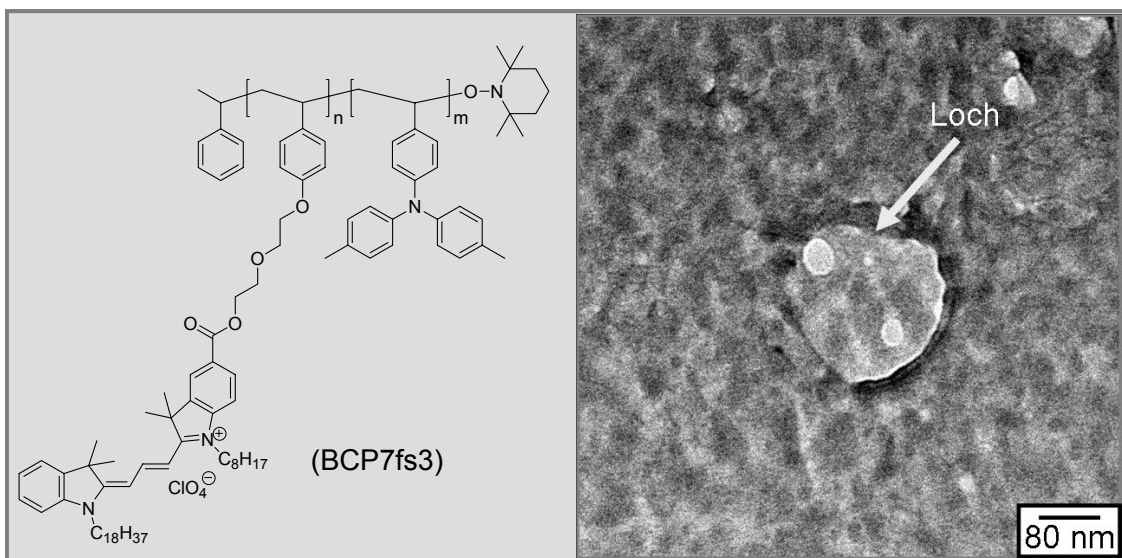


Abbildung 70: TEM-Aufnahme eines dünnen (BCP7fs3) Films.

Um endgültig und eindeutig zu klären, ob der beobachtete Kontrastunterschied tatsächlich auf die Mikrophasenseparation des Blockcopolymers zurückzuführen ist, wurde das in Epoxydharz gebettete Blockcopolymer mittels eines Ultramikrotoms in 20 nm dünne Scheiben geschnitten und für 90 Sekunden mit Rutheniumtetroxid gestained. Wird die Probe länger den Rutheniumtetroxid-Dämpfen ausgesetzt, so werden beide Blöcke ununterscheidbar angefärbt.

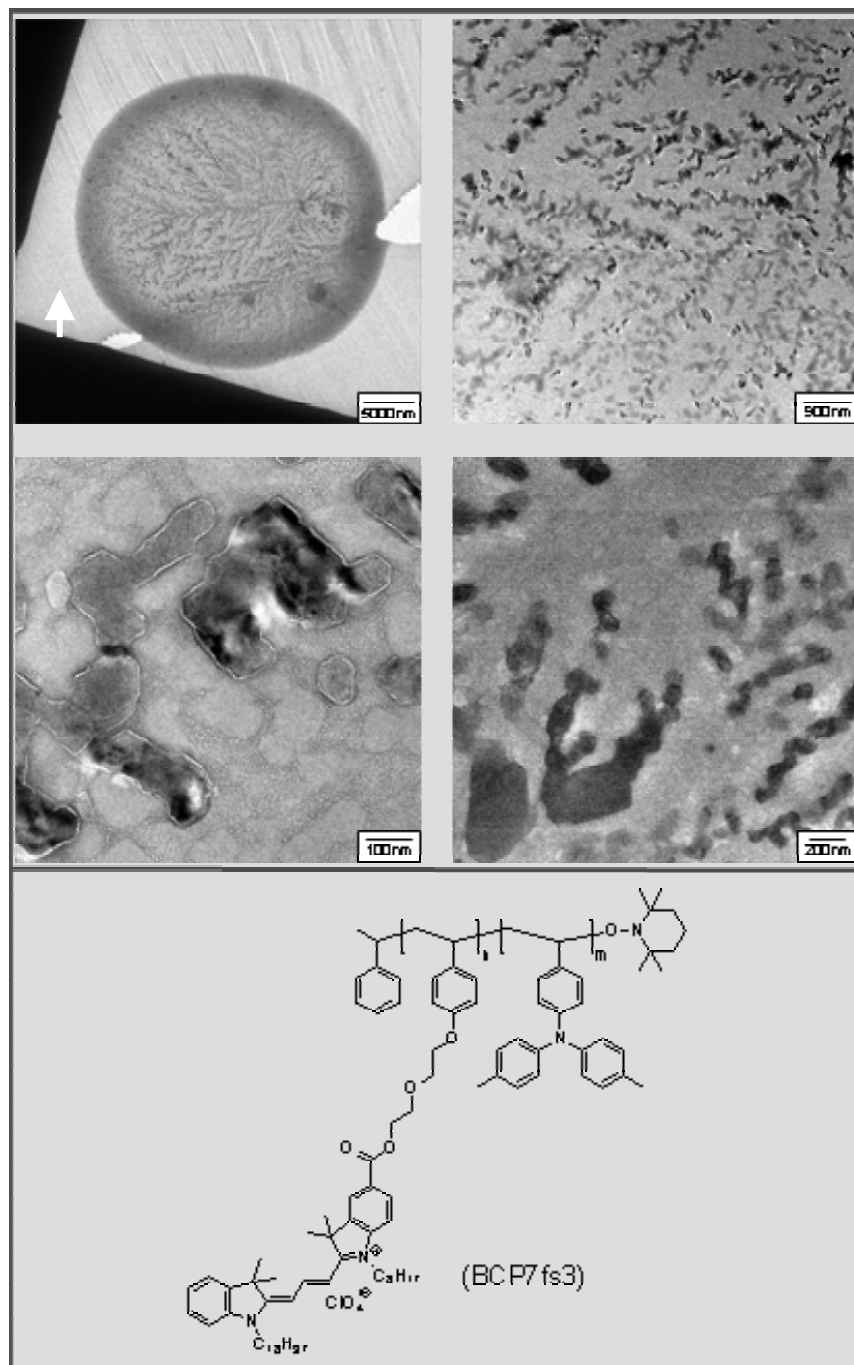


Abbildung 71: Ultramikrotom Schnitte des Blockcopolymers (BCP7fs3).

Abbildung 71 zeigt mehrere TEM-Aufnahmen eines gestainten Ultramikrotomschnitts des Blockcopolymers in unterschiedlicher Vergrößerung. Es sind klar Domänen im Bereich zwischen 100 – 200 nm zu erkennen. Vergleicht man die Domänengröße mit der molaren Größenordnung der Blockcopolymere (BCP7) und (BCP7e) aus Tabelle 5 (S. 58), welche unter 10 nm beträgt, so ist keine direkte Korrelation erkennbar. Allerdings bezieht sich die molare Größenordnung auf Blockcopolymere bei denen noch kein Farbstoff angebunden ist.

5. Solarzellenbau

5.1. Bulk-heterojunction-Solarzellen

In den folgenden Abschnitten wird der Bau von Bulk-heterojunction-Solarzellen beschrieben. D.h. die generelle Vorgehensweise beim Bau, die Charakterisierung einer solchen Zelle und deren Optimierung werden genau beschrieben.

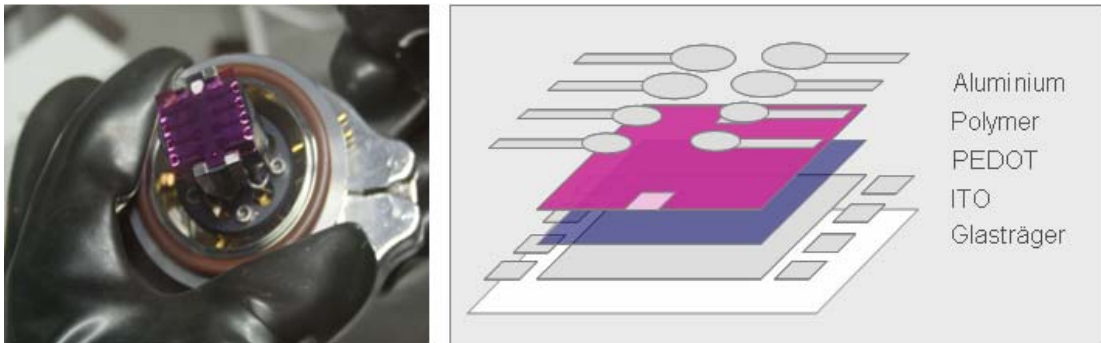


Abbildung 72: Aufbau der gebauten Solarzellen.

5.1.1. Bau von Solarzellen

Der Bau einer Solarzelle beginnt mit einer Leitfähigkeitsmessung der kommerziell erhältlichen mit ITO beschichteten Glasträger. Bei den hier verwendeten Glasträgern ist das ITO bereits vorstrukturiert. Im Anschluss erfolgt ein mehrstufiger Reinigungsprozess in einer Laminar Flow Box. Die Träger werden für je 5 Minuten erst in Aceton, dann in Ethanol und abschließend in Helmanex® im Ultraschallbad gereinigt. Im Anschluss erfolgt eine gründliche mechanische Reinigung mit einer Bürste. Die so behandelten Substrate werden mit MilliQ-Wasser abgewaschen und im staubfreien Stickstoffstrom getrocknet. Direkt im Anschluss wird durch Spincoaten für 30 Sekunden bei 2000 U/min eine Schicht PEDOT:PSS aufgebracht. In

dieser Arbeit wurde bis auf eine Ausnahme ausschließlich hochleitfähiges PEDOT verwendet.

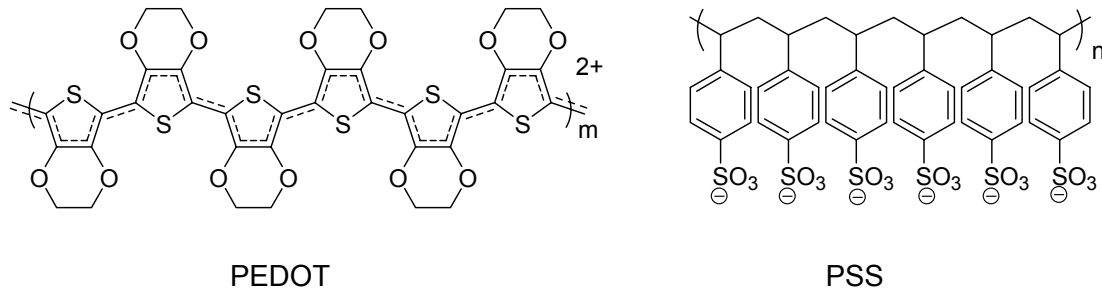


Abbildung 73: PEDOT, PSS.

Der Unterschied zwischen dem hochleitfähigen PEDOT:PSS und dem leitfähigen PEDOT:PSS besteht im Verhältnis zwischen „freien“ Polykationen und Polyanionen. Die daraus hervorgehende unterschiedliche Hydrophilie hat eine starke Auswirkung auf die Grenzfläche. Im Anschluss an das Spincoaten wird die PEDOT:PSS-Schicht über den acht ITO-Kontakten mit MilliQ-Wasser entfernt und der Glasträger bei 140 °C für 10 Minuten getempert. Dies hat zwei Gründe, erstens ist damit gewährleistet, dass das Wasser der PEDOT:PSS-Suspension verdunstet und zum anderen eine Glättung des 50 – 70 nm dicken Films eintritt.

Die nachfolgenden Schritte zum Bau der Solarzellen wurden alle in der Glovebox durchgeführt. Nach dem Einschleusen in die Glovebox werden die zuvor über mehrere Stunden in Chlorbenzol gelösten Polymere durch Spincoaten aufgebracht. Um unterschiedliche Schichtdicken zu erzielen, wurde die Konzentration der Polymerlösung, nicht aber die Drehgeschwindigkeit von 2000 U/min und die Drehdauer von einer Minute variiert. Da die Schichtdicken mittels eines Surfaceprofilers in Anwesenheit von Luftsauerstoff bestimmt werden, erfolgt dies erst nach dem Bau und der vollständigen Charakterisierung der Solarzellen, jedoch ist es ratsam vor dem eigentlichen Zellenbau durch Tests einen ungefähren Zusammenhang zwischen Konzentration der Lösung und Schichtdicke zu haben. In Abbildung 74 ist eine typische Schichtdickenbestimmung mittels eines Surfaceprofilers am Beispiel des Blockcopolymers (BCP7fs3) zu sehen. Beim Blockcopolymer (BCP7fs3) handelt es sich um das für den Solarzellenbau

verwendete Polymer. Man kann gut erkennen, dass der Polymerfilm über einen Bereich von 500 μm eine nahezu gleichbleibende Schichtdicke besitzt. Des Weiteren wird die Schichtdicke von 124 nm anhand des Höhenunterschieds einer mit einem Skalpell gemachten Furche bestimmt.

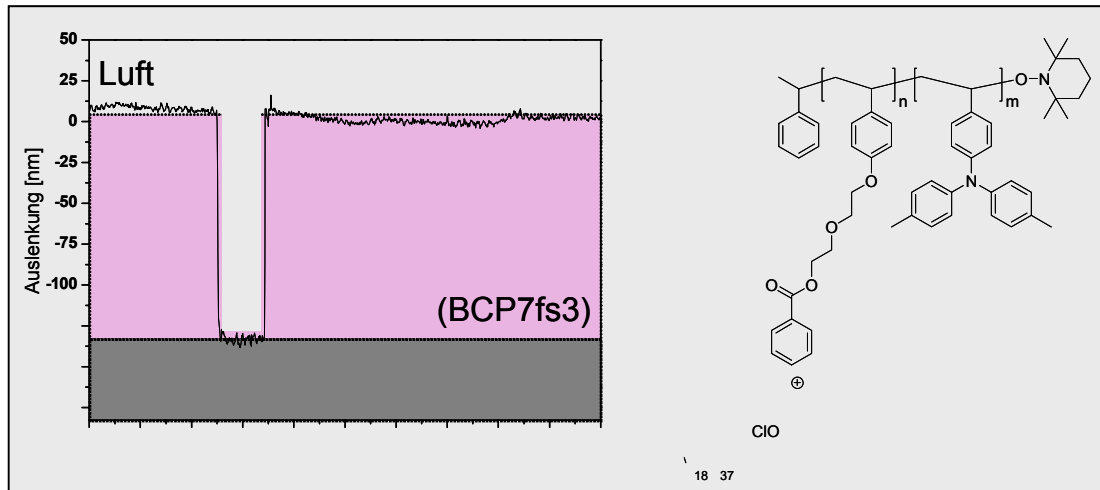


Abbildung 74: Schichtdickenbestimmung des Blockcopolymeren (BCP7fs3) aus Tabelle 7 (S.64) mittels des Surfaceprofilers.

Nach dem Spincoaten wird ein Teil des Farbstoffs mit THF entfernt, um eine spätere Kontaktierung der PEDOT:PSS Schicht zu gewährleisten.

Dann wird auf die einzelnen Zellen im Hochvakuum eine mindestens 40 nm dicke Aluminiumstruktur aufgedampft. Zu diesem Zweck wird eine Maske unterhalb der Probe angebracht (Abbildung 75). Durch Rotation und Kühlung der Probe kann sowohl eine einheitliche Schichtdicke erzielt als auch eine Überhitzung der Probe vermieden werden.

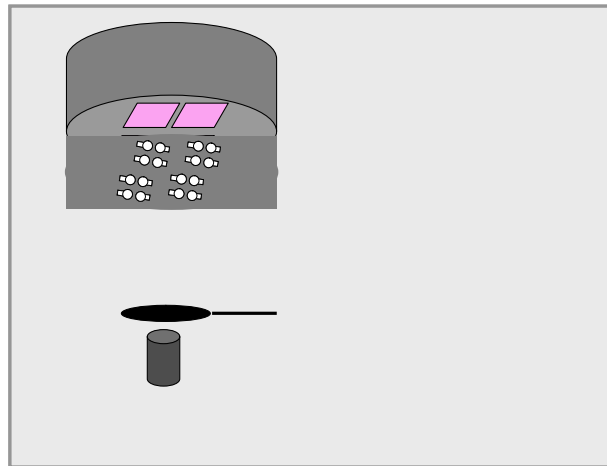


Abbildung 75: Bedampfen der Zellen mit Aluminium.

Abschließend wird auf die später zu kontaktierenden Stellen der Zelle Leitsilber aufgetragen. Nach einer kurzen Trocknungsphase wird die Zelle im Probenhalter befestigt und kontaktiert. Mittels des Probenhalters (Abbildung 76), einem luftdichten Edelstahlzylinder mit Messfenster, durch welches bestrahlt wird, und der Möglichkeit, durch Außenkontakte die Zelle im Inneren zu vermessen, wird die Probe aus der Glovebox transferiert. Das anschließende Vermessen der Solarzelle erfolgt an einer optischen Bank, auf die im nachfolgenden Kapitel eingegangen wird.

5.1.2. Charakterisierung von Solarzellen

Bei der in Abbildung 76 abgebildeten Messzelle sind sehr gut die löffelähnlichen Aluminiumkontakte zu erkennen. Hierbei entsprechen die runden Aluminiumenden einer bestrahlten Fläche von $0,071 \text{ cm}^2$ bzw. $0,031 \text{ cm}^2$. Die Schichtabfolge der Probe in Strahlungsrichtung ist: Glasträger, ITO, PEDOT:PSS, Polymer, Aluminium.

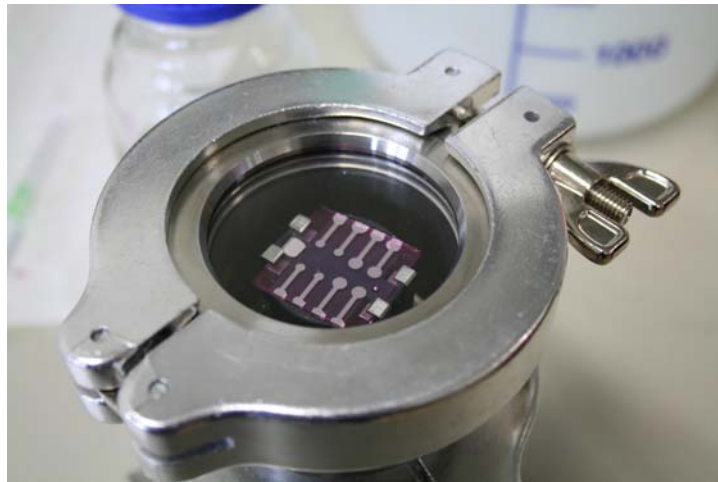


Abbildung 76: Probenhalter und Messzelle.

Vor der eigentlichen Messung ist jedoch eine Kalibrierung der Anlage erforderlich. Im ersten Schritt muss die momentane Lichtintensität der Lampe auf Höhe des Probenhalters mittels eines Messegeräts bestimmt werden. Bei der hier verwendeten Lichtquelle betrug sie zwischen $70 - 80 \text{ mW/cm}^2$. Im Anschluss daran wird unter der Verwendung des Monochromators wellenlängenabhängig der elektrische Strom am Detektor (Photodiode) gemessen. Da der Anteil des elektrischen Stroms am Gesamtstrom bei einer Wellenlänge proportional zum Anteil der Lichtintensität bei gleicher Wellenlänge bezogen auf die Gesamtlichtintensität ist, kann die spektrale Lichtintensitätsverteilung bestimmt werden.

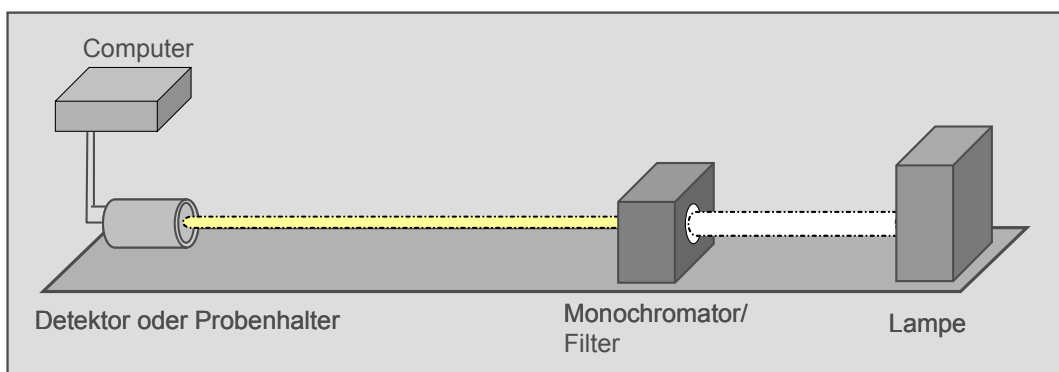


Abbildung 77: Aufbau zur Charakterisierung der Solarzellen.

Nach der ordnungsgemäßen Kalibrierung werden im Wesentlichen zwei Messungen pro Zelle durchgeführt. Zum einen eine Strom-Spannungs- und zum anderen eine IPCE-Messung.

Bei einer Strom-Spannungs-Messung wird die Stromstärke in Abhängigkeit von der Spannung gemessen. Dies kann entweder im Dunklen oder unter Bestrahlung erfolgen. Nach dem Auftragen von Strom gegen Spannung erhält man typischerweise einen wie in Abbildung 78 gezeigten Graphen. Hier interessieren sowohl beide Achsenabschnitte als auch das Maximum des Produkts aus Strom und Spannung zwischen den Achsenabschnitten. Der Schnittpunkt mit der X-Achse wird als Leerlaufspannung bzw. Open Circuit (OC) Voltage (V_{OC}) bezeichnet und kennzeichnet die maximal zur Verfügung stehende Spannung. Bei organischen Solarzellen ist die Leerlaufspannung linear abhängig von der Lage des HOMO des p-Leiters und des LUMO des n-Leiters.^{51,52} Konkret bedeutet dies, je weiter HOMO und LUMO auseinander liegen, desto größer ist auch die Leerlaufspannung. Natürlich treten immer Ladungsträgerverluste sowohl in der aktiven Schicht als auch an den Grenzflächen zu den Elektroden auf. Mittels Zusatzschichten zwischen aktiver Schicht und Elektroden können Grenzflächenverluste drastisch reduziert werden.^{53,54}

Der Schnittpunkt der Kurve mit der Y-Achse wird als Kurzschlussstrom oder Short Circuit Current (I_{SC}), bezeichnet. An diesem Punkt ist der Widerstand zwischen den Elektroden null. Der Kurzschlussstrom ist abhängig von der photoinduzierten Ladungsträgerdichte und von der Ladungsträgerbeweglichkeit im elektrischen Feld. Gäbe es eine Solarzelle mit einer Effizienz von 100 %, würde die photoinduzierte Ladungsträgerdichte der Anzahl der absorbierten Photonen pro Volumeneinheit entsprechen. Da die Absorption eine Eigenschaft des Materials ist, kann diese nur auf dem präparativen Weg gelöst werden. Anders ist es hingegen bei der Ladungsträgerbeweglichkeit, die vom Material, aber auch von der Morphologie im Nanometerbereich abhängt.⁵⁵ Oft besteht die Kunst darin, durch Variation der Produktionsparameter die Morphologie reproduzierbar zu optimieren.

Zwischen den oben erwähnten Achsenabschnitten wird Licht in elektrische Leistung umgewandelt. Am Maximum Power Point (MPP) ist das Produkt aus Spannung und Leistung maximal. Dieser Punkt entspricht der im Betrieb maximal zur Verfügung stehenden Leistung. In der Praxis wird bei kommerziellen Solarzellen durch Mikroprozessoren die entnommene Strommenge permanent den Strahlungsverhältnissen angepasst, sodass immer genügend Leistungsspannung vorhanden ist.

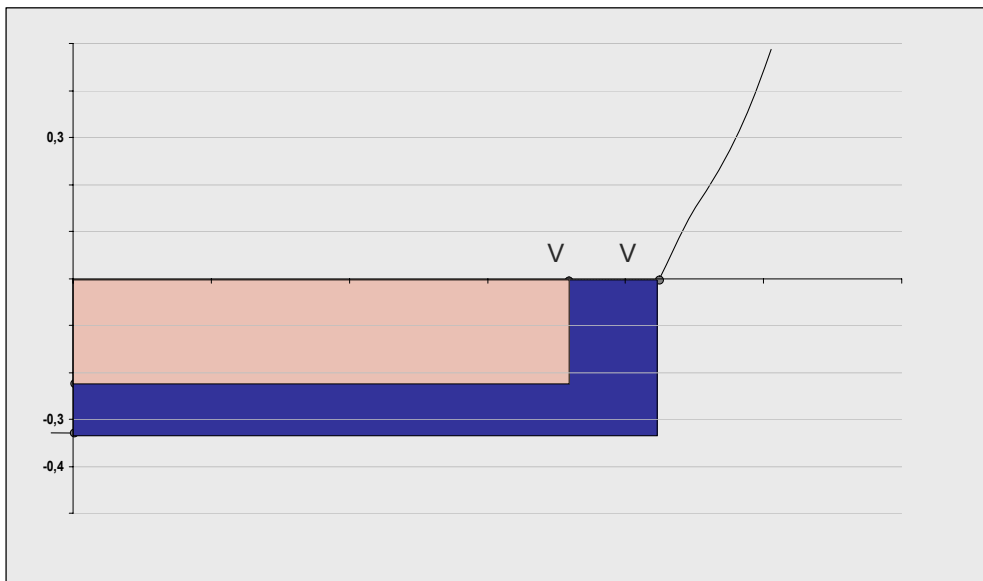


Abbildung 78: Beispiel für eine Strom-Spannungs-Kurve.

Bildet man den Quotienten aus der maximalen Leistung einer Solarzelle am Maximum Power Point und dem Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom, so erhält man den Füllfaktor. Dieser einheitenlose Wert beschreibt das Verhältnis zwischen der roten und grauen Fläche in Abbildung 78. Die ideale Solarzelle stellt eine Konstantstromquelle dar, ihr Strom-Spannungs-Diagramm bildet ein Rechteck mit einem Füllfaktor von 1. Will man die Effizienz einer Solarzelle errechnen, bildet man den Quotienten der Maximalleistung am MPP und der Lichtintensität.

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF_{SC}} \quad \eta_e = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{P_{IN}} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{IN}}$$

Abbildung 79: Definition des Füllfaktors und der Effizienz.

Bei der zweiten Messung wird der spektral aufgelöste Photostrom einer Solarzelle gemessen. Diese IPCE-Messung (incident photon to current efficiency) stellt ein elementares Hilfsmittel zur Charakterisierung und Optimierung organischer Solarzelle dar. Man kann dadurch die spektrale Empfindlichkeit beurteilen und die externe Quantenausbeute (EQE) bestimmen, die das Verhältnis der Zahl extrahierter Elektron-Loch-Paare zur Anzahl eingestrahler Photonen angibt.

5.1.3. Charakterisierung und Optimierung der Solarzellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, um das Konzept des Solarzellenbaus aus Blockcopolymeren zu überprüfen, über 30 unterschiedliche Zellen gebaut. Da die Produktion der Zellen sehr aufwendig ist, wurden nur die in Abbildung 80 gezeigten Polymere verwendet. Als Lösungsmittel diente ausschließlich Chlorbenzol. Leider musste auf eine Optimierung des Lösungsmittels, da es am aufwendigsten und materialintensivsten ist, aus Zeitgründen verzichtet werden.

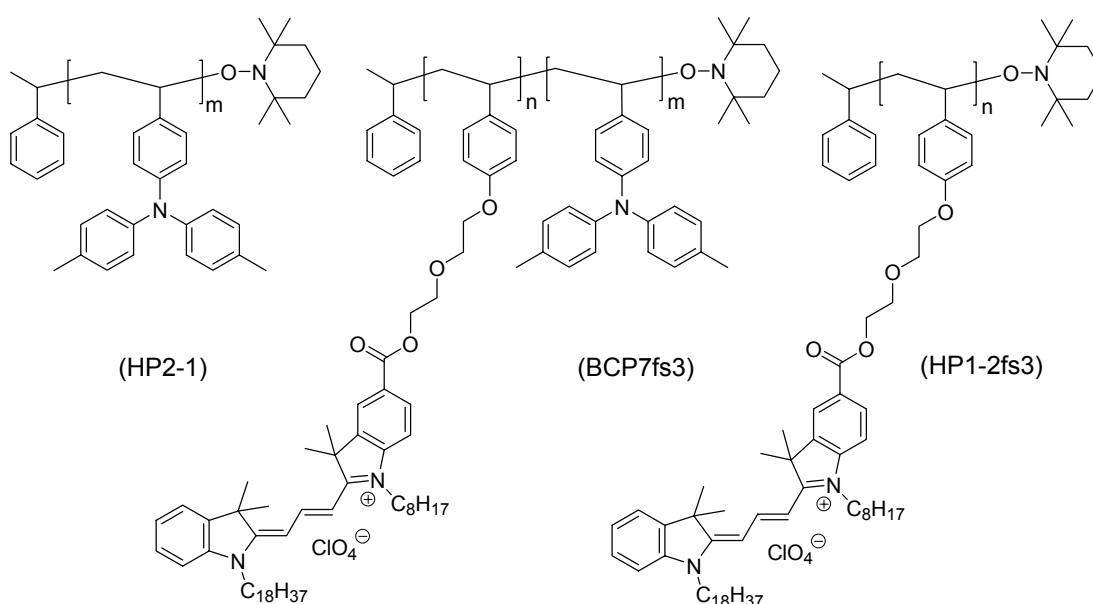
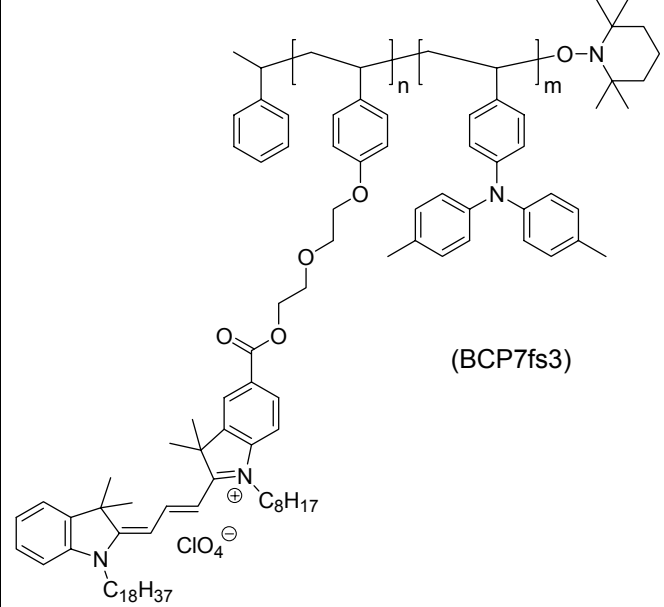


Abbildung 80: Für den Solarzellenbau verwendete Polymere (HP2-1) aus Tabelle 2 (S. 51) und (HP1-2fs3), (BCP7fs3) aus Tabelle 7 (S. 64).

In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Schichtdicke der Blockcopolymerschicht untersucht. Zu diesem Zweck sind drei Solarzellen mit den Schichtdicken 20 nm, 65 nm und 120 nm produziert worden (Tabelle 10).

Tabelle 10: Zellen zur Schichtdickenbestimmung von Polymer (BCP7fs3).

Zellennummer	c [mg*ml ⁻¹]	Schichtdicke [nm]
7	25,0	65
8	47,0	120
10	11,0	20



(BCP7fs3)

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird pro Zelle nur eine Messkurve abgebildet. Trotz der sehr geringen IPCE von unter 0,10 % können die relativen Beiträge zum Photostrom gut erkannt werden. Bei der dünnsten Zelle 10 ist keine IPCE erkennbar. D.h. es bilden sich trotz adäquater Kontaktierung keine geeigneten Phasen aus. Erst bei Zelle 8 und Zelle 7 ist eine IPCE-Kurve messbar. Vergleicht man nun das Absorptionsspektrum des reinen Farbstoffs in Abbildung 44 (S. 46) mit der IPCE-Kurve in Abbildung 81, so fällt die Ähnlichkeit bezüglich der Form und eine identische Lage des Absorptionsmaximums auf. Daraus folgt, dass der relative Beitrag zum Photostrom vom Farbstoff stammt. Die Zellen 7 und 8 haben ähnliche IPCE-Maxima, sie unterscheiden sich aber stark in ihrer Form. Besonders in den Bereichen zwischen 350 – 450 nm und 650 – 800 nm hat der Graph der Zelle 8 einige kleine Spitzen, was darauf schließen lässt, dass auch andere

ungewollte Reaktionen stattfinden. Anhand dieser Messreihe kann geschlossen werden, dass die optimale Schichtdicke nicht unter 20 nm, aber auch nicht über 120 nm liegen kann. Diese Erkenntnis deckt sich im Großen und Ganzen mit der optimalen Schichtdicke für BHJ-Blends, die in der Größenordnung von 100 nm liegt.

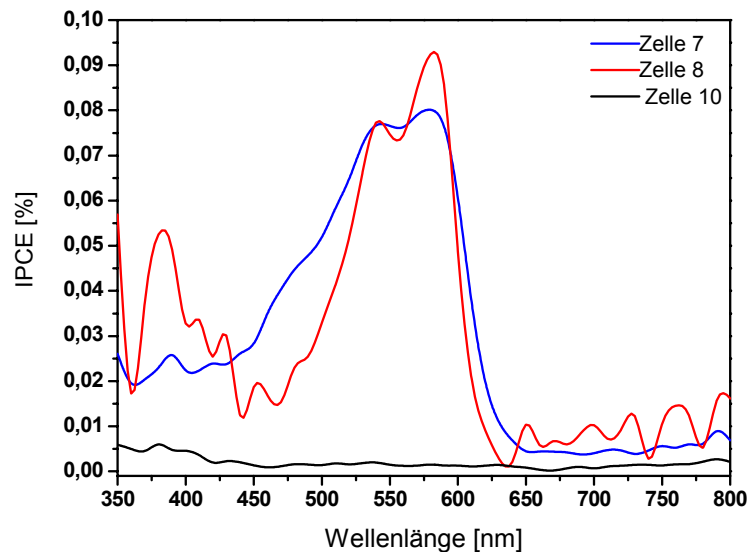


Abbildung 81: IPCE des Polymers (BCP7fs3) aus Abbildung 80 (S. 96) in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Nachdem der Einfluss der Schichtdicke untersucht worden ist, sind einige Versuche zum Tempern einzelner Zellen gemacht worden. In dieser Messreihe wurden die Zellen vor und nach dem Tempern vermessen. Die Zellen wurden unter Sauerstoffausschluss für 45 Minuten oberhalb der Glasstemperatur bei 140 °C getempert. Es ist literaturbekannt, dass sowohl das Erhitzen unterhalb als auch oberhalb der Glasstemperatur einen starken Einfluss auf die Morphologie der organischen Solarzellen hat. Nicht nur die Tatsache, dass die dünnen Filme getempert werden, sondern auch der Zeitpunkt des Temperns kann einen großen Einfluss auf die Morphologie haben. Ein bekanntes Beispiel sind MDMO-PPV/PCBM Filme, die sowohl im freistehenden Film als auch auf einer Oberfläche (single-side confinement) längliche PCBM Einkristalle ausbilden. Tempert man aber einen dünnen Film, der eine Deckschicht hat, wie es bei den Solarzellen (Aluminium-Elektrode) der Fall ist, treten double-side bzw. sandwich-like confinement Effekte auf,

98

die zur Folge haben, dass die Phasenseparation und das Wachsen der PCBM Einkristalle wesentlich langsamer ist.⁵⁶ Dies kann zwar eine verbesserte Langzeitstabilität der Phasen bewirken, birgt aber auch Gefahren wie eine Beschädigung der Grenzfläche zwischen aktiver Schicht und Metallelektrode durch Dewetting oder Relaxation der Polymerketten. Im Fall von MDMO-PVV/PCBM kann sich also die Effizienz je nach Zeitpunkt des Temperns im Produktionsprozess der Solarzelle verbessern, aber auch stark verschlechtern. Auf der anderen Seite gibt es aber auch Systeme wie P3HT/PCBM, bei denen sich die Effizienz unabhängig vom Zeitpunkt des Temperns immer verbessert. Es konnte gezeigt werden, dass sich durch Tempern P3HT-Nanodrähte im homogenen PCBM Film ausbilden und ein stabiles interpenetrierendes Netzwerk entsteht.⁵⁷

Bei den im Rahmen dieser Doktorarbeit hergestellten Zellen kam es immer zu einer Verbesserung der Zelle, d.h. im Speziellen hat sich die IPCE um mehr als einen Faktor zwei verbessert (Abbildung 82).

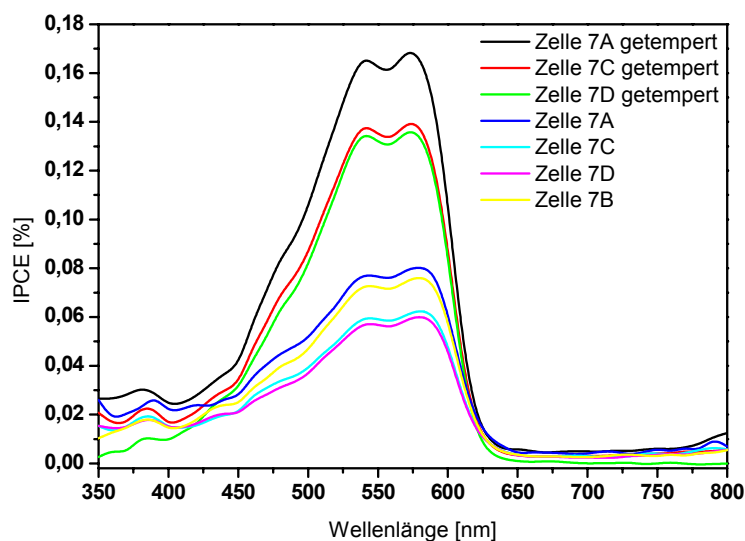


Abbildung 82: Optimierung der Solarzelle des Polymers (BCP7fs3) aus Abbildung 80 (S. 96) durch Tempern für 45 Minuten bei 140 °C.

Zusätzlich zu einer drastischen Verbesserung der IPCE war nach dem Tempern erstmals eine wirkliche Strom-Spannungs-Kurve messbar. Im Fall der ungetemperten Zellen gingen die Messkurven (Zelle 7a, Abbildung 83) direkt oder nahezu direkt durch den Nullpunkt. Bei den getemperten Proben

ist zwar die Leerlaufspannung V_{OC} von 0,22 V akzeptabel, aber der Kurzschlussstrom I_{SC} mit $0,006 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ extrem klein. Die Effizienz liegt bei 0,0006 %, was nicht wirklich verwunderlich ist, da es sich um ein nicht optimiertes System handelt. Meist wird durch Optimierung eine Verbesserung der Effizienz um mehrere Zehnerpotenzen erreicht.

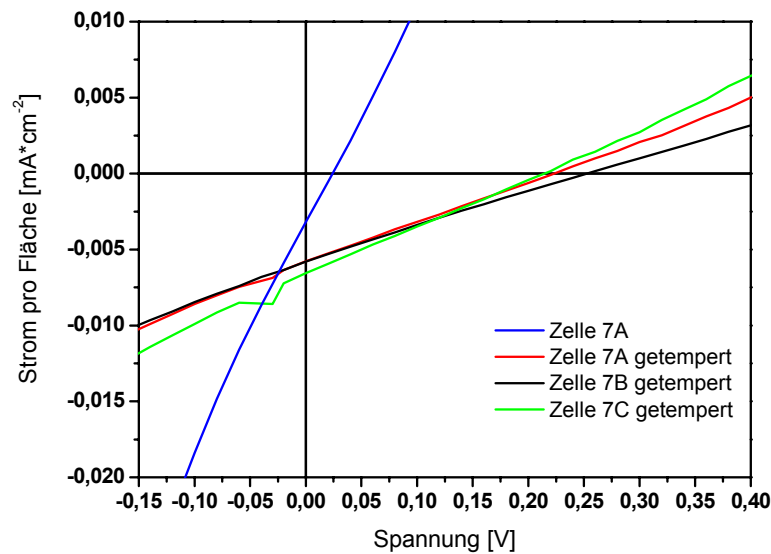


Abbildung 83: Strom-Spannungskurve vor und nach dem Tempern des Polymers (BCP7fs3) aus Abbildung 80 (S. 96).

Bei den hier vermessen Zellen konnten auch Umorientierungen durch sandwich-like confinement beobachtet werden. Dies gelang durch AFM-Messungen einer nur 14 nm dicken auf den Polymerfilm aufgedampften Aluminiumschicht. Bei direkten AFM-Messungen der Polymerfilme konnte dieses Phänomen nicht beobachtet werden.

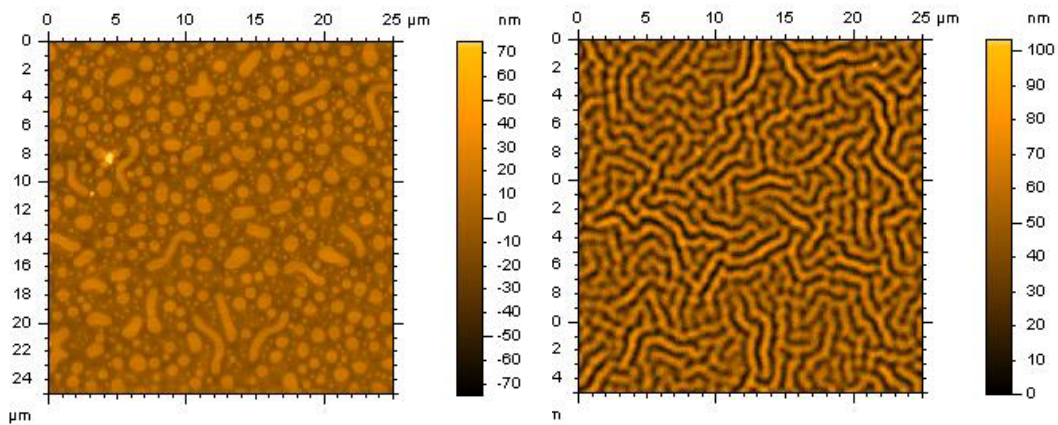


Abbildung 84: AFM-Messung eines links: Homopolymer Blend aus (HP2-1) und (HP1-2fs3) bzw. rechts: Film des Blockcopolymer (BCP7fs3) mit 14 nm Aluminium bedampft (Polymere siehe Abbildung 80, S. 96).

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Blockcopolymeren für den Solarzellenbau geeignet sind, stellt sich die berechtigte Frage, ob das Funktionieren der Zelle nur auf das Vorhandensein von Lochleiter und Farbstoff/Elektronenleiter oder aber auch auf die Phasenseparation von Blockcopolymeren zurückzuführen ist. Der Frage nachgehend wurden drei verschiedene Zellen mit unterschiedlichen Homopolymerkonzentrationen hergestellt. Hierzu wurden die Polymere in Chlorbenzol gelöst und für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die daraus resultierenden Solarzellen (Tabelle 11) haben alle eine Filmdicke, die in der gleichen Größenordnung wie die aus dem Blockcopolymer hergestellte Zelle 7 liegt. Trotz des Baus einiger Testzellen konnte weder bei der IPCE- noch bei der Strom-Spannungs-Messung etwas detektiert werden. Auch bei dem letzten Versuch, eine Solarzelle aus Triphenylamin-Homopolymer und reinem Farbstoff herzustellen, konnte keine Aktivität gemessen werden.

Tabelle 11: Blends der Homopolymere (HP1-2fs3) und (HP2-1) aus Abbildung 80 (S. 96).

Zellenr.	c(HP1-2fs3) [mg*ml ⁻¹]	c(HP2-1) [mg*ml ⁻¹]	Schichtdicke [nm]
11	20,1	5,1	70
12	5,3	20,3	80
13	14,2	12,7	63

Nachdem erfolgreich gezeigt werden konnte, dass nur die Blockcopolymere im Nanometerbereich ausreichend gut phasenseparieren und für eine Solarzelle geeignet sind, wurde versucht die Ursache für die schlechte Effizienz aufzuklären. Eine denkbare Ursache ist die Tatsache, dass es sich bei den verwendeten Cyaninfarbstoffen um polare Moleküle handelt, die sich vermehrt an der polaren PEDOT:PSS-Grenzfläche anlagern. Diese Präferenz zur PEDOT:PSS-Grenzfläche führt zwangsläufig zu einer Verringerung der Effizienz. Betrachtet man das Energiediagramm (Abbildung 85), dann ist es sogar zwingend notwendig, dass sich der Cyaninfarbstoffanteil vermehrt an der Grenzfläche zum Aluminium anlagert.

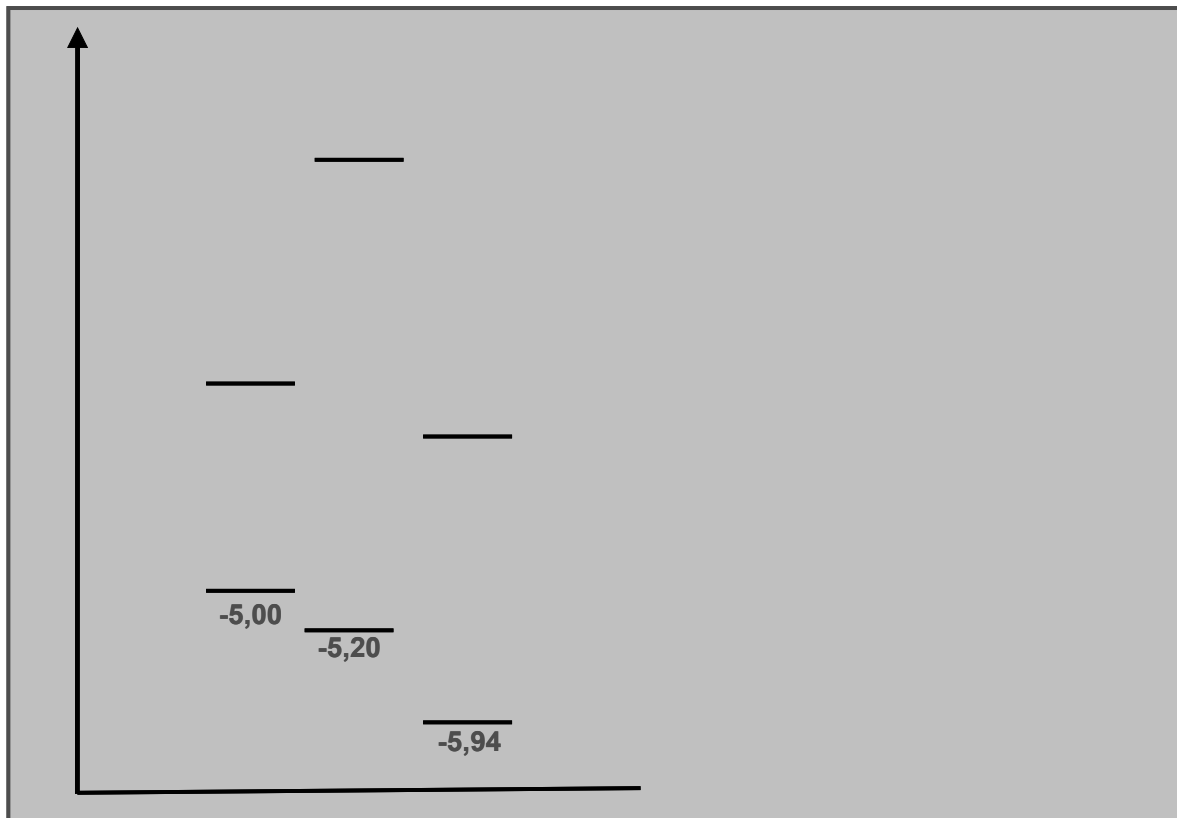


Abbildung 85: Energiediagramm der Solarzelle des Blockcopolymers.

In dem hier zur Verfügung stehenden Rahmen, wurden zwei Lösungsansätze dieses Problems versucht. Ein Lösungsansatz bestand darin, das non-conducting PEDOT anstelle des conducting PEDOTs zu benutzen, da bekannt ist, dass es wesentlich unpolarer ist. Nachteil ist natürlich eine geringere Leitfähigkeit. Resultat dieses Optimierungsversuchs war eine wesentlich schlechtere Filmqualität und keine messbare Aktivität im IPCE. Der letzte Optimierungsversuch bestand darin, einen dünnen Triphenylamin-Homopolymerfilm auf dem PEDOT:PSS aufzutragen und im Anschluss daran einen weiteren Blockcopolymerfilm aufzubringen. Trotz einiger Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen war es nicht möglich, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, welches das Blockcopolymer löst, aber des Triphenylamin-Polymer nicht. Letztendlich konnte zwar gezeigt werden, dass das Konzept prinzipiell funktioniert, aber noch stark verbesserungswürdig ist.

5.2. Aufbau von Multischichten

Unabhängig von den Arbeiten zu Blockcopolymeren sind polymere Cyanine als nanometerdicker Film auf Oberflächen abgeschieden worden. Das Prinzip des Aufbaus von bis zu 5 nm dicken Multischichten beruht darauf, dass sich negative und positive Ladungen anziehen. D.h. ein entsprechender hydrophilisierter Glasträger lässt sich durch Eintauchen in eine aus mehrfach anionisch geladen Polymeren bestehenden Lösung beschichten. Durch erneutes Eintauchen in eine kationische Polymerlösung kann eine weitere Schicht aufgetragen werden. Dieses Verfahren wurde in den neunziger Jahren von G. Decher^{58,59} entwickelt und stellt einen schnellen und einfachen Aufbau von Multischichten dar.

Zwischen dem Eintauchen in die Polymertauchbäder wird das Substrat durch das Eintauchen in reines Lösungsmittel gewaschen. Mittels dieses Verfahrens können multiple Schichten aufgebaut werden, deren Gesamtdicke im nm-Bereich kontrolliert werden kann.

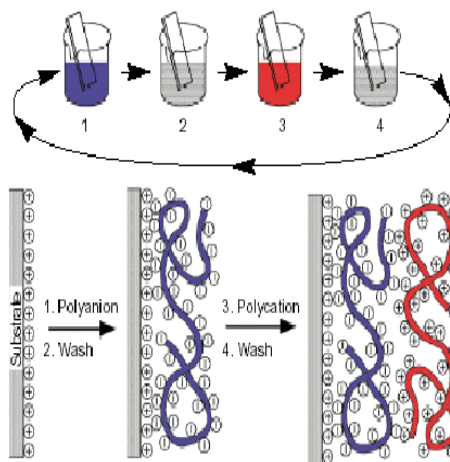


Abbildung 86: Konzept des Aufbaus von Multischichten.

Bei dem Aufbau von Multischichten wurden im Rahmen dieser Arbeit die in Abbildung 87 gezeigten Polymere verwendet. Zu diesem Zweck wurde das Polymer (KC11) in einem THF-Wasser-Gemisch und das Polymer (PolyCy1) in 2,2,2-Trifluorethanol gelöst.

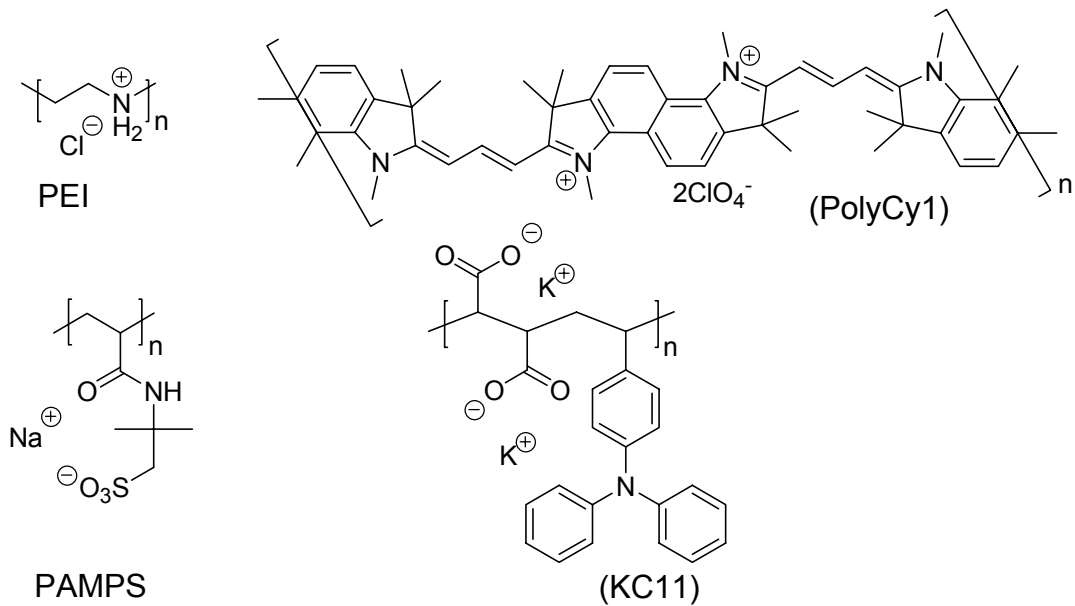


Abbildung 87: Verwendete Polymere für den Multischichtenaufbau.

Es ist unbedingt notwendig vor dem eigentlichen Multischichtaufbau die Ladungsdichte auf dem Substrat zu erhöhen. Zu diesem Zweck werden zwei Basisschichten bestehend aus jeweils einer Schicht PEI und einer Schicht PAMPS aufgetragen. Erste Tests zum Multischichtaufbau nach dem in Abbildung 86 (S. 104) beschriebenen Verfahren mit (PolyCy1) als Polykation und PAMPS als Polyanion waren, wie in Abbildung 88 (S. 106) deutlich zu sehen ist, sehr erfolgreich. Trägt man das Absorptionsmaximum bei 710 nm gegen die Anzahl der Schichten auf, wird der nahezu lineare Schichtdickenzuwachs deutlich.

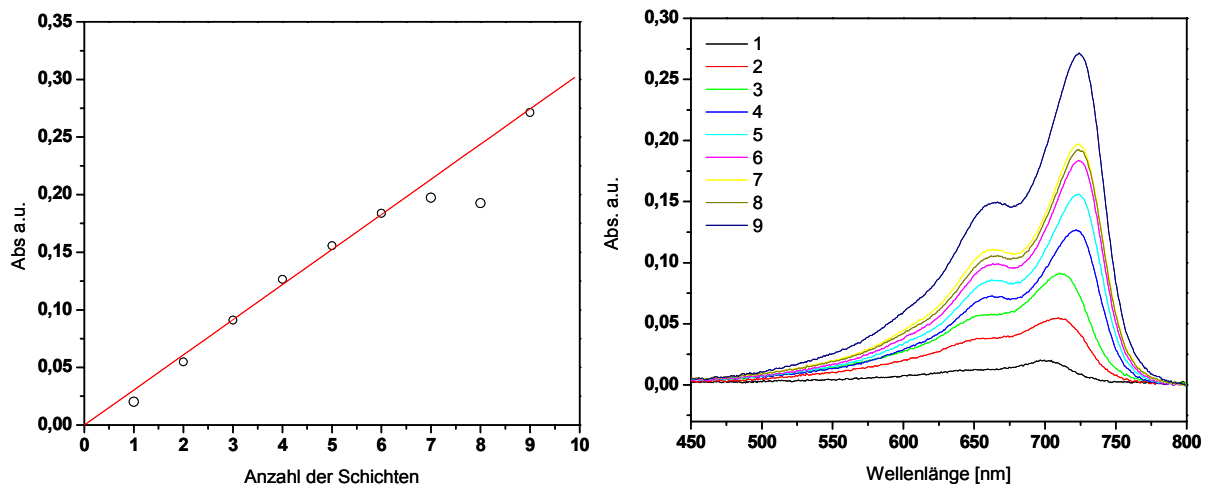


Abbildung 88: Multischichtaufbau von (PolyCy1) und PAMPS.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass prinzipiell ein regelmäßiger Multischichtaufbau mit (PolyCy1) möglich ist, wurden Multischichten aus (PolyCy1) und (KC11) hergestellt. Auch hier besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der aufgetragenen Schichten und der Absorption (Abbildung 89). In diesem Fall kann sowohl der Schichtdickenzuwachs von (KC11) mit einem Absorptionsmaximum bei 303 nm als auch der Schichtdickenzuwachs von (PolyCy1) mit einem Absorptionsmaximum bei 710 nm beobachtet werden. Da das Polymer (PolyCy1) sowohl ein Farbstoff als auch ein Elektronenleiter ist und das Polymer (KC11) lochleitende Eigenschaften besitzt, wurde der Versuch unternommen, auf diesem Weg eine Solarzelle aufzubauen. Trotz des erfolgreichen Aufbaus von Multischichten auf ITO, konnte keine Effizienz gemessen werden. Eine mögliche Ursache hierfür ist die zu geringe Schichtdicke, die zum einen eine gute Kontaktierung von ausschließlich der oberen Schicht verhindert und zum anderen bewirkt, dass schlicht nicht genügend Material auf der Zelle vorhanden ist.

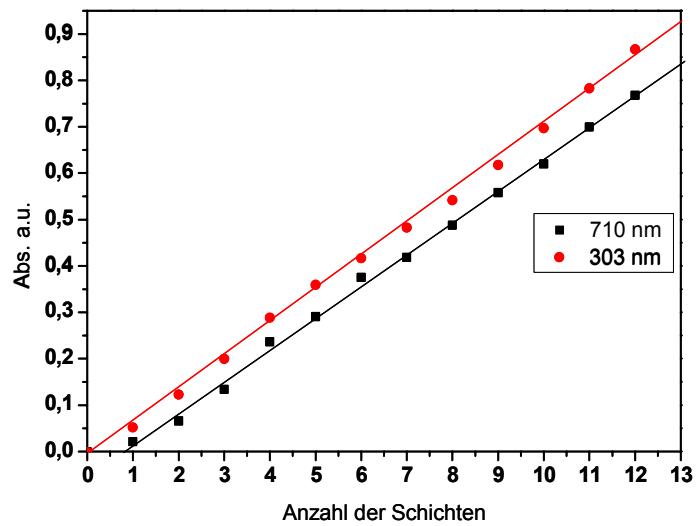
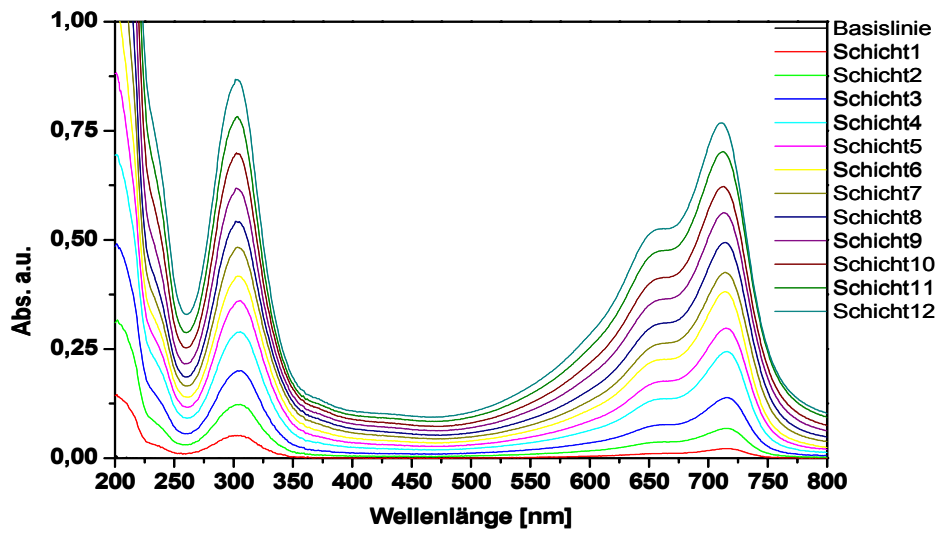


Abbildung 89: Multischichten aus (PolyCy1) und (KC11).

6. Zusammenfassung

Es ist gelungen, neue funktionale Blockcopolymere herzustellen und diese bei dem Bau von neuen polymerbasierten Solarzellen einzusetzen. Um diesem Ziel gerecht zu werden, war es notwendig, sowohl Monomere als auch neuartige monofunktionale Farbstoffe herzustellen.

Es wurde zum einen ein styrolartiges Monomer mit Triphenylaminfunktionalität, welches sehr gute lochleitende Eigenschaften besitzt, und zum anderen eines mit latenter Funktionalität synthetisiert. Zu seiner Funktionalisierung wurden neue monofunktionale Cyaninfarbstoffe entwickelt, die im Fall des Sq1 hervorragende photovoltaische Eigenschaften besitzen.

Aus den Monomeren wurden zunächst Homopolymere mit der NMP-Methode unter der Verwendung des Unimers hergestellt. Im nächsten Schritt sind diese teilweise als Makroinitiatoren zum Aufbau von Diblockcopolymeren verwendet worden. Es gelang ferner, sowohl die funktionalen Homopolymere als auch die Blockcopolymere mittels einer polymeranalogen Hydrazinolyse quantitativ zu entschützen.

Nach dem Entschützen ist es gelungen, den funktionalen Block mittels polymeranaloger DCC-Veresterung in teilweise hohen Ausbeuten mit Farbstoffen zu funktionalisieren.

Im Zuge der Charakterisierung war es möglich, im Bereich der Polymeranalyse die Glastemperaturen, die Molekulargewichte und die Polydispersitäten zu bestimmen. Des Weiteren galt es, im Rahmen der polymeranalogen Umsetzungen, Möglichkeiten zur gezielten Bestimmung der angebondenen Farbstoffmenge zu entwickeln. Bezüglich der Materialeigenschaften gelang es, die HOMOs und die LUMOs der funktionalen Block- und Homopolymere zu bestimmen. Mittels TEM war es auch erstmals möglich, die Phasenseparation der beiden Blöcke deutlich zu machen. Hierzu wurden durch Mikrotomschnitte Proben mit einheitlichen Schichtdicken hergestellt, angefärbt und vermessen.

Um die Funktion des neuartigen Konzepts zu testen, wurden einige Modellsolarzellen gebaut und vermessen. Es konnte gezeigt werden, dass das Konzept prinzipiell funktioniert.

Im letzten Teil der Arbeit wurden Polymermultischichten aufgebaut, um diese auch für den Bau einer Solarzelle zu verwenden. Es konnte gezeigt werden, dass der Aufbau möglich ist. Schichten in ausreichender Dicke für den Bau von Solarzellen konnten aber noch nicht hergestellt werden.

7. Experimenteller Teil

7.1. Verwendete Geräte

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Autolab P30 Potentiostat aufgenommen. Die Steuerung erfolgte über einen handelsüblichen PC. Ein Drei-Elektroden-Aufbau in einer nicht geteilten Zelle wurde hierfür verwendet. Als Gegenelektrode wurde bei in Lösung vermessenen Proben ein Platindraht und bei als dünne Film vermessenen Proben ein Platinnetz verwendet. Die verwendete Gegenelektrode war eine „glassy carbon“-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm bei Messungen in Lösung und 28 mm bei dünnen Filmen. Die dünnen Filme wurden durch Auftropfen der gelösten Substanz auf die 28 mm „glassy carbon“-Elektrode und anschließendem Trocknen für 1 h bei 40 °C im Vakuum erzeugt. Die Referenzelektrode war eine Ag/AgCl (LiCl/EtOH) Elektrode der Firma Metrohm (6.0724.140). Die Messungen wurden entweder in Acetonitril oder in Dichlormethan durchgeführt. Das verwendete Leitsalz war Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (TBABF₄). Kalibrierung erfolgte mit Ferrocen als Standard. Alle Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Polymere wurden auf ihr thermisches Verhalten mit einem DSC 7 Differentialkalorimeters von Perkin Elmer vermessen. Die Heizraten werden bei den jeweiligen Polymeren angegeben.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Das Molekulargewicht der Polymere wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt. Folgende Bauteile kamen zum Einsatz:

Pumpe: Jasco PU-980; Brechungsindexdetektor: Jasco RI-930; Ultraviolett-detektor: Jasco UV-970; Lichtstreuendetektor: TriStar Mini Dawn; Säulenmaterial: Firma Mz-Gel mit einer Porengröße zwischen 10^2 nm- 10^4 nm; Mobile Phase: Tetrahydrofuran; Injizierte Polymerkonzentration: 2mg/ml; Auswertesoftware: ASTRA.

IR Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie wurde mittels einer ATR-Einheit durchgeführt. Es wurde ein FT-IR Spektrometer Vector 22 der Firma Bruker verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software Opus 3.1.

Kernresonanzspektroskopie(NMR)

^1H - und ^{13}H -NMR-Spektren wurden mit einem 300 MHz oder 400 MHz FT-Spektrometer der Firma Bruker gemessen. Die Spektren wurden mit der Software ACDLabs 6.0-9.0 1D NMR Manager ausgewertet.

Massenspektroskopie (MS)

Die Massenspektren wurden mit einem Feld-Desorption-Massenspektrometer (FD-MS) MAT 95 der Firma Finigan aufgenommen.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit der Schmelzpunktapparatur IA 9100 der Firma Elektrothermal Engineering gemessen.

UV-Spektroskopie

Für die UV-Spektroskopie wurde sowohl ein UV-2101PC Spektrometer der Firma Shimadzu als auch ein 50 Scan Spektrometer der Firma Cary verwendet.

Surface Profiler

Zur Schichtdickenbestimmung wurde der XP-1 Surface Profiler der Firma Ambios Technology verwendet.

Strom-Spannungs- und IPCE-Messung

Für die Messung der Strom-Spannungs-Kurven und der IPCE-Kurven wurden sowohl Lichtquelle, Filter und Monochromator der Firma Oriel Instruments verwendet. Der übrige Aufbau entspricht den gängigen Standards.

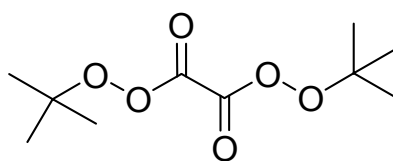
7.2. Chemikalien

Die in der Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Acros, Aldrich, Fluka, Organica und FEW bezogen. Falls nicht anders beschrieben, wurden sämtliche Chemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die chromatographischen Trennungen wurden mit Silica-Gel der Firma Baker durchgeführt. Die dünnschichtchromatographischen Analysen wurden auf mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ der Firma Merck durchgeführt. Alle für die Polymerisation verwendeten Lösungsmittel wie Diethylenglycoldiethylether (Diglyme) oder THF wurden durch Rückfluss über Kaliumhydroxid bzw. Natrium/Kalium und anschließender Destillation von Peroxiden bzw. Stabilisatoren befreit.

7.3. Synthese des Initiators und der Monomere

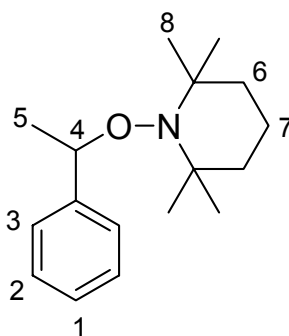
7.3.1. Synthese von Di-*tert*-butyl-di-peroxyoxalat (12)

In einem Rundkolben werden unter Stickstoff 4 g Pyridin (50 mmol) und 9,1 ml einer 5,5 M *tert*-Butyl-hydroperoxid (50 mmol) in Decan Lösung und 50 ml *n*-Heptan unter Argon vorgelegt. 3,2 g (25 mmol) Oxalychlorid in 25 ml *n*-Heptan werden unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung langsam zugetropft. Die Temperatur wird zwischen -8 °C und 0 °C gehalten. Danach lässt man den Reaktionskolben auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert das entstandene Pyridinhydrochlorid ab. Anschließend wäscht man noch mit *n*-Heptan. Nach dem Abkühlen des Filtrats in einem Aceton-Trockeneis-Bad bilden sich farblose Kristalle, die abgesaugt und in wenig Ethanol umkristallisiert werden. Aufgrund der schlagartigen Zersetzungsgefahr der Peroxidkristalle muss sehr behutsam gearbeitet werden. Die Kristalle dürfen niemals vollständig getrocknet werden. Das Produkt wurde ohne weitere Charakterisierung für die Folgereaktion eingesetzt.



7.3.2. Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl)-piperidin (15)

2,00 g (8,6 mmol) Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat (12) und 1,28 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxyl (8,3 mmol) in 40 ml Ethylbenzol werden in einem 100 ml Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre bei 35 °C gerührt. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn die rote Farbe des TEMPO-Radikals verschwunden ist. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur im Vakuum eingedunstet. Die Reinigung erfolgte Säulenchromatographisch über Silica-Gel mit Hexan:Essigester (10:1) als Eluens. Das erhaltene farblose Öl wird in Ethanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden bei -20 °C aufbewahrt.



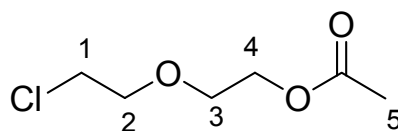
Ausbeute: 0,7 g (2,7 mmol); 63 % d. Th.

R_f (Hexan:Essigester 10:1): 0,9

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.31-7.22 (m, 5H, H_{1,2,3}); 4.76 (q, 1H, J_{4,5} = 6.34 Hz, H₄); 1.46 (d, 3H, J_{5,4} = 6.34 Hz, H₅); 1.40 – 0.64 (18H, H₆₋₈).

7.3.3. Synthese von Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester (17)

Unter Feuchtigkeitsausschluss werden 100 g (0,80 mol) 2-(2-Chlorethoxy)-ethanol und 82 g (0,80 mol) Essigsäureanhydrid in einem 2-Halskolen mit Rückflusskühler vorgelegt. Nach der Zugabe von 10 Tropfen konz. H_2SO_4 setzt eine stark exotherme Reaktion ein. Nach 2h unter Rückfluss bei 100 °C Ölbadtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 100 g Eis gequenscht. Nach dreimaligem Extrahieren mit Ethylacetat, wird die organische Phase mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und abschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocken über Magnesiumsulfat und anschließender Filtration wird die Lösung destilliert. Die Produktfraktion wird bei 42 °C Innentemperatur und $5,4 \cdot 10^{-2}$ mbar destilliert.

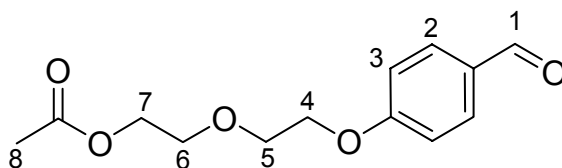


Ausbeute: 98,60 g (0,59 mol); 74 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.19 (t, 2H, $J_{4,3} = 19.80$ Hz, H_4); 3.74-3.56 (m, 6H, H_{1-3}); 2.04 (s, 3H, H_5).

7.3.4. Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-formylphenoxy)-ethoxy)-ethylester (9)

40,83 g (245 mmol) Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester (7), 29,41 g (241 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd, 66,53 g (481 mmol) Kaliumcarbonat (gemahlen und getrocknet) und 125 ml DMF (p.a.) werden in einer Stickstoffatmosphäre für 100 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgenutscht und mit Ethylacetat gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wenig Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt, ein braunes Öl (54,41 g) wird säulenchromatographisch getrennt mit Petrolether:Ethylacetat (2:1) als Eluens.



Ausbeute: 41,43 g (0,157 mol); gelblicher Feststoff; 65 % d. Th.

R_f (Petrolether:Essigester 2:1): 0,25

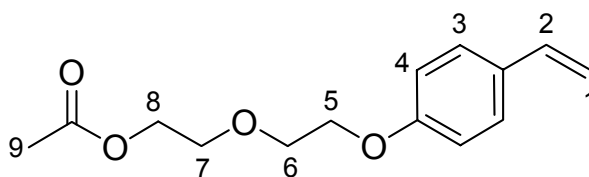
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.86 (s, 1H, H₁); 7.80 (d, 2H, J_{2,3} = 8.8 Hz, H₂); 7.00 (s, 2H, J_{3,2} = 8.8 Hz, H₃), 4.28 - 4.18 (m, 4H, H_{4,7}); 3.86 (t, 2H, J_{5,4} = 5.1 Hz, H₅); 3.79 (t, 2H, J_{6,7} = 4.7 Hz, H₆); 2.04 (s, H₈).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.37; 170.96; 163.73; 131.91; 130.10; 114.84; 69.83; 67.69; 63.38; 20.88.

FD-MS: m/z = 252,6

7.3.5. Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (M1)

Unter Stickstoff werden 84,05 g (0,235 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 250 ml THF (über K absolutiert) gelöst und eine Suspension aus 27,22 g (0,243 mol) Kalium-*tert*-butylat in 250 ml THF (über K absolutiert) binnen 30 Minuten unter Eiskühlung langsam zugetropft. Anschließend wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 41,43 g (0,157 mol) (9) in 200 ml THF werden langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Niederschlag in Ethylacetat gelöst und auf Silica gezogen. Säulenchromatographisch getrennt mit Hexan:Ethylacetat (2:1) als Eluens verwendet.



Ausbeute: 16,02 g (64 mmol) gelblicher Feststoff 41 % d. Th.

R_f (Hexan:Essigester 2:1): 0,5

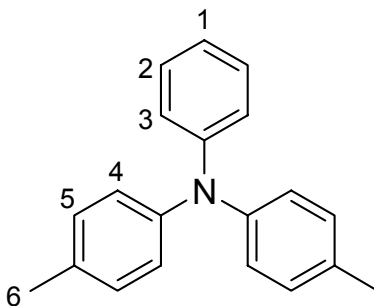
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.31 (d, 2H, $J_{3,4} = 8.87$ Hz, H_3); 6.86 (d, 2H, $J_{4,3} = 8.87$ Hz, H_4); 6.72 (dd, 1H; $J_{2,1a} = 18.14$ Hz; $J_{2,1b} = 11.08$ Hz, H_2); 5.62 (d, 1H, $J_{1a,2} = 18.14$ Hz, H_{1a}), 5.10 (d, $J_{1b,2} = 11.08$ Hz, H_{1b}); 4.23 (t, 2H, $J_{8,7} = 4.43$ Hz, H_8); 4.11 (t, 2H, $J_{5,6} = 4.48$ Hz, H_5); 3.84 (t, 2H, $J_{6,5} = 4.48$ Hz, H_6); 3.75 (t, 2H, $J_{7,8} = 4.43$ Hz, H_7); 2.04 (s, 3H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.02; 158.47; 136.17; 130.67; 127.35; 114.60; 111.68; 69.64; 69.32; 67.42; 63.53; 20.91.

FD-MS: $m/z = 250,6$

7.3.6. Synthese von *N,N*-Bis(4-methylphenyl)anilin (3)

34,6 g (0,25 mol) Kaliumcarbonat (gemahlen und getrocknet), 7,95 (125 mmol) Kupfer-Pulver und 0,80 g (5 mmol) Kupfer-(I)-iodid werden in einem 1l Einhalskolben vorgelegt. Anschließend werden 27,25 g (125 mmol) *p*-Iodtoluol, 75 ml 1,2-Dichlorbenzol und 4,65 g (50 mmol) frisch destilliertes Anilin zugegeben und für 5 Tage bei 190 °C Ölbadtemperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch möglichst heiß abgenutscht. Der abgekühlte Rückstand wird mit Ethylacetat gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt im Vakuum über Nacht getrocknet. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie mit Petrolether als mobile Phase.



Ausbeute: 9,25 g (33,8 mmol); 68 % d. Th.

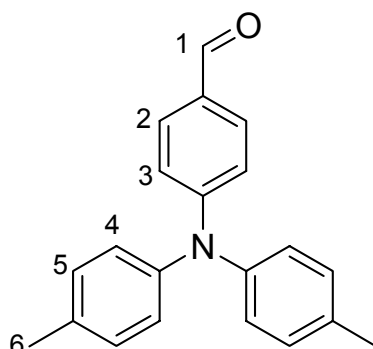
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.45 (m, 2H, H_2); 7.26 (m, 11H, $\text{H}_{1,3,4,5}$); 2.56 (s, 6H, H_6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 148.23; 145.42; 132.22; 129.76; 128.97; 124.41; 122.91; 121.66; 20.76.

FD-MS: m/z = 273,0

7.3.7. Synthese von *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-4-formylanilin (4)

24,51 g (89,5 mmol) (3) werden in 120 ml DMF größtenteils gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wird langsam 48,03 g (28 ml, 313,2 mmol) Phosphorylchlorid zugetropft. Die Temperatur sollte nicht über 15 °C steigen. Dann lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird für 1 h bei 60 °C und dann für 4,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Jetzt wird vorsichtig auf Eis unter starker Wärmeentwicklung gequentscht. Mit konz. Ammoniakwasser wird auf pH = 9 gestellt und der Niederschlag abgenutscht. Der Niederschlag wird dreimal mit Wasser aufgeschlemmt. Der Niederschlag wird in Ethylacetat gelöst und über Natriumsulfat getrocknet und etwas eingengt. Im Gefrierfach fällt das Produkt aus, wird dann eiskalt abfiltriert und mit kaltem Ethylacetat gewaschen.



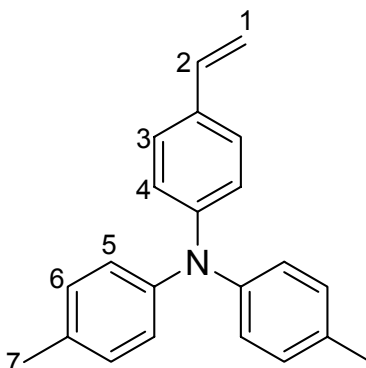
Ausbeute: 23,09 g (76,7 mmol); 86 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 9.78 (s, 1H, H_1); 7.68 (d, 2H, $J_{2,3} = 9.0$ Hz, H_2); 7.20 (d, 4H, $J_{5,4} = 8.5$ Hz, H_5); 7.09 (d, 4H, $J_{4,5} = 8.5$ Hz, H_4); 6.88 (d, 2H, $J_{3,2} = 9.0$ Hz, H_3); 2.32 (s, 6H, H_6).

FD-MS: $m/z = 301,0$

7.3.8. Synthese von *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-4-vinylanilin (M2)

30,18 g (84,4 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid werden in einer Argonatmosphäre in 50 ml THF suspendiert und auf 0 °C herabgekühlt. Dann werden 9,49 g (84,6 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml THF suspendiert und langsam zugetropft, um einen Temperaturanstieg zu vermeiden. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 30 Minuten werden 23,09 g (76,6 mmol) (4) in 50 ml THF gelöst und unter Eiskühlung binnen 30 Minuten zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgenutscht und mit Ethylacetat gewaschen. Die Lösungsmittel der vereinigten organischen Phase werden im Vakuum entfernt und der Großteil der Verunreinigungen in 50 ml Petrolether auskristallisiert. Der Niederschlag wird dreimal mit Petrolether gewaschen, eingeeengt und säulenchromatographisch mit Petrolether als Eluens gereinigt.



Ausbeute: 20,59 g (68,9 mmol); 90 % d. Th.

R_f (Petrolether): 0,25

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23 (m, 2H, H_3); 6.98 (m, 10H, $\text{H}_{4,5,6}$); 6.64 (dd, 1H, $J_{2,1a} = 10.8$ Hz, $J_{2,1b} = 17.7$ Hz, H_2); 6.60 (d, 1H, $J_{1a,2} = 10.8$ Hz, H_{1a}); 5.12 (d, $J_{1b,2} = 17.7$ Hz, H_{1b}); 2.31 (s, 6H, H_7).

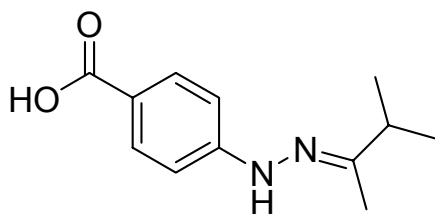
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.92; 145.17; 136.31; 132.56; 130.96; 129.85; 126.89; 124.63; 122.38; 111.57; 20.79.

FD-MS: $m/z = 299,0$

7.4. Farbstoffsynthesen

7.4.1. Synthese von 4-[N'-(1,2-Dimethyl-propyliden)-hydrazino]-benzoesäure (18)

56,00 g (368 mmol) 4-Hydrazinbenzoesäure und 100 ml (929 mmol) 3-Methyl-2-butanon werden in 500 ml Ethanol p.a. gelöst. Nach 75 Minuten Rückfluss unter Stickstoff wird sowohl das Lösungsmittel als auch das überschüssige 3-Methyl-2-butanon bei 50 °C Badtemperatur und 13 mbar entfernt. Das Produkt wurde ohne Reinigung direkt weiter eingesetzt.

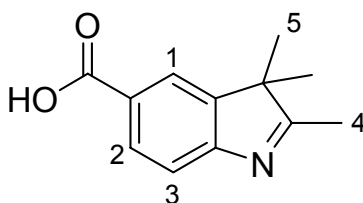


Ausbeute: 80,5 g (367 mmol); quantitativ.

Schmelzpunkt: 189,6 °C

7.4.2. Synthese von 2,3,3-Trimethyl-3*H*-indol-5-carbonsäure (19)

Eine Mischung aus 25,30 g (115 mmol) (18) und 250 ml Eisessig wird für vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Eisessig wird im Vakuum nahezu vollständig entfernt. Das Rohprodukt wird in einer Mischung aus Ethylacetat und Petrolether (3:1) umkristallisiert.



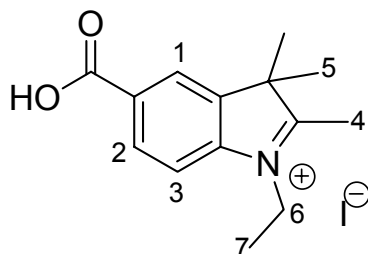
Ausbeute: 14,5 g (71,3 mmol); 62 % d. Th.

Schmelzpunkt: 141,3 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.13 (dd, 1H, $J_{2,1} = 1.47$ Hz, $J_{2,3} = 8.09$ Hz, H_2); 8.05 (d, 1H, $J_{1,2} = 1.47$ Hz, H_1); 7.66 (d, 1H, $J_{3,2} = 8.09$ Hz, H_3); 2.36 (s, 3H, H_4); 1.35 (s, 6H, H_5).

7.4.3. Synthese von 5-Carboxy-1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3H-indolinium Iodid (20a)

18,5 g (91 mmol) (19) wird in 170ml Acetonitril vorgelegt. Dann gibt man 29 ml (356 mmol) Ethyliodid unter Stickstoffatmosphäre hinzu. Das Reaktionsgemisch wird bei 90 °C Ölbadtemperatur über Nacht unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wird heiß abgenutscht und mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wird durch Auskochen in Diethylether und kaltem Abnutschen aufgereinigt.



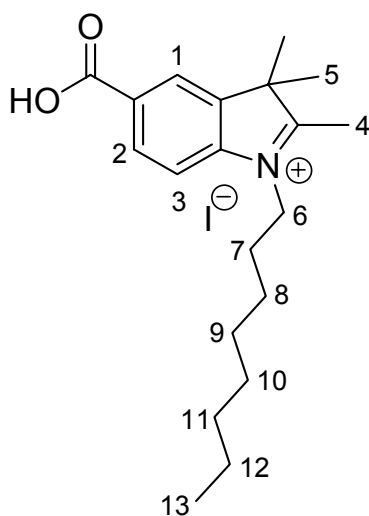
Ausbeute: 22,77 g (63,4 mmol); 70 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.38 (s, 1H, H_1); 8.17 (d, 1H, $J_{2,3} = 8.40$ Hz, H_2); 8.08 (d, 1H, $J_{3,2} = 8.40$ Hz, H_3); 4.51 (q, 2H, $J_{6,7} = 7.52$ Hz, H_6); 2.87 (s, 3H, H_4); 1.56 (s, 6H, H_5); 1.43 (t, 3H, $J_{7,6} = 7.52$ Hz, H_7).

FD-MS: $m/z = 231,2$ (abzüglich I^- und H^+)

7.4.4. Synthese von 5-Carboxy-1-octyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indolium Iodid (20b)

15,91 g (78,3 mmol) (19) und 75 g (12,0 mmol) 1-Iodoctan werden in 100 ml Acetonitril gelöst und für 11 Stunden unter Stickstoff refluxiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt dreimal mit Diethylether gewaschen.



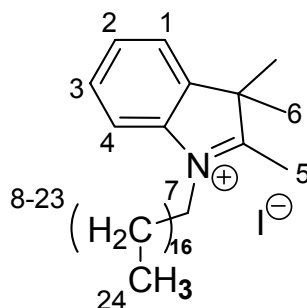
Ausbeute: 26 g (58,6 mmol); 75 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.38 (s, 1H, H_1), 8.15 (d, 1H, $J_{2,3} = 8.3$ Hz, H_2); 8.07 (d, 1H, $J_{3,2} = 8.3$ Hz, H_3); 4.45 (t, 2H, $J_{6,7} = 7.5$ Hz, H_6); 2.87 (s, 3H, H_4); 1.57 (s, 6H, H_5); 1.45 – 1.10 (m, 12H, H_{7-12}); 0.83 (t, 3H, $J_{13,12} = 5.5$ Hz, H_{13}).

FD-MS: $m/z = 315,2$ (abzüglich I^- und H^+)

7.4.5. Synthese von 2,3,3-Trimethyl-1-octadecyl-3*H*-indolium Iodid (22c)

4,14 g (26,0 mmol) 2,3,3-Trimethyl-3*H*-indol, 25,00 g (65,7 mmol) 1-Iodooctadecan werden in 30 ml *n*-Butanol für zwei Tage unter Rückfluss und Argon gerührt. Das *n*-Butanol wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt dreimal mit Diethylether gewaschen.



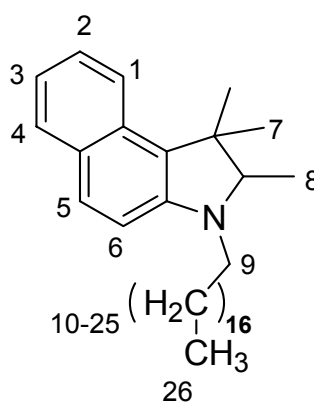
Ausbeute: 10.30 g (19,1 mmol); 73 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.56 – 7.54 (m, 3H, H_{2-4}); 7.48 (d, 1H, $J_{1,2} = 3.4$ Hz, H_1); 4.67 (t, 2H, $J_{7,8} = 7.0$ Hz, H_7); 3.10 (s, 3H, H_5); 1.64 (s, 6H, H_6); 1.57-1.12 (m, 32H, H_{8-23}); 0.85 (t, 3H, $J_{24,23} = 5.7$ Hz, H_{24}).

FD-MS: $m/z = 412,4$ (abzüglich I^-)

7.4.6. 2,3,3-Trimethyl-1-octadecyl-3*H*-benindolium Iodid (24b)

In einem Rundkolben werden 25,00 g (65,7 mmol) 1-Iod-octadecan, 6,60 g (31,5 mmol) 1,1,2-Trimethyl-1*H*-benzindol und 50 ml *n*-Butanol unter Argon für drei Tage bei 140 °C Ölbadtemperatur refluxiert. *n*-Butanol wird anschließend zu 50 % im Vakuum entfernt und das Produkt in Ethylacetat ausgefällt.

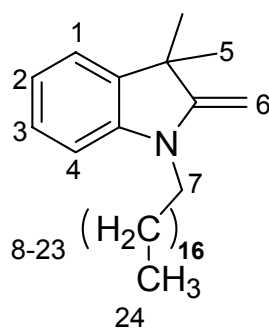


Ausbeute: 9,8 g (16,6 mmol); 53 % d. Th.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.38 (d, 1H, J_{1,2} = 8.3 Hz, H₁); 8.30 (d, 1H, J_{6,5} = 8.8 Hz, H₆); 8.22 (d, 1H, J_{4,3} = 8.3 Hz, H₄); 8.15 (d, 1H, J_{5,6} = 8.8 Hz, H₅); 7.80 (t, 1H, J_{3,2,4} = 7.1 Hz, H₃); 7.74 (t, 1H, J_{2,1,3} = 7.3 Hz, H₂); 4.57 (t, 2H, J_{9,10} = 7.6 Hz, H₉); 2.94 (s, 3H, H₈); 1.76 (s, 6H, H₇); 1.50 – 1.15 (m, 32H, H₁₀₋₂₅), 0.85 (t, 3H, H₂₆).

7.4.7. Synthese von 3,3-Dimethyl-2-methylen-1-octadecyl-2,3-dihydro-1*H*-indol (25c)

Es werden 10,30 g (22c) in 205 ml einer 1M Kaliumhydroxid-Lösung im Becherglas gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 50 °C erwärmt und solange gerührt, bis ein rotes Öl ausfällt (ca. 1,5 h). Nach dem Erkalten wird mit Chloroform extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Chloroforms kristallisiert das Produkt über Nacht in der Kälte aus.

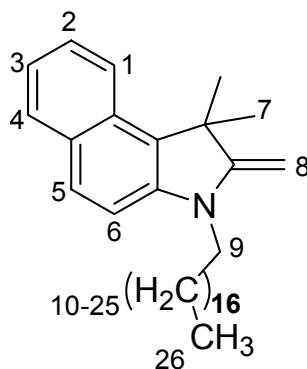


Ausbeute: 7,80 g (18,9 mmol); quantitativ.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.10 (t, 1H, J_{3,2,4} = 7.8 Hz, H₃); 7.06 (t, 1H, J_{1,2} = 7.8 Hz, H₁); 6.72 (t, 1H, J_{2,1,3} = 7.8 Hz, H₂); 6.50 (d, 1H, J_{4,3} = 7.8 Hz, H₄); 3.84 (d, 1H, H_{6a}); 3.80 (d, 1H, H_{6b}); 3.46 (t, 2H, J_{7,8} = 7.0 Hz; H₇); 1.29 – 1.22 (m, 32H, H₈₋₂₃); 0.86 (t, 3H, J_{24,23} = 7.0 Hz, H₂₄).

7.4.8. Synthese von 1,1-Dimethyl-2-methylen-3-octadecyl-2,3-dihydro-1H-benzindol (26b)

502 mg (0,851 mmol) 1,1,2-Trimethyl-3-octadecyl-1H-benzindoliumiodid (24b) und 10ml einer 1M Kaliumhydroxid-Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur und dann für 1,5 Stunden bei 50 °C gerührt. Ein dickflüssiges gelbes Öl entsteht, welches mit Diethylether extrahiert wird. Die organische Phase wird mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt.

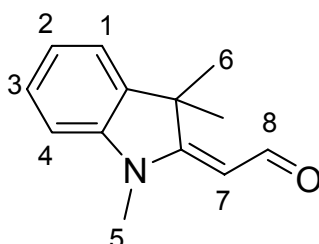


Ausbeute: 300 mg (0,650 mmol); 76 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.92 (d, 1H, $J_{4,3} = 7.9$ Hz, H_4); 7.72 (d, 1H, $J_{1,2} = 7.7$ Hz, H_1); 7.66 (d, 1H, $J_{5,6} = 8.7$ Hz, H_5), 7.35 (t, 1H, $J_{2,1,3} = 7.6$ Hz, H_2); 7.14 (t, 1H, $J_{3,2,4} = 7.5$ Hz, H_3); 6.95 (d, 1H, $J_{6,5} = 8.7$ Hz, H_6); 3.91 (s, 1H, H_{8a}); 3.86 (s, 1H, H_{8b}); 3.55 (t, 2H, $J_{9,10} = 7.6$ Hz, H_9); 1.62 (s, 6H, H_7); 1.41 – 1.10 (m, 32H, H_{10-25}); 0.86 (t, 3H, $J_{26,25} = 6.9$ Hz, H_{26}).

7.4.9. Synthese von (1,3,3-Trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-acetaldehyd (27a)

24 ml DMF werden in einem Rundkolben unter Argon vorgelegt und mit Eis auf 0 °C gekühlt. Binnen einer halben Stunde werden 7,5 ml (12,4 g, 80,6 mmol) Phosphorylchlorid zugetropft. Dann werden 12,9 ml (12,65 g, 73,0 mmol) 2-Methyl-1,3,3-trimethylindolin in 6 ml DMF zugespritzt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur und 1,5 Stunden bei 50 °C wird auf Eis in einem Becherglas gequentscht und mit einer gesättigten Natriumhydroxid-Lösung auf pH = 10 gestellt. Die Lösung muss anschließend für 20 Minuten sieden. Man lässt das Produkt über Nacht ausölen. In der Kälte kristallisiert das Produkt und kann kalt abgenutscht werden.

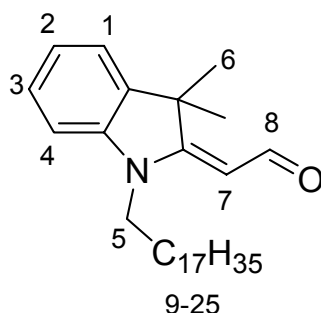


Ausbeute: 9,68 g (48,1 mmol); 66 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.98 (d, 1H, $J_{8,7} = 8.8$ Hz, H_8); 7.27 – 7.20 (m, 2H, $\text{H}_{1,3}$); 7.03 (t, 1H, $J_{2,1,3} = 7.2$ Hz, H_2); 6.83 (d, 1H, $J_{4,3} = 7.7$ Hz, H_4); 5.36 (d, 1H, $J_{7,8} = 8.8$ Hz, H_7), 3.21 (s, 3H, H_5); 1.63 (s, 6H, H_6).

7.4.10. Synthese von (3,3-Dimethyl-1-octadecyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-acetaldehyd (27c)

23 ml DMF werden bei 0 °C vorgelegt und 15,5 ml (26,0 g, 169 mmol) Phosphoroxchlorid zugetropft. Nach 30 Minuten werden 7,8 g (18,9 mmol) (25c) in 7 ml DMF zugetropft und 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1,5 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Quenschen auf Eis wird mit Natriumhydroxid-Lösung auf pH = 10 gestellt. Das über Nacht ausgeölte Produkt wird ausgefroren, abgetrennt und nochmals mit Wasser gewaschen.



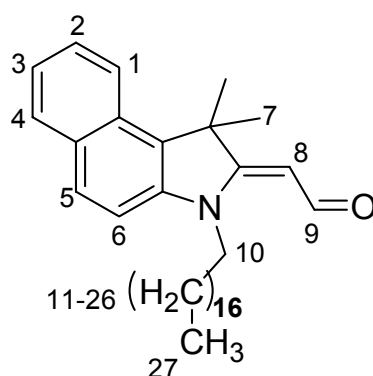
Ausbeute: 6,6 g (15,0 mmol); 80 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.98 (d, 1H, $J_{8,7} = 8.8$ Hz, H_8); 7.27 – 7.20 (m, 2H, $\text{H}_{1,3}$); 7.03 (t, 1H, $J_{2,1,3} = 7.2$ Hz, H_2); 6.83 (d, 1H, $J_{4,3} = 7.7$ Hz, H_4); 5.36 (d, 1H, $J_{7,8} = 8.8$ Hz, H_7), 3.71 (t, 2H, H_5); 1.92 (s, 6H, H_6); 1.50 – 1.90 (m, 32H, H_{9-24}) 0.81 (s, 6H, H_{25}).

FD-MS: $m/z = 439,4$

7.4.11. Synthese von (1,1-Dimethyl-3-octadecyl-1,3-dihydro-benzindol-2-yliden)-acetaldehyd (28b)

Es werden 1 ml DMF im Kolben vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und 0,7 ml (1,2 g, 7,6 mmol) Phosphoroxychlorid zugespritzt. Nun werden 350 mg (0,76 mmol) (26c) in 1 ml DMF zugespritzt. Nach 30 Minuten wird für 40 Minuten auf 50 °C erwärmt, auf 10 g Eis gequenscht und mit Natriumhydroxid-Lösung auf pH = 11 gestellt, für 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann lässt man die Lösung über Nacht in der Kälte abkühlen. Das Produkt, ein gelbes Öl, wird von der wässrigen Phase getrennt und im Vakuum getrocknet.



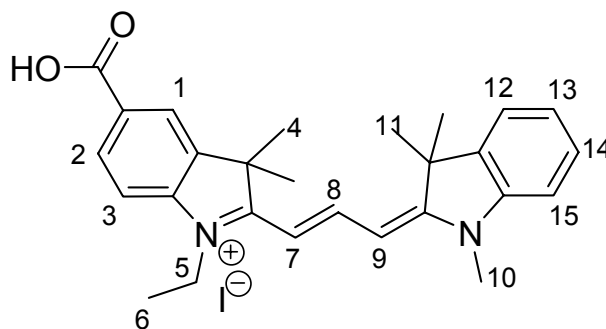
Ausbeute: 253 mg (0,52 mmol); 68 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.10 (d, 1H, $J_{9,8} = 9.0$ Hz, H_9); 8.04 (d, 1H, $J_{5,6} = 8.8$ Hz, H_5); 7.85 (d, 1H, $J_{1,2} = 8.5$ Hz, H_1); 7.82 (d, 1H, $J_{4,3} = 8.8$ Hz, H_4); 7.50 (t, 1H, $J_{4,1,3} = 7.7$ Hz, H_2); 7.34 (t, 1H, $J_{3,2,4} = 7.5$ Hz, H_3); 7.14 (d, 1H, $J_{6,5} = 8.8$ Hz, H_6); 5.43 (d, 1H, $J_{8,9} = 9.0$ Hz, H_8); 3.74 (t, 2H, $J_{10,11} = 7.7$ Hz, H_{10}); 1.95 (s, 6H, H_7); 1.50 – 1.90 (m, 32H, H_{11-26}); 0.86 t, 2H, $J_{27,26} = 7.0$ Hz, H_{27}).

FD-MS: $m/z = 489,4$

7.4.12. Synthese von (Cy5-1)

12,33 g (34,3 mmol) (20a) und 6,98 g (34,6 mmol) (27a) werden in 100 ml Essigsäureanhydrid gelöst und unter Rückfluss bei 150 °C Ölbadtemperatur über Nacht gerührt. Die warme Lösung wird abgenutscht und die Mutterlauge mit 200 g Eis gequenscht. Die Hydrolyse ist nach ca. 10 Stunden abgeschlossen. Das Produkt kristallisiert in der Kälte sehr langsam aus (1 Woche). Der Niederschlag wird abgenutscht, zweimal mit wenig Wasser gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.



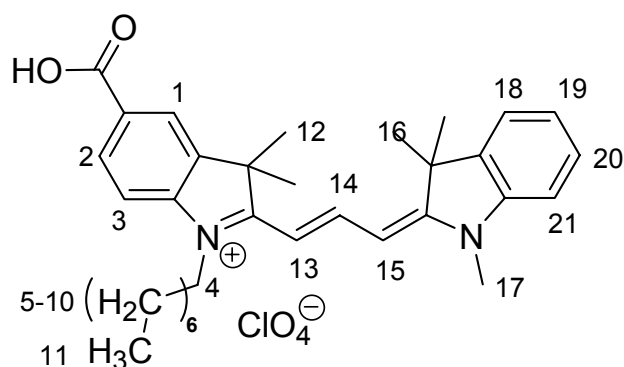
Ausbeute: 16,38 g (30,2 mmol); 88 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.35 (t, 1H, $J_{8,9} = 13,4$ Hz, H_8); 8.12 (d, 1H, $J_{1,2} = 1,2$ Hz, H_1); 8.01 (dd, 1H, $J_{2,1} = 1,2$ Hz, $J_{2,3} = 8,3$ Hz, H_2); 7.67 (d, 1H, $J_{12,13} = 7,35$ Hz, H_{12}); 7.55 – 7.45 (m, 3H, $\text{H}_{3,14,15}$); 7.35 (t, 1H, $J_{13,12,14} = 7,4$ Hz, H_{13}); 6.62 (d, 1H, $J_{7,8} = 13,4$ Hz, H_7); 6.50 (d, 1H, $J_{9,8} = 13,4$ Hz, H_9); 4.14 (q, 2H, $J_{5,6} = 7,2$ Hz, H_5); 3.70 (s, 3H, H_{10}); 1.70 (s, 6H, H_{11}); 1.69 (s, 6H, H_4); 1.30 (t, 3H, $J_{6,5} = 7,2$ Hz, H_{12}).

FD-MS: $m/z = 415,2$ (abzüglich I^- und H^+)

7.4.13. Synthese von (Cy5-2)

In einem Rundkolben werden 850 mg (1,92 mmol) (20b) und 385 mg (1,92 mmol) (27a) werden in 20 ml Essigsäureanhydrid über Nacht bei 150 °C gerührt. Der Feststoff wurde abgetrennt und in mit einer Ethanolischen Natriumperchlorart (500 mg Natriumperchlorat in 11 ml Ehtanol) bis zum Sieden erhitzt. Der Feststoff wird nach dem Einengen abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

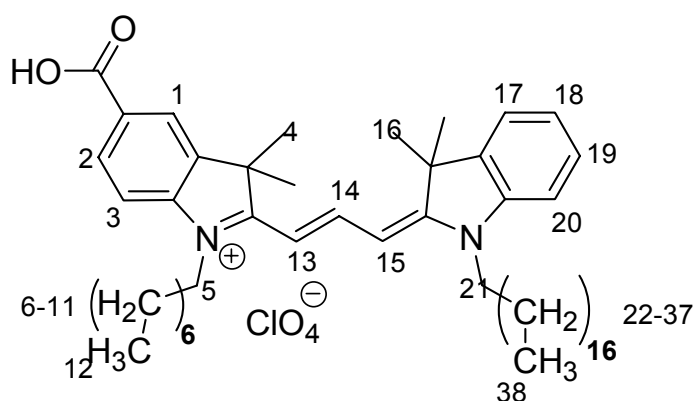


Ausbeute: 1,04 g (1,73 mmol); 90 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.34 (t, 1H, $J_{14,13,15} = 13.4$ Hz, H₁₄); 8.11 (s, 1H, H₁); 7.99 (d, 1H, $J_{2,3} = 8,5$ Hz, H₂); 7.65 (d, 1H, $J_{18,19} = 7.4$ Hz, H₁₈); 7.54 – 7.44 (m, 3H, H_{3,20,21}); 7.34 (t, 1H, $J_{19,18,20} = 7.4$ Hz, H₁₉); 6.61 (d, 1H, $J_{13,14} = 13.4$ Hz, H₁₃); 6.50 (d, 1H, $J_{15,14} = 13.4$ Hz, H₁₅); 4.08 (t, 2H, $J_{4,5} = 7.0$ Hz, H₄); 3.70 (s, 3H, H₁₇); 1.69 (s, 6H, H₁₆); 1.67 (s, 6H, H₁₂); 1.50 – 1.10 (m, 12H, H₅₋₁₀); 0.82 (t, 3H, $J_{11,10} = 7.1$ Hz, H₁₁).

7.4.14. Synthese von (Cy5-3)

In einem Rundkolben werden 6,67 g (15,04 mmol) (20b) und 6,6 g (15,01 mmol) (27c) in 70 ml Essigsäureanhydrid bei 150 °C über Nacht unter Stickstoff gerührt. Man quencht anschließend mit Eiswasser und rührt für drei Stunden bei Raumtemperatur. Das Produkt ölt aus, wird abdekantiert und in einer Mischung aus 20 ml Ethanol und 2 g Natriumperchlorat bis zum Sieden erhitzt. Nach der Zugabe von etwas Wasser fällt das Produkt in der Kälte aus. Beschließend wird das Produkt abgenutscht und im Vakuum getrocknet.



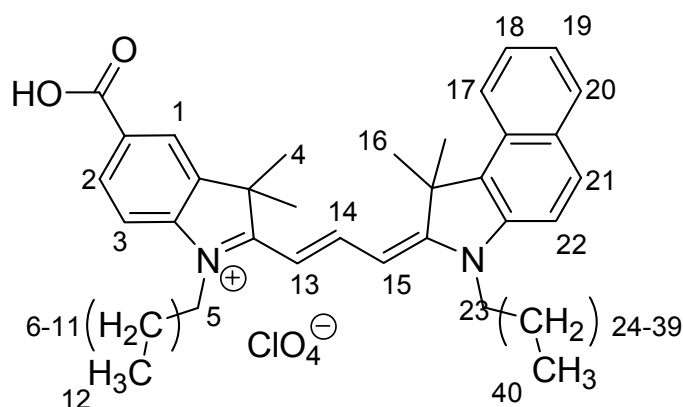
Ausbeute: 9,9 g (11,86 mmol); 79 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.43 (t, 1H, $J_{14,13,15} = 13.4$ Hz, H_{14}); 8.14 (d, 1H, $J_{2,3} = 8.5$ Hz, H_2); 8.03 (s, 1H, H_1); 7.42 – 7.22 (m, 3H, $\text{H}_{4,18,19}$); 7.18 (d, 1H, $J_{20,19} = 8.1$ Hz, H_{20}); 7.09 (d, 1H, $J_{3,2} = 8.5$ Hz, H_3); 6.99 (d, 1H, $J_{13,14} = 13.4$ Hz, H_{13}); 6,86 (d, 1H, $J_{15,14} = 13.4$ Hz, H_{15}); 4.23 (t, 2H, $J_{21,22} = 7.7$ Hz, H_{21}); 4.14 (t, 2H, $J_{5,6} = 6.4$ Hz, H_5); 1.73 (s, 12H, $\text{H}_{4,16}$); 1.55 – 1.10 (m, 44H, $\text{H}_{6-11,22-37}$); 0.87 – 0.81 (m, 6H, $\text{H}_{12,38}$).

FD-MS: $m/z = 737,9$ (abzüglich H^+ und ClO_4^-)

7.4.15. Synthese von (Cy5-4)

In 20 ml Essigsäureanhydrid werden 253,2 mg (0,518 mmol) (20b) und 255,9 mg (0,577 mmol) (28b) werden über Nacht mit Stickstoff als Schutzgas unter Rückfluss gerührt. Dann mit Eiswasser hydolysiert. Das ausgeölte Rohprodukt abdekantiert und in einer Lösung aus 10 ml Ethanol und 1,06 g Natriumperchlorat bis zum Sieden erhitzt und das Produkt nach dem Abkühlen abgesaugt und im Vakuum getrocknet.



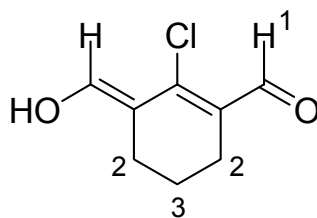
Ausbeute: 352 mg (0,397 mmol); 77 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.53 (t, 1H, $J_{14,13,15} = 14.0$ Hz, H_{14}); 8.12 (d, 1H, $J_{2,3} = 9.2$ Hz, $\text{H}_{2,20}$); 8.04 (s, 1H, H_1); 7.98 (d, 1H, $J_{21,22} = 8.5$ Hz, H_{21}); 7.64 (t, 1H, $J_{19,18,20} = \text{H}_{19}$); 7.52 (t, 1H, $J_{18,17,19} = 7.9$ Hz, H_{18}); 7.42 (d, 1H, $J_{17,18} = 8.8$ Hz, H_{17}); 7.08 (m, 2H, $\text{H}_{3,22}$); 7.00 (d, 1H, $J_{13,14} = 14.0$ Hz, H_{13}); 6,84 (d, 1H, $J_{15,14} = 14.0$ Hz, H_{15}); 4.26 (t, 2H, H_{23}); 4.14 (t, 2H, H_5); 2.03 (s, 6H, H_{16}); 1.77 (s, 6H, H_4); 1.55 – 1.10 (m, 44H, $\text{H}_{6-11,24-39}$); 0.89 – 0.81 (m, 6H, $\text{H}_{12,40}$).

FD-MS: $m/z = 786,6$ (abzüglich H^+ und ClO_4^-)

7.4.16. Synthese von 2-Chlor-3-hydroxymethylen-cyclohex-1-encarbaldehyd (30)

Unter Argon werden 40 ml Dichlormethan und 40 ml DMF in einem Rundkolben vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 37 ml (62 g, 404 mmol) Phosphorylchlorid langsam zugespritzt. Die Lösung verfärbt sich intensiv gelb. Dann werden 10 ml (9,5 g, 96,8 mmol) Cyclohexanon rasch zugespritzt. Nach drei Stunden unter Rückfluss bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C verfärbt sich die Lösung tiefrot. Nun wird mit 200 g Eis gequentscht. Durch das Rühren über Nacht dampft das Dichlormethan langsam ab und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Abschließend wird der Niederschlag abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

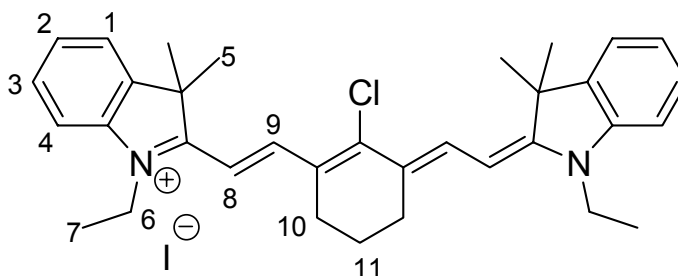


Ausbeute: 13,0 g (75,3 mmol); 78 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 10.86 (s, 1H, H_1); 2.36 (t, 4H, H_2); 1.58 (q, 2H, H_3).

7.4.17. Synthese von (Cy9-1)

2,00 g (6,345 mmol) 1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid und 1,14 g Kupplungsreagenz (31) werden unter Argon und Ausschluss von Feuchtigkeit in 25 ml Ethanol bei 100 °C Ölbadtemperatur für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird abgekühlt und bei 40 °C im Vakuum soweit eingengt, bis die Kristallisation des Produkts erkennbar ist. Das Rohprodukt wird abgesaugt, in Dichlormethan gelöst und in Diethylether ausgefällt. Dies wird noch einmal wiederholt.

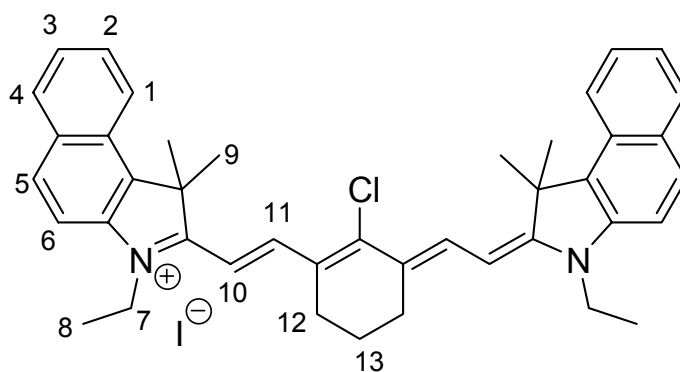


Ausbeute: 1.8 g (2,82 mmol); 89 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 8.27 (d, 2H, $J_{9,8} = 14.2$ Hz, H_9); 7.65 (d, 2H, $J_{4,3} = 7.3$ Hz, H_4); 7.48 – 7.42 (m, 4H, $\text{H}_{1,3}$); 7.30 (t, 2H, $J_{2,1,3} = 7.5$ Hz, H_2); 7.34 (d, 2H, $J_{8,9} = 14.2$ Hz, H_8); 4.27 (q, 4H, $J_{6,7} = 7.1$ Hz, H_6); 2.73 (t, 4H, $J_{10,11} = 5.8$ Hz, H_{10}); 1,86 (qi, 2H, $J_{11,10} = 5.8$ Hz, H_{11}); 1.67 (s, 12H, H_5); 1.31 (t, 6H, $J_{7,6} = 7.1$ Hz, H_7).

7.4.18. Synthese von (Cy9-2)

2,00 g (5,48 mmol) 2,3,3 Trimethyl-1-ethyl-3*H*-benindolium iodide, 0,98 g (2,74 mmol) (31) Kupplungsreagenz und 0,76 g (8,21 mmol) ausgeheiztes Natriumacetat werden 50 ml Ethanol gelöst und für 30 Minuten unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum soweit eingengt, bis eine Kristallisation zu erkenne ist. Das Produkt wird abgesaugt und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen.

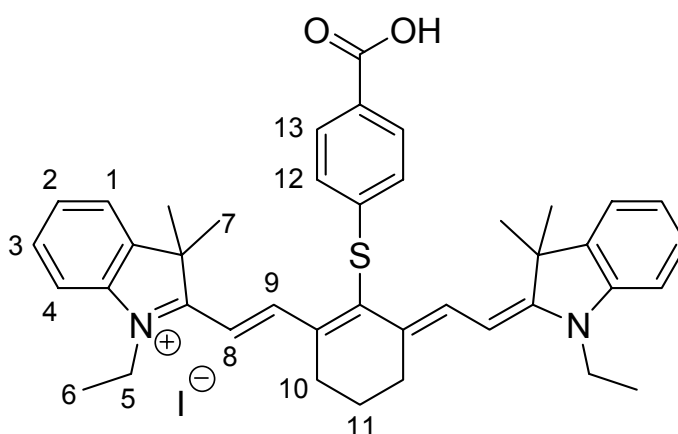


Ausbeute: 1,69 g (2,21 mmol); 81 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.39 (d, 2H, $J_{11,10} = 14.4$ Hz, H_{11}); 8.31 (d, 2H, $J_{4,3} = 8.3$ Hz, H_4); 8.12 (d, 2H, $J_{5,6} = 8.9$ Hz, H_5); 8.06 (d, 2H, $J_{1,2} = 8.3$ Hz, H_1); 7.80 (d, 2H, $J_{6,5} = 8.9$ Hz, H_6); 7.67 (t, 2H, $J_{3,4,2} = 7.5$ Hz, H_3); 7.54 (t, 2H, $J_{2,1,3} = 7.5$ Hz, H_2); 6.89 (d, 2H, $J_{10,11} = 14.4$ Hz, H_{10}); 4.39 (q, 4H, H_7); 2.78 (t, 4H, $J_{12,13} = 5.6$ Hz, H_{12}); 1.96 (s, 12H, H_9); 1.90 (qi, 2H, H_{13}); 1.38 (t, 2H, $J_{8,7} = 7.1$ Hz, H_8).

7.4.19. Synthese von (Cy9-3)

200 mg (0,313 mmol) (Cy9-1) und 225 mg (1,5 mmol) Mercaptobenzoessäure werden unter Argon in einem Braunglaskolben eingewogen und in 15 ml DMF gelöst. Nach der Zugabe von 0,2 ml Triethylamin wird zwischen 50 und 70 °C 24 Stunden gerührt. Durch Entfernen des DMFs und Lösen des Farbstoffs in Dichlormethan, kann die unlösliche, nicht umgesetzte Mercaptobenzoessäure abfiltriert und das Produkt in Diethylether gefällt werden. Es wird noch mit wenig Diethylether nachgewaschen.

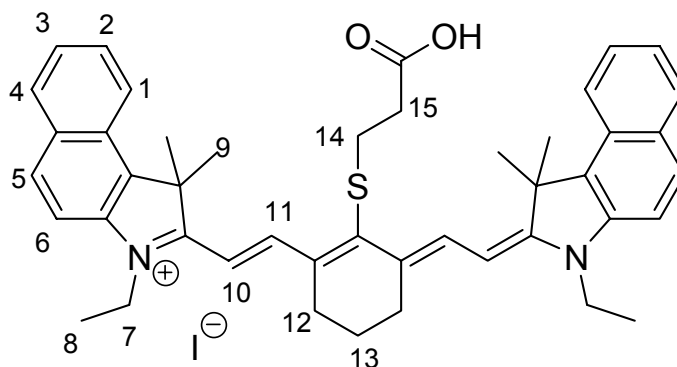


Ausbeute: 200 mg (0,264 mmol); 84 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 8.56 (d, 2H, $J_{9,8} = 14.2$ Hz, H_9); 7.87 (d, 2H, $J_{4,3} = 8.6$ Hz, H_4); 7.53 (d, 2H, $J_{13,12} = 8.6$ Hz, H_{13}); 7.43 – 7.36 (m, 6H, $\text{H}_{1,3,12}$); 7.24 (t, 2H, $J_{2,1,3} = 7.8$ Hz, H_2); 6.36 (d, 2H, $J_{8,9} = 14.2$ Hz, H_8); 4.23 (q, 4H, $J_{6,7} = 6.9$ Hz, H_6); 2.80 (t, 4H, $J_{10,11} = 5.8$ Hz, H_{10}); 1.96 (qi, 2H, $J_{11,10} = 5.8$ Hz, H_{11}); 1.40 (s, 12H, H_7); 1.28 (t, 6H, $J_{6,5} = 7.1$ Hz, H_6).

7.4.20. Synthese von (Cy9-4)

In einem Braunglaskolben werden 2,50 g (3,37 mmol) (Cy9-2) und 1,24 ml (1,5 g, 14,15 mmol) 3-Mercaptopropionsäure in 50 ml DMF gelöst. Dann werden unter Argon 0,4 ml Triethylamin zugegeben. Nach 19 Stunden bei 50 °C Ölbadtemperatur ist die Reaktion beendet. DMF wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in kaltem Diethylether gefällt.

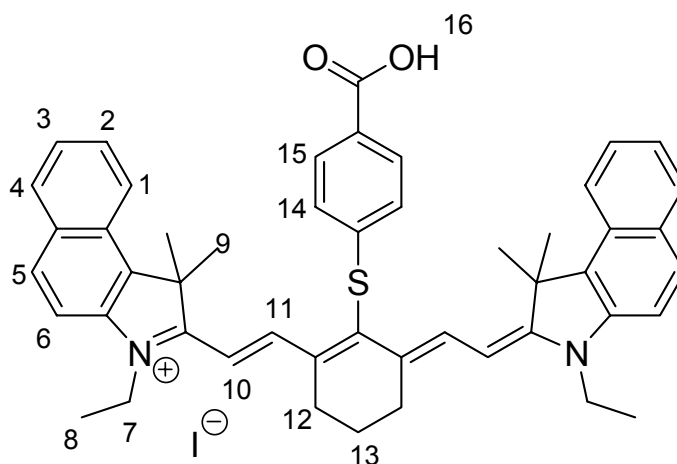


Ausbeute: 2,20 g (2,72 mmol); 81 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.84 (d, 2H, $J_{11,10} = 14.2$ Hz, H_{11}); 8.31 (d, 2H, $J_{6,5} = 8.3$ Hz, H_6); 8.10 (d, 2H, $J_{4,3} = 8.8$ Hz, H_4); 8.07 (d, 2H, $J_{5,6} = 8.3$ Hz, H_5); 7.77 (d, 2H, $J_{1,2} = 8.8$ Hz, H_1); 7.66 (t, 2H, $J_{3,2,4} = 14.2$ Hz, H_3); 7.52 (t, 2H, $J_{2,1,3} = 7.5$ Hz, H_2); 6.37 (d, 2H, $J_{10,11} = 14.2$ Hz, H_{10}); 4.37 q, 4H, $J_{7,8} = 7.4$ Hz, H_7); 3.05 (q, 4H, $J_{12,13} = 7.7$ Hz, H_{12}); 2.71 (t, 2H, H_{15}); 2.63 (t, 2H, H_{14}); 1.98 (s, 12H, H_9); 1.88 – 1.85 (m, 2H, H_{13}); 1.37 (t, 6H, H_8).

7.4.21. Synthese von (Cy9-5)

1,00 g (1,48 mmol) (Cy9-2) und 1,06 g Mercaptobenzoessäure (6,9 mmol) werden in einen Braunglaskolben eingewogen und in 20 ml DMF gelöst. Nach der Zugabe von 0,2 ml Triethylamin wird bei 50 – 70 °C Ölbadtemperatur für 55 Stunden gerührt und anschließend noch 12 Stunden bei Raumtemperatur. DMF wird bei 60 °C im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und in Diethylether gefällt.

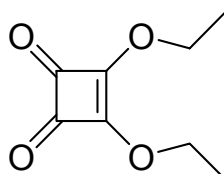


Ausbeute: 1,05 g (1,23 mmol); 83 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 12.92 (s, 1H, H_{16}); 8.68 (d, 2H, $J_{11,10} = 14.2$ Hz, H_{11}); 8.21 (d, 2H, $J_{6,5} = 8.1$ Hz, H_6); 8.07 - 8.02 (m, 4H, $\text{H}_{1,4}$); 7.90 (d, 2H, $J_{15,14} = 8.7$ Hz, H_{15}); 7.73 (d, 2H, $J_{5,6} = 8.7$ Hz, H_5); 7.63 – 7.58 (m, H_3); 7.50 – 7.44 (m, 4H, $\text{H}_{2,14}$); 6.39 (d, 2H, $J_{10,11} = 14.2$ Hz, H_{10}); 4.34 (q, 4H, $J_{7,8} = 7.0$ Hz, H_7); 2.82 (t, 4H, $J_{12,13} = 6.0$ Hz, H_{12}); 1.96 (qi, 2H, $J_{13,12} = 6.0$ Hz, H_{13}); 1.69 (s, 12H, H_9); 1.28 (t, 6H, $J_{8,7} = 7.0$ Hz, H_8).

7.4.22. Synthese von 3,4-Diethoxy-3-cyclobuten-1,2-dion (36)

Eine Suspension aus 5,00 g (44,0 mmol) Quadratsäure in 50 ml Ethanol wird für drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach 20 Minuten hat sich die Quadratsäure vollständig gelöst. Dann wird das Ethanol im Vakuum entfernt. Im Anschluss werden 50 ml Ethanol hinzugefügt, für 30 Minuten refluxiert und im Anschluss das Lösungsmittel wieder entfernt. Dieser Schritt wird dreimal wiederholt und abschließend im Vakuum getrocknet.

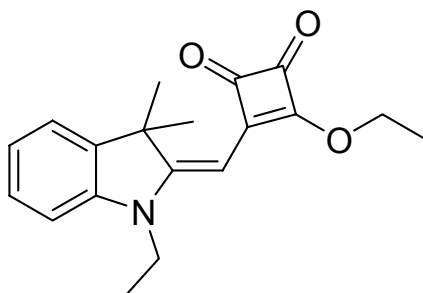


Ausbeute: 7.48 g (44 mmol); quantitativ.

FT-IR (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ = 2971 (C-H), 2934 (C-H), 1768, 1709 (C=O).

7.4.23. Synthese von 3-Ethoxy-4-[(1-ethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-2*H*-indol-2-yliden)methyl]-3-cyclobuten-1,2-dion (37)

3,15 (18,5 mmol) (36) und 7,0 g (22,2 mmol) 1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid und 3 ml Triethylamin werden in 25 ml Ethanol gelöst und für 15 Minuten unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vom grünen Rohprodukt getrennt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit Ethylacetat als Eluens gereinigt.

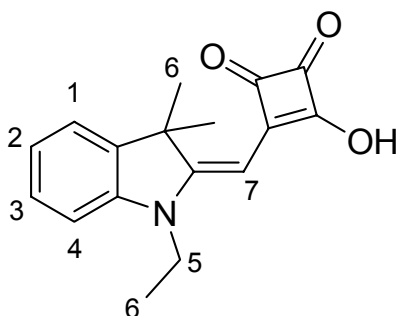


Ausbeute: 4,17 g (14,5 mmol); 78 % d. Th.

FT-IR (ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ = 3058 (Ar-H), 2974 (C-H), 1767 (C=O), 1709 (C=O).

7.4.24. Synthese von 3-[(1-Ethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-2*H*-indol-2-yliden)methyl]-4-hydroxycyclobuten-1,2-dion (38)

4,77 g (16,2 mmol) (37) werden in 40 ml Ethanol gelöst. Unter Rückfluss werden 3 ml einer 40%-igen Natriumhydroxid-Lösung schnell hinzugegeben und nach weiteren 5 Minuten Rückfluss fast bis zur Trockene eingedampft. Durch die Zugabe von 15 ml kaltem Ethanol fällt das gelbe Rohprodukt aus. Der Niederschlag wird dreimal mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.



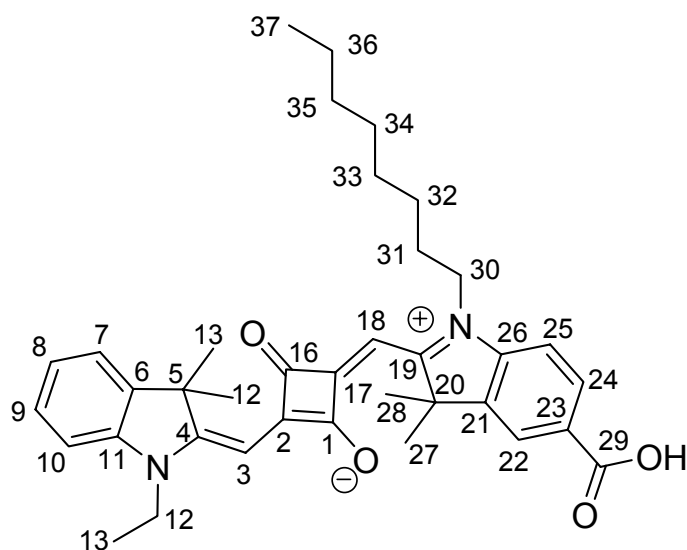
Ausbeute: 3,7 g (14,2 mmol); 85 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.24 (d, 1H, $J_{1,2} = 7.3$ Hz, H_1); 7.14 (t, 1H, $J_{3,2,4} = 8.1$ Hz, H_3), 6.84 (d, 1H, $J_{4,3} = 8.1$ Hz, H_4), 6.83 (t, 1H, $^3J_{2,1,3} = 7.3$ Hz, H_2), 5.39 (s, 1H; H_7), 3.76 (q, $J_{5,6} = 7.1$ Hz, 2H; H_5); 1.55 (s, 6H; H_6), 1.16 (t, 3H, $J_{6,5} = 7.1$ Hz, H_6).

FT-IR (ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1} = 3398$ (O-H), 2966 (Ar-H); 1761 (C=O).

7.4.25. Synthese von 5-Carboxy-2-[[3-[(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-ethyl-2*H*-indol-2-yliden)methyl]-2-hydroxy-4-oxo-2-cyclobuten-1-yliden]methyl]-3,3-trimethyl-1-octyl-3*H*-indolium (Sq1)

4,00 g (15.44 mmol) (38) und 6.85 g (15.44 mmol) (20b) werden in einer Mischung aus 50 ml Benzol und 50 ml *n*-Butanol gelöst. Dann wird für 18 Stunden unter Rückfluss und einer Dean-Stark Apparatur gerührt. Nach 5 Minuten verfärbt sich die Lösung grün und nach einer Stunde blaugrün. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum soweit entfernt, bis das Rohprodukt ausfällt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt mit einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol (97:3).



Ausbeute: 7.24 g (13,10 mmol); 81 % d. Th.

Schmelzpunkt (TGA): 288 °C unter Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, Methanol- d_4): δ (ppm) = 8.05 (dd, $J_{24,22} = 1.7$ Hz, $J_{24,25} = 8.3$ Hz, H_{24}); 8.02 (dd, $J_{22,24} = 1.7$ Hz, $J_{22,25} = 0.4$ Hz, H_{22}); 7.51 (ddd, $J_{7,8} = 7.4$ Hz, $J_{7,9} = 1.2$ Hz, $J_{7,10} = 0.6$ Hz, H_7); 7.41 (ddd, $J_{9,7} = 1.2$ Hz, $J_{8,9} = 7.4$ Hz, $J_{9,10} = 8.0$ Hz, H_9); 7.33 (ddd, $J_{10,7} = 0.6$ Hz, $J_{10,8} = 0.6$ Hz, $J_{10,9} = 8.0$ Hz, H_{10}); 7.27 (ddd, $J_{8,7} = 7.4$ Hz, $J_{8,9} = 7.4$ Hz, $J_{8,10} = 0.6$ Hz, H_8); 7.22 (dd, $J_{25,22} = 0.4$ Hz, $J_{25,24} = 8.3$ Hz, H_{25}); 6.08 (s, H_3); 5.97 (s, H_{18}); 4.24 (q, $J_{14,15} = 7.2$ Hz, H_{14}); 4.09 (m, H_{30}); 1.82 (m, H_{31}); 1.76 (s, $\text{H}_{12,13}$); 1.75 (s, $\text{H}_{27,28}$); 1.47 (m, H_{32}); 1.43 (t, $J_{15,14} = 7.2$ Hz, H_{15}); 1.31 (m, $J_{36,37} = 6.9$ Hz, H_{36}); 1.3-1.4 (m, $\text{H}_{33,34}$); 1.29 (m, H_{35}); 0.88 (t, $J_{37,26} = 6.9$ Hz, H_{37}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.61 MHz, Methanol- d_4): δ (ppm) = 184.4 ($\text{C}_{1,16}$); 179.5 (C_2); 175.0 (C_{17}); 173.9 (C_4); 170.5 (C_{19}); 169.6 (C_{29}); 147.9 (C_{26}); 143.8 (C_6); 143.0 (C_{11}); 142.9 (C_{21}); 131.9 (C_{24}); 129.4 (C_9); 126.8 (C_{23}); 126.3 (C_8); 124.6 (C_{22}); 123.5 (C_7); 111.8 (C_{10}); 110.4 (C_{25}); 87.9 (C_{18}); 87.7 (C_3); 51.1 (C_5); 49.6 (C_{20}); 44.6 (C_{30}); 40.0 (C_{14}); 32.8 (C_{35}); 30.3+30.4 ($\text{C}_{33,34}$); 28.0 (C_{31}); 27.9 (C_{32}); 27.5 ($\text{C}_{27,28}$); 26.9 ($\text{C}_{12,13}$); 23.7 (C_{36}); 14.4 (C_{37}); 12.5 (C_{15}).

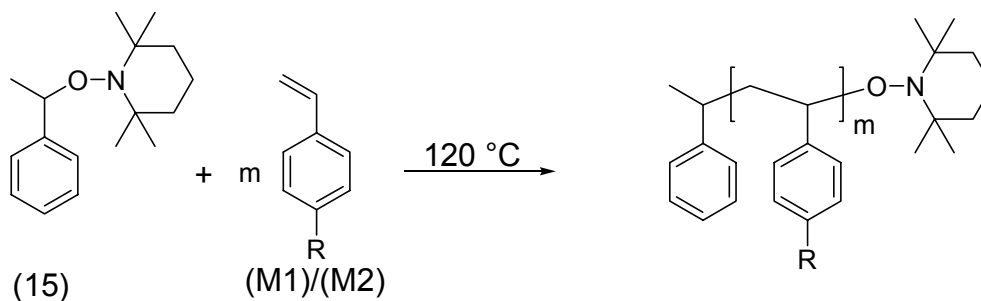
EI-MS: (M) $^+$: 580.0; ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$: 603.0

7.5. Polymerisationen und polymeranaloge Umsetzungen

Alle kontrollierten radikalischen Homopolymerisationen sind mit 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin (Unimer) als Initiator-molekül durchgeführt worden. Jegliche Homo- oder Blockcopolymerisation, sei es in Lösung oder Substanz, wurde in einem Schlenkkolben durchgeführt. Die Ansätze wurden vor der Polymerisation erst entgast und unter Argonatmosphäre verschlossen. Eine ausreichend gute Entgasung gelang mit der Freeze-Pump Technik. Hierzu werden Monomer, Initiator und gegebenenfalls das Lösungsmittel in den Schlenkkolben gegeben und dieser mit einem Stopfen verschlossen. Der Hahnansatz des Kolbens wird mit einer Argon-Vakuum-Linie verbunden und der Kolbeninhalt in flüssigem Stickstoff gefroren und für mindestens 15 Minuten bei mindestens $4 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Im Anschluss lässt man den Kolbeninhalt unter Vakuum auftauen. Wenn das Auftauen beendet ist, flutet man den Kolben mit Argon und führt die Prozedur noch zweimal durch. Im Anschluss daran kann die Polymerisation begonnen werden.

7.5.1. Darstellung der Homopolymere

Das Verhältnis zwischen den Monomeren und dem Unimer wurde so gewählt, dass der gewünschte Polymerisationsgrad bei 75 % Umsatz des Monomers erhalten wird. Die Homopolymere wurden alle in Substanz polymerisiert, wobei nicht umgesetztes Monomer als Lösungsmittel fungiert. Dadurch kann die Polymerisationszeit von fünf Tagen in Lösung auf ein bis drei Tage verkürzt werden. Die Polymerisationen wurden bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C durchgeführt. Hierbei muss besonders darauf geachtet werden, dass die Temperatur über die gesamte Reaktionszeit möglichst konstant ist. Zum Beenden der Reaktion nimmt man den Schlenkkolben aus dem Ölbad und kühlt ihn möglichst rasch auf Raumtemperatur ab. Nach dem Öffnen wird das Homopolymer in stabilisatorfreiem THF gelöst und in Methanol ausgefällt. Dadurch lässt sich das in Methanol lösliche Monomer entfernen. Diese wird meist drei bis fünf Mal wiederholt bis kein Monomer mehr nachweisbar ist.



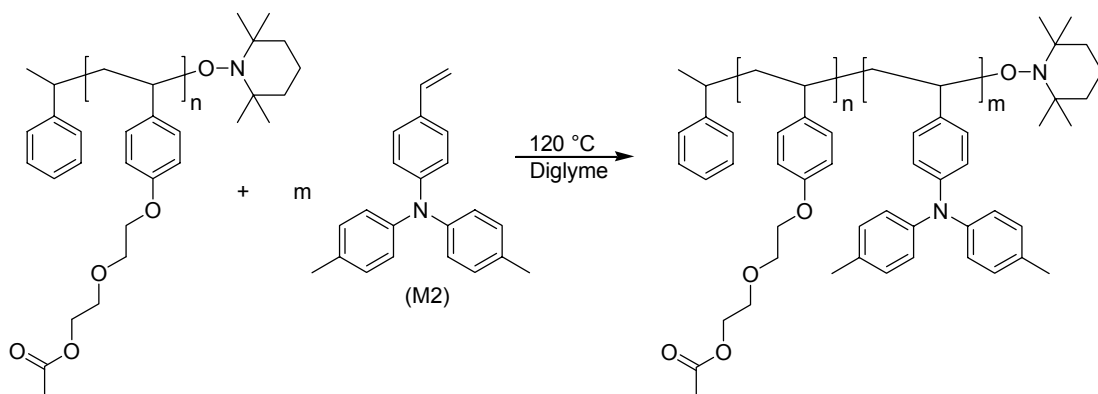
Monomer	Rest R	Art der Polymerisation
M1		in Substanz
M2		in Substanz

In einer typischen Polymerisation werden nach dem oben beschriebenen Verfahren 1,44 g (5,76 mmol) des Monomers (M1) und 14,9 mg (0,057 mmol) des Unimers (15) in einem Schlenkkolben eingewogen und entgast.

Nach einer Polymerisationszeit von 43 Stunden und der Aufarbeitung durch Umfällen wird das Polymer, ein farbloser amorpher Feststoff erhalten.

7.5.2. Darstellung der Blockcopolymere

Zur Darstellung der Blockcopolymere durch kontrollierte radikalische Polymerisation mit TEMPO sind Homopolymere, wie sie in Kapitel 7.5.1 synthetisiert worden sind, notwendig, da sie TEMPO funktionalisierte Kettenenden besitzen. Der Makroinitiator zur Darstellung der Blockcopolymere wird mit einem Monomer in Lösung polymerisiert. Dieses bildet dann den zweiten Block. Als Lösungsmittel wird Diglyme verwendet. Die Länge des zweiten Blocks kann in der Theorie durch das Verhältnis von Makroinitiator zu Monomer eingestellt werden. In der Praxis ist es aufgrund der Reaktivität der Monomere und der jeweiligen Verdünnung schwieriger, das Molekulargewicht richtig einzustellen. Aufgrund von Erfahrungswerten ist es möglich, durch einen 60%igen Monomerüberschuss die gewünschte Blocklänge des zweiten Blocks einzustellen.

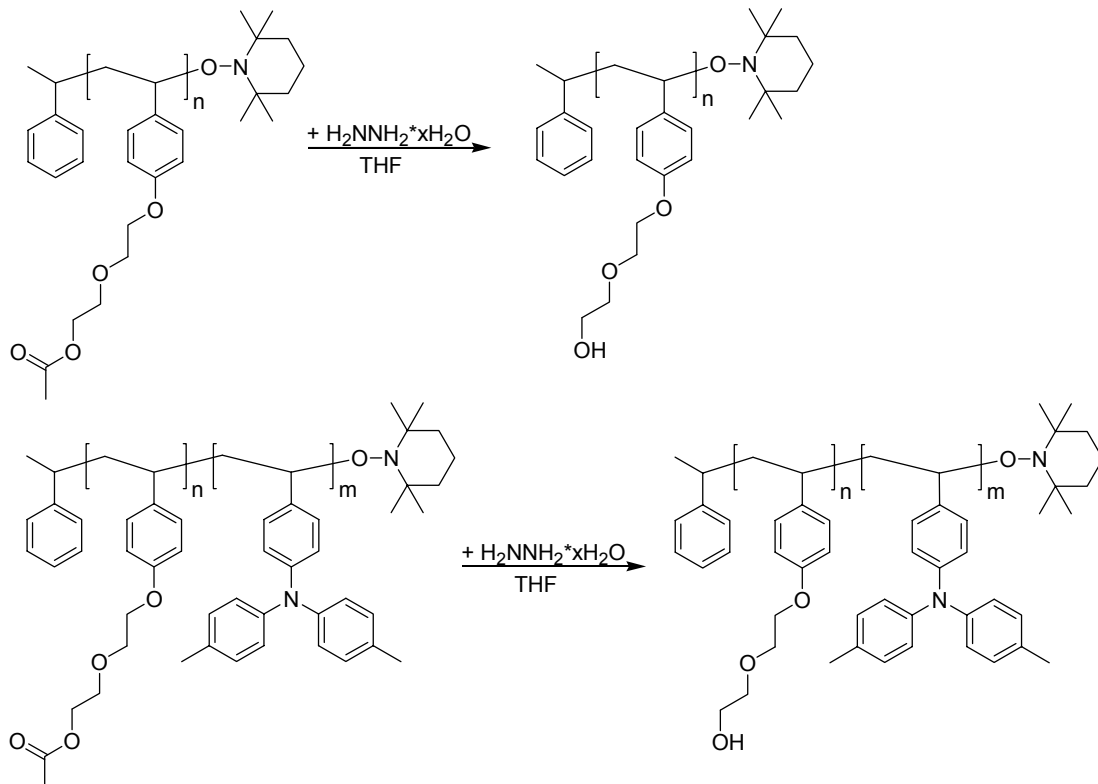


Auf eine exemplarische Vorschrift kann verzichtet werden, da sowohl die Polymerisation als auch die Aufarbeitung analog zur Polymerisation der Homopolymere (Kapitel 7.5.1) erfolgt, mit der einzigen Ausnahme, dass in Diglyme polymeriert wurde. Da die Polymerisation mit TEMPO langsam

abläuft, wurde zwischen vier und fünf Tagen polymerisiert. Nach dem Trocknen erhält man ein farbloses Pulver.

7.5.3. Polymeranaloge Hydrazinolyse

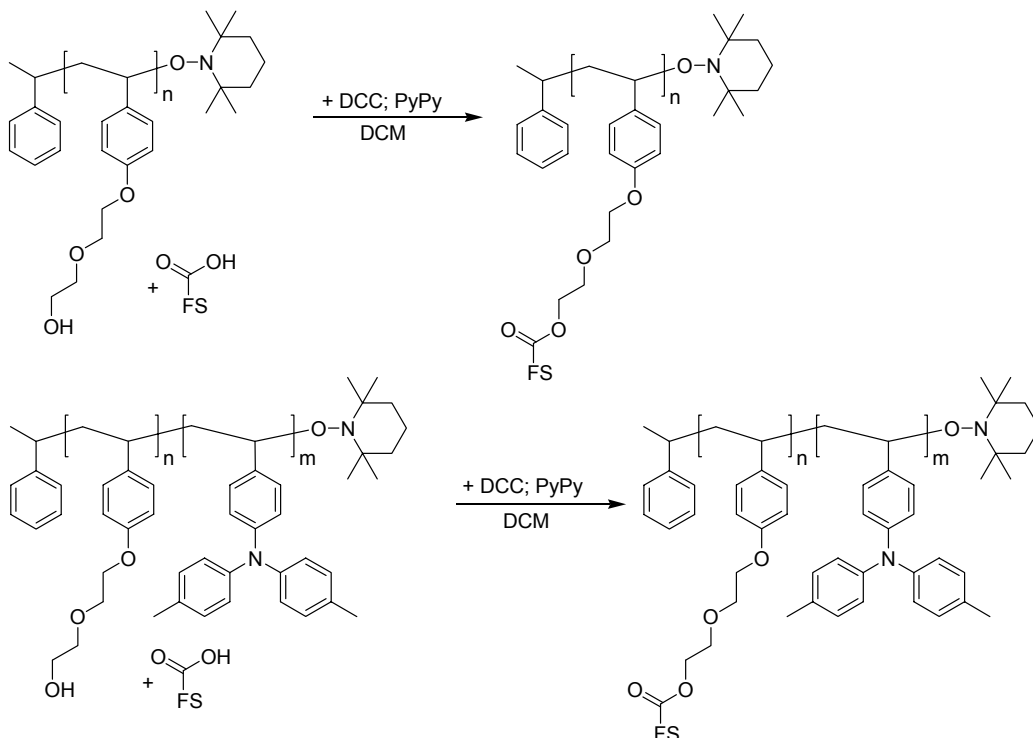
Die polymeranaloge Hydrazinolyse der Essigsäureester-Endgruppen an den Seitenketten des hydrophilen Blocks verläuft quantitativ. Zu diesem Zweck löst man die jeweiligen Polymere vollständig in THF und fügt einen großen Überschuss an Hydrazinhydrat hinzu. Nach dem Refluxieren über Nacht wird das entschützte Polymer in Methanol gefällt und so das Essigsäurehydrazid entfernt. Das vollständige Abspalten des Acetats wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft.



Bei einer typischen polymeranalogen Hydrazinolyse werde 1 g Polymer in 10 ml THF gelöst und 1-2 ml Hydrazinhydrat zugegeben. Der Ansatz wird bei 90 °C Ölbadtemperatur über Nacht refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Polymer zweimal in eiskaltem Methanol ausgefällt. In Abhängigkeit vom Polymer ist es teilweise auch notwendig ein Methanol-Wasser-Gemisch zum Ausfällen zu verwenden. Nach dem Trocken im Vakuum erhält man einen farblosen amorphen Feststoff.

7.5.4. Polymeranaloge Farbstoffanbindung

Die Farbstoffe wurden ausschließlich mittels DCC-Veresterung an die Homo-beziehungsweise Blockcopolymeren angebunden. Im ersten Schritt werden die nach Kapitel 7.5.3 entschützten Polymere zusammen mit dem jeweiligen monofunktionalen Cy5 Farbstoff und 4-Pyridinopyridin in trockenem Dichlormethan unter Argon gelöst. Das in wenig Dichlormethan gelöste Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) wird bei 0 °C vorsichtig zugespritzt. Nach dem Rühren über Nacht wird das entstandene Harnstoff-Derivat abgetrennt und das Polymer meist in Diethylether ausgefällt.



Eine exemplarische Vorschrift für die polymeranaloge DCC-Veresterung an Homopolymeren lautet:

In einem Rundkolben werden unter Argon 246,1 mg (1,18 mmol) Homopolymer, 847,3 mg (1,41 mmol) (Cy5-2) und 21,6 ml (0,15 mmol) 4-Pyridinopyridin in 20 ml abs. Dichlormethan gelöst. Bei 0 °C werden 876,3 mg (4,25 mml) Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml abs. Dichlormethan binnen einer halben Stunde zugespritzt. Man lässt die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Der Verlauf der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt, da ein ans Polymer gebundener Farbstoff in polaren Lösungsmitteln, anders als ein nicht angebundener Farbstoff einen R_f von null hat. Am nächsten Tag ist das ausgefallene Harnstoff-Derivat deutlich sichtbar. Der sehr feine Niederschlag wird mit einem Glasfaserfilter abgetrennt und das Polymer in Diethylether mehrfach ausgefällt. Das kalt abzentrifugierte Polymer wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist ein tiefvioletter Feststoff.

8 Lebenslauf

Name: **Pablo A. Walter**
Geburtsdatum **05.10.1978**
Geburtsort **Friedberg (Hessen)**
Staatsangehörigkeit **deutsch**
Familienstand **ledig**

I. AUSBILDUNG

1998 Abitur am Gutenberg-Gymnasium in Wiesbaden
1999 – 2004 Grund- und Hauptstudium in Chemiestudium an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
2002 – 2003 Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts, Amherst, USA (DAAD Stipendium)
2004 Diplom in Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
2004 – 2007 Promotion in Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

II. BERUFSTÄTIGKEIT

1995 Berufspraktikum bei der Hoechst AG in Frankfurt am Main in einem Syntheselabor der Pharmaforschung
1997 Berufspraktikum bei Kalle-Albert in Wiesbaden im Lehlabor
1998 – 1999 Zivildienst an der Johann-Hinrich-Wichern-Schule in Wiesbaden (Sonderschule):
- Unterrichten, Betreuen und Einzelförderung von schwerbehinderten Kindern
1999 – 2000 Ehrenamtliche Tätigkeit beim Arbeiter-Samariter-Bund in Wiesbaden:
- Ausbilder für Erste Hilfe Kurse
1999 – 2008 Fundraising & Management Consulting - Dr. Marita Haibach:

8 Lebenslauf

	- <i>Systemadministrator</i>
	- <i>Bürotätigkeit</i>
2004	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz: - <i>Unterrichten und Betreuen von Chemiestudenten im Grundstudium</i>
2004 – 2008	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz: - <i>Unterrichten und Betreuen von Chemiestudenten im Grund- und Hauptstudium</i> - <i>Systemadministrator im Arbeitskreis Zentel</i> - <i>Vorortausbilder eines Chemielaboranten</i>
2008 – heute Düsseldorf	Laborleiter bei der Henkel AG & Co. KGaA in

III. AUSLANDSAUFENTHALTE

1988 – 1990	Deutsche Schule in Washington D.C., USA
2002 – 2003	University of Massachusetts, Amherst, USA
2006 – 2007	Forschungsaufenthalt an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA), Institution der ETH, Dübendorf, Kanton Zürich, Schweiz

IV. PUBLIKATIONEN

Jun-Ho Yum, Pablo Walter, Michael Grätzel, *Chem. Commun.*, **2007**, 44, 4680-2.
Daibin Kuang, Pablo Walter, Michael Grätzel, *Langmuir*, **2007**, 23 (22), 10906-9.
Jun-Ho Yum, Pablo Walter, Michael Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (34), 10320-1.

V. SPRACHKENNTNISSE

Englisch:	Verhandlungssicher in Wort und Schrift
Französisch:	Grundkenntnisse in Wort und Schrift

VI. EDV-KENNTNISSE

Programme: Microsoft Windows, Mac OS X, Microsoft Office,
ChemDraw, Origin
Tätigkeiten: Systemadministrator

VII. INTERESSEN

Sport: Rennrad, Fitness-Training, Badminton
Kultur: Theater, Photographie, Architektur, Design, Kochen

9 Literatur

- ¹ <http://rredc.nrel.gov/> **22.08.2007**.
- ² D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **1954**, 25, 676.
- ³ M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2007**, 15, 35-40.
- ⁴ W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32, 510.
- ⁵ M. A. Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*, **1982**, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- ⁶ H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 30, 585.
- ⁷ C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183.
- ⁸ A. J. Heeger, Solar cells and light-emitting field effect transistors: recent progress in Santa Barbara, *Materials and Basic Research Needs for Solar Energy Conversion, MRS Spring Symposium*, **April 2006**, San Francisco.
- ⁹ <http://www.konarka.com> **05.08.2007**.
- ¹⁰ K. Yoshino, Y. X. Hong, K. Muro, S. Kiyomatsu, S. Morita, A. A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **1993**, 32, L357.
- ¹¹ J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holms, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 3120.
- ¹² A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, *J. Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 15346.
- ¹³ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474.
- ¹⁴ C. J. Brabec, G. Zerza, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 340, 232.
- ¹⁵ S. Jenekhe, X. L. Chen, *Science*, **1998**, 279, 1903.
- ¹⁶ G. Hadziioannou, F. v. Hutten, *Semiconducting Polymers*, **2000**, Wiley-VCH, Weinheim.
- ¹⁷ N. S. Sariciftci, S. S. Sun, *Organic Photovoltaics*, **2005**, Taylor & Francis, London.
- ¹⁸ M. T. Rispens, L. Sanchez, E. H. A. Beckers, P. A. van Hal, *Synth. Met.*, **2003**, 135, 801.
- ¹⁹ D. C. Olsa, J. Piris, R. T. Collins, D. Ginley, *Thin Solid Films*, **2006**, 496, 26.

-
- ²⁰ K. Coakley, M. D. McGehee, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 3380.
- ²¹ A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Mullen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1682.
- ²² Marc Behl, *Doktorarbeit*, **2004**, Uni Mainz.
- ²³ H. Bassler, *Advanced Materials*, **1993**, *5*, 662.
- ²⁴ H. Bassler, *International Journal of Modern Physics B*, **1994**, *8(7)*, 847-854.
- ²⁵ A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1931.
- ²⁶ A. Cravino, N. S. Sariciftci, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 360.
- ²⁷ S. A. Visser, W. T. Gruenbaum, E. H. Magin, P. M. Borsenberger, *Chemical Physics*, **1999**, *240(1-2)*, 197-203.
- ²⁸ D Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121 (16)*, 3904.
- ²⁹ K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews*, **2001**, *101 (9)*, 2921.
- ³⁰ J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Acta Polymerica*, **1997**, *48 (5-6)*, 169.
- ³¹ C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chemical Reviews*, **2001**, *101 (12)*, 3661.
- ³² J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **1998**, *31 (16)*, 5559.
- ³³ C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *Journal of Polymer Science, Part A: Chemistry*, **2003**, *41 (3)*, 365.
- ³⁴ H. Fischer, *Chemical Reviews*, **2001**, *101 (12)*, 3581.
- ³⁵ M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, **1996**, *29(4)*, 1091-1098.
- ³⁶ R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, **2004**, *3. Auflage*, 689.
- ³⁷ A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1927**, *60*, 119-122.
- ³⁸ L. Claisen, O. Eisleb, *Liebigs Annalen der Chemie*, **1913**, *29*, 410.
- ³⁹ L. Funk, Dissertation (Mainz), **2005**.
- ⁴⁰ B. E. Mariyanoff, A. B. Reitz, *Chemical Reviews*, **1989**, *89*, 863.
- ⁴¹ P. D. Bartlett, E. P. Benzing, R. E. Pincock, *JACS*, **1960**, *82*, 1762.
- ⁴² Y. Miura, K. Hirota, H. Moto, B. Yamada, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8356.
- ⁴³ J. Dao, D. Benoit, C. J. Hawker, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, *36*, 2161.
- ⁴⁴ E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, *16*, 2241-2245.

- ⁴⁵ G. M. Robinson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1918**, 113, 639-643.
- ⁴⁶ D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *JACS*, **1999**, 121(16), 3904.
- ⁴⁷ K. Venkataswamy, A. M. Jamieson, R. G. Petschek, *Macromolecules*, **1986**, 19, 124-133.
- ⁴⁸ J. L. Brédas, R. Silby, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6555
- ⁴⁹ M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.*, **2002**, 287, 442.
- ⁵⁰ J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, **1999**, Wiley & Sons Inc.
- ⁵¹ C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. Minse, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11, 374.
- ⁵² M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 789.
- ⁵³ J. C. Sott, S. A. Carter, S. Korg, M. Angelopoulos, *Synth. Met.*, **1997**, 85, 97.
- ⁵⁴ J. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Caciolli, R. Daik, W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 1679.
- ⁵⁵ J. Van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. B. Sievel, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 425.
- ⁵⁶ X. Yang, A. Alexeev, M. A. J. Michels, J. Loos, *Macromolecules*, **2005**, 38, 4289.
- ⁵⁷ X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J., *Nano Lett.*, **2005**, 5, 579.
- ⁵⁸ G. Decher, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 46, 321-327.
- ⁵⁹ G. Decher, *Science*, **1997**, 277, 1232.