

Die Vielseitigkeit von Carbazol in π -konjugierten Materialien

- Makrozyklen, Doppelstrang-Strukturen und Donor-Akzeptor-Copolymere -

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität

Sascha Christian Simon
geboren in Giessen / Deutschland

Mainz, 2010

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2006 bis Juli 2010 im Max-Planck Institut für Polymerforschung in Mainz unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Klaus Müllen ausgeführt.

**Wir haben diese Welt nicht
von unseren Eltern geerbt,
sondern von unseren Kin-
dern geliehen.**

**Jürgen Dietz (Bote des
Bundestages), 2010.**

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen und Aufgabenstellung	1
1.1 Elektrisch leitfähige Polymere	1
1.2 Kupplungsreaktionen	4
1.3 Oligo- und Poly(carbazole)	7
1.4 Formpersistente, konjugierte Makrozyklen	11
1.4.1 Aufgabenstellung und Motivation des 2. Kapitels	22
1.5 2D-Polymere	25
1.5.1 Der „isotrope“ Ansatz	25
1.5.2 Der „anisotrope“ Ansatz	28
1.5.3 Motivation und Aufgabenstellung des 3. Kapitels	31
1.6 Donor-Akzeptor-Polymere für die Photovoltaik	33
1.6.1 Carbazol-haltige Donor-Akzeptor-Polymere	33
- Aufgabenstellung und Motivation -	
1.7 Literaturverzeichnis	42
2 Neue formpersistente, konjugierte Makrozyklen	53
2.1 Cyclododeca-2,7-fluoren (135)	54
2.1.1 Die Synthese von 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (130)	55
2.1.2 Die Synthese des Cyclododeca-2,7-fluoren-Precursors 133	59
2.1.3 Die Yamamoto-Zyklisierung zur Darstellung des templat-gebundenen Cyclododeca-2,7-fluorens (134)	61
2.1.4 Die Entfernung des Porphyrin-Templats zur Darstellung des reinen Cyclododeca-2,7-fluorens	63
2.2 Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (151)	74

2.2.1	Synthese von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)carbazol (147)	74
2.2.2	Die Synthese des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]-Precursors 149	78
2.2.3	Die Glaser-Breslow-Zyklisierung des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]-Precursors 149	80
2.2.4	Die Charakterisierung des templatgebundenen Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]s (150)	82
2.2.5	Die Entfernung des Templats zur Darstellung des reinen Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]s (151)	84
2.2.6	Die Charakterisierung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (151)	85
2.3	Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)] (158)	91
2.3.1	Die Synthese des 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluorens (154)	91
2.3.2	Die Synthese des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)]-Precursors (156)	93
2.3.3	Die Glaser-Breslow-Zyklisierung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)]-Precursor (156) und anschließende alkalischer Hydrolyse zur Entfernung des Templats	95
2.3.4	Die Charakterisierung des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)]s (158)	96
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	100
2.5	Literaturverzeichnis	107
3	Auf dem Weg zum 2D-Polymer – Carbazol-Doppelstrang-Polymere	109
3.1	Vorbemerkungen	110
3.2	Die Darstellung eines Doppelstrang-Polymers unter Verwendung der Glaser-Breslow-Kupplung	117
3.2.1	Die Synthese von 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)carbazol (161) und 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(ethoxycarbonyl-pentyl)-carbazol (162)	117

3.2.2	Die Synthese von 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethinyl-9'-(2-hexyl-decyl)-carbazol-7'-yl]-9-(5-carboxypentyl)carbazol (164)	119
3.2.3	Die Synthese von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxybutyl)carbazol (169)	120
3.2.4	Die Synthese von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''''-carbazolyl)hexanoat (170)	123
3.2.5	Die Charakterisierung von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''''-carbazolyl)hexanoat (170)	124
3.2.6	Die Darstellung des ersten Polymerstrangs Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyl decyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butyl hexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropyl silyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''''-carbazolyl)carbazol]-2',7'-diethinyl (171) über Glaser-Breslow-Kupplung	133
3.2.7	Die polymeranaloge Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe zur Aktivierung des zweiten Monomers	138
3.2.8	Die Darstellung des zweiten Polymerstrangs 173	139
3.2.9	Die Überprüfung der Möglichkeit polymeranaloger Reaktionen an den freien Ethinyl-Gruppen von Poly[2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-ethinyl-9''-(2-hexyl decyl)-carbazol-7''-yl]-9''''-carbazolyl)carbazol] (172) ..	144
3.3	Die Darstellung eines zweisträngigen-Polymers mit Bis(triethylphosphin)-Platin-Komplex in der Hauptkette	148
3.3.1	Die Synthese von Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''''-carbazolyl)carbazol]-2',7'-diethinyl- <i>alt-trans</i> -bis(triethylphosphin)platin] (176)	148

3.3.2	Die Charakterisierung von Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl) ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl- <i>alt-trans</i> -bis(triethylphosphin)platin] (176)	151
3.3.3	Die polymeranaloge Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen an Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl- <i>alt-trans</i> -bis(triethylphosphin) platin] (176) zur Aktivierung der Ethinyl-Gruppen	160
3.3.4	Die Charakterisierung des unlöslichen Rückstands mit Infrarotspektroskopie	162
3.3.5	Test auf polymeranaloge Reaktionen an Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl- <i>alt-trans</i> -bis(triethylphosphin)platin] (176)	163
3.3.6	Die Charakterisierung des Rückstands	165
3.4	Zusammenfassung und Ausblick	166
3.5	Literaturverzeichnis	171
4	Donor-Akzeptor-Copolymere für organische Solarzellen	173
4.1	Die Synthese von 2,7-Bis[2'-iod-9'-(2-hexyldecyl)carbazol-7'-yl]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (188)	174
4.2	Die Synthese von Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2- <i>b</i>]-yl]-indeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-12,15-dion (199)	177
4.3	Die Synthese von Poly(2,7-Bis(9'-(2'-hexyldecyl)carbazol-2-yl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol- <i>alt</i> -bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2- <i>b</i>]-yl]-indeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-12,15-dion) (200)	180

4.4	Die Synthese von Bis-[2,7-diiod-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2- <i>b</i>]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (206)	183
4.5	Die Synthese und Charakterisierung von Poly(9,21-di-(2-hexyldecyl) indeno[1,2- <i>b</i>]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol- <i>alt</i> -bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2- <i>b</i>]-yl]-indeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-12,15-dion) (207)	187
4.6	Die Synthese und Charakterisierung von Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2- <i>b</i>]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (211)	194
4.7	Die Synthese und Charakterisierung von Poly(bis-[thienyl[1,2- <i>b</i>]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol- <i>alt</i> -bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2- <i>b</i>]-yl]-indeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-12,15-dion) (212)	197
4.8	Die Synthese und Charakterisierung von 5,5''''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-penta-thiophen (218)	203
4.9	Die Synthese und Charakterisierung von Poly(3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen- <i>alt</i> -bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2- <i>b</i>]-yl]-indeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-12,15-dion) (219)	205
4.10	Die Synthese von 2,7-Bis(2'-chlorfluoren-9'-on-7'-yl)fluoren-9-on (227a)	211
4.11	Die Integration von Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2- <i>b</i>]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (211) als leiterverbrückten Donor in ein D-A-Polymer mit 2,1,3-Benzothiadiazol als Akzeptor	215
4.12	Zusammenfassung und Ausblick	223
4.13	Literaturverzeichnis	229
5	Experimenteller Teil	233
5.1	Allgemeine Methoden	233
5.2	Analytik	234
5.3	Synthese der Makrozyklen	236

5.4	Synthese der Doppelstrang-Polymere	257
5.5	Synthese der Donor-Akzeptor-Polymere	275
5.6	Literaturverzeichnis	292
6	Danksagung	293
7	Lebenslauf	295

Liste der verwendeten Abkürzungen

2D-WAXS	two-dimensional wide-angle X-ray scattering
AcOH	Essigsäure
d	dublett (NMR)
DMF	N,N-Dimethylformamid
FD-MS	Field Desorption Massenspektrometrie
FF	Füllfaktor
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HBC	Hexa-peri-hexabenzocoronen
HOMO	highest occupied molecular orbital
HOPG	highly ordered pyrolytic graphite
HPLC	high performance liquid chromatography
LED	Light Emitting Diod
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multipllett (NMR)
MALDI-TOF	matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight
Me	Methyl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
NMR	nuclear magnetic resonance
NOESY	nuclear OVERHAUSER enhancement spectroscopy
OPV	organic photovoltaics
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	Phenyl-C61-methylbutyrat
PCBM[70]	Phenyl-C71-methylbutyrat

PEDOT-PSS	Poly(ethylendioxythiophen)-poly(styrenesulfonat)
Ph	Phenyl
PL	Photolumineszenz
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
q	Quartett (NMR)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
STM	scanning tunneling microscopy
t	Triplett (NMR)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl-
TMS	Trimethylsilyl-
UV-vis	ultraviolet-visible absorption spectroscopy

1 Grundlagen und Aufgabenstellung

1.1 Elektrisch leitfähige Polymere

Die Zeitabschnitte in der Geschichte der Menschheit wurden geprägt von Materialien. Während sich die Menschen in der Urzeit die Verwendung von bearbeiteten Steinen als Werkzeuge und Waffen zu Nutze machten, bedeutete im Mittelalter die Erschließung von Metallen für den alltäglichen Gebrauch ein großer Fortschritt. Unser Leben wird heute dominiert von Kunststoffen bzw. Polymeren. Ihre Verwendung hat viele neue Anwendungen erst möglich gemacht. So sind zum Beispiel im Automobilbau Kunststoffe durch ihr geringes Gewicht nicht mehr wegzudenken. Die dort genutzten unterschiedlichen Polymere haben gemein, dass sie zumeist als Isolatoren zur Verkleidung und Abschirmung von metallischen Leitern eingesetzt werden. Dass Kunststoffe aber durchaus auch den elektrischen Strom leiten können, demonstrierten die Arbeiten von Shirakawa, MacDiarmid und Heeger.

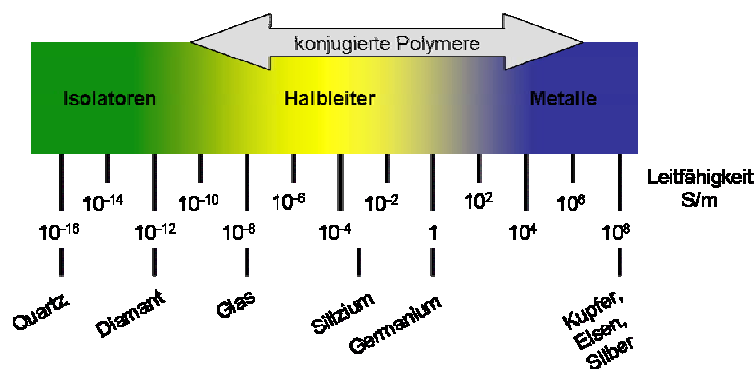


Abbildung 1.1: Übersicht zur Leitfähigkeit von organischen und anorganischen Materialien.

Durch die Zugabe von Iod zu Polyacetylen konnten sie 1977 darstellen, dass sich die elektrische Leitfähigkeit um den Faktor 10^{11} steigern ließ.^{1,2} Damit war der Weg zu organischen Halbleitern als Pendant zu anorganischen möglich.

Welche große Bedeutung diese Entwicklung hatte, wurde nicht zuletzt mit der Nobelpreis-Verleihung an die drei Forscher im Jahr 2000 gewürdigt. Mittlerweile bestimmen unzählige neue Halbleitermaterialien auf Basis von kohlenstoffbasierten Polymeren die Wissenschaft. Dazu zählen unter anderem die in Abbildung 1.2 gezeigten Verbindungen wie Polyacetylen (PA, **1**), Poly(para-phenylen) (PPP, **2**), Poly(para-phenylenvinyl) (PPV, **3**), Poly(para-phenylenethinyl) (PPE, **4**), Polythiophen (PT, **5**), Polypyrrol (PPyr, **6**), Polyanilin (PAni, **7**), Polyfluoren (PF, **8**) und Polycarbazol (PCa, **9**).

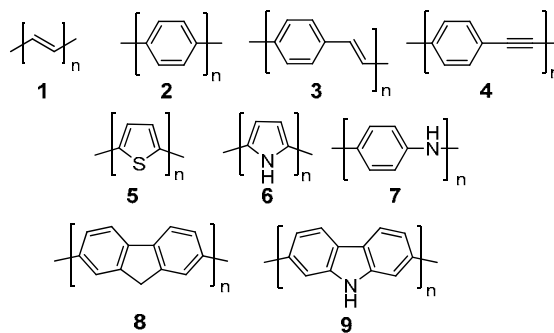


Abbildung 1.2: Beispiele für leitfähige Polymere.

Ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten spiegeln sich in diversen elektronischen Bauelementen wie Solarzellen,³⁻⁵ Leuchtdioden,⁶ Feldeffekttransistoren,⁷⁻¹⁰ und Sensoren^{11,12} wider.

Bis auf Polyanilin weisen alle Systeme das gemeinsame Strukturmerkmal von konjugierten Polymeren auf. Sie bestehen aus einer steifen Kette, die alternierend durch Einfach- (σ -Bindung) und Doppelbindungen (π -Bindung) aufgebaut ist. Während kleine konjugierte organische Moleküle diskrete Molekülorbitale (MO) aufweisen, besteht das MO eines Polymers aufgrund langer konjugierter Ketten aus einer Vielzahl von Einzel-MOs, deren Energiedifferenz nicht mehr unterscheidbar ist. Es bildet sich daher eine bandartige Struktur aus, die die elektrischen Eigenschaften der Verbindung bestimmt.

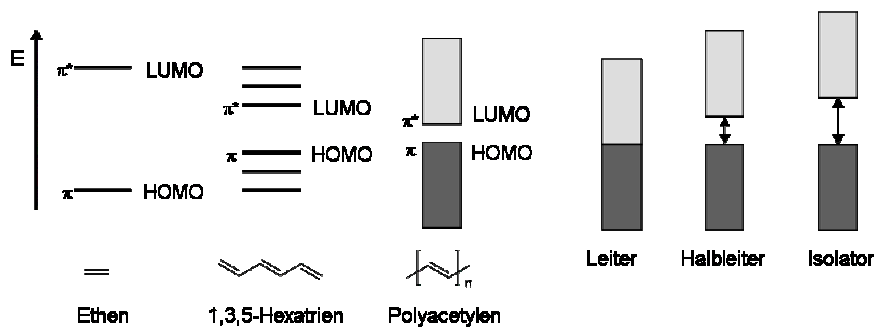


Abbildung 1.3: Vereinfachte Darstellung zu Molekülorbitalen (links) und dem Bandlücken-Unterschied von Werkstoffen (rechts).

Der Abstand zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) bestimmt die Bandlücke des Materials. Die Größe der Bandlücke entscheidet, wieviel Energie mindestens notwendig ist, um ein Elektron aus seinem Grundzustand in einen angeregten Zustand anzuheben. Konjugierte Polymere haben häufig eine Bandlücke von 1 – 3 eV,^{13,14} die ihren Einsatz in optischen Bauelementen bestimmt. Wie gut die Delokalisierung der Elektronen entlang der Kette ist, hängt mit der Qualität der Überlappung der π -Orbitale zusammen.

Die meisten Verbindungen in Abbildung 1.2 sind in ihrer gezeigten Form praktisch unlöslich. Erst durch die Einführung von Löslichkeitsvermittelnden Substituenten sind Charakterisierung und Prozessierbarkeit gegeben. Alkyl- oder Arylgruppen erzwingen jedoch aufgrund ihres sterischen Anspruchs eine Verdrillung der Hauptkette und reduzieren die Überlappung der Orbitale. Ein Ansatz ist daher die Verwendung von verbrückten aromatischen Bausteinen wie Fluoren oder Carbazol. Die zweite Bindung zwischen den Aromaten führt nicht nur zu einer Blockierung der Rotationsmöglichkeit der Biphenyle untereinander, sondern gibt auch die Gelegenheit zur Integration Löslichkeit vermittelnder Gruppen an den Brückenstellen.

Zusammen mit ihren elektronischen und chemischen Eigenschaften macht diese Verbrückungen Carbazol und Fluoren zu zwei sehr interessanten Ausgangsverbindungen für organische Halbleiter-Verbindungen.

In dieser Arbeit soll die vielseitige Verwendbarkeit von Carbazol gezeigt werden. Neben linearen konjugierten Systemen lassen sich auch ungewöhnliche Strukturen wie große konjugierte Zyklen darstellen. Bevor darauf eingegangen wird, ist es hilfreich, sich mit den typischen, für die Polymerisationen geeigneten, Kupplungsreaktionen konjugierter Bausteine vertraut zu machen. Danach werden die wichtigsten Methoden zur Darstellung von substituierten Carbazolen besprochen.

1.2 Kupplungsreaktionen

Metallkatalysierte Kupplungsreaktionen haben in den letzten Jahrzehnten den Zugang zu nahezu allen heute dargestellten funktionellen Materialien erst möglich gemacht. Einige der Reaktionen, die speziell für die Synthese der Verbindungen in dieser Arbeit am wichtigsten waren, sollen hier kurz vorgestellt werden. Zunächst sei dabei auf die Palladiumkatalysierte Suzuki-Reaktion eingegangen. Sie erlaubt die Kupplung von Arylbromiden und -iodiden mit Arylboronsäuren und deren Estern unter Ausbildung einer Aryl-Aryl-Bindung. Die Reaktion verläuft dabei nach dem in Abbildung 1.4 gezeigten Mechanismus.

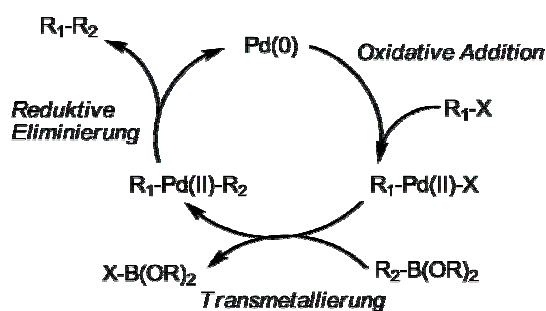


Abbildung 1.4: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus der Suzuki-Kupplung.

Durch die oxidative Addition des Arylhalogenids an den Palladium(0)-Katalysator beginnt der Zyklus. Im nächsten Schritt erfolgt die Transmetallierung. Dabei wird der zweite Aryl-Baustein ebenfalls auf den Pd(II)-Komplex übertragen, während das Halogenid auf die Borverbindung wechselt. Unter Regenerierung der ursprünglichen Palladium(0)-Quelle gelingt im letzten Schritt die Aryl-Aryl-Kupplung (reduktive Eliminierung). Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus gilt auch für die Stille-Kupplung mit Organozinn-Verbindungen. Suzuki- und Stille-

Reaktionen eignen sich sehr gut für die Darstellung von Co-Polymeren. Um hohe Molekulargewichte zu erreichen, ist allerdings aufgrund der Carothers-Gleichung exakt auf die Einhaltung der Stöchiometrie zu achten.

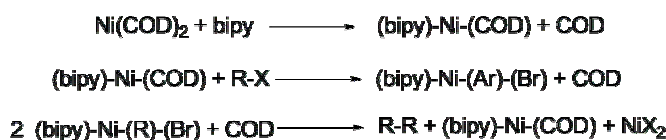


Abbildung 1.5: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus der Yamamoto-Kupplung.

Dieser Nachteil lässt sich zumindest für Homo-Polymere umgehen. Die Yamamoto-Reaktion erlaubt neben der Dimerisierung von Arylchloriden und –bromiden vor allem den Aufbau von hochmolekularen Homopolymeren und statistischen Co-Polymeren. Der angenommene, aber noch nicht vollständig geklärte Mechanismus, ist in Abbildung 1.5 gezeigt. In einem vorgelagerten Schritt erfolgt zunächst ein Austausch des Cyclooctadien-Liganden (COD) gegen 2,2-Bipyridyl (bipy). Anschließend findet die oxidative Addition des Arylbromids an den Ni(0)-Komplex statt. Unter Disproportionierung wird die Aryl-Aryl-Bindung gebildet. Des Weiteren erfolgte die Regeneration eines Ni(0)-Komplexes sowie die Bildung eines Ni-Salzes. Unvorteilhaft ist, dass der Nickel-Katalysator stöchiometrisch eingesetzt werden muss. Verglichen mit der Suzuki-Reaktion ist die Yamamoto-Kupplung damit nicht nur eine sehr teure Reaktion, sondern führt auch zu hohen Nickelrückständen in den Polymeren, die sich nur mühsam wieder entfernen lassen.

Eine weitere wichtige Reaktion ist die oxidative Kupplung von terminalen Acetylenen,¹⁵ die auf ihren Entdecker Carl Glaser im Jahr 1869 zurückgeht.^{16,17} Der damalige Kekulé-Schüler fand heraus, dass Kupfer(I)-phenylacetylid **B** an der Luft eine langsame Dimerisierung eingeht und Diphenylbutadiin **C** bildet. Eine bereits frühe technische Anwendung wurde der später als Glaser-Kupplung bekannt gewordenen Reaktion zu Teil, als Baeyer 1882 die Synthese von Indigo gelang.¹⁸

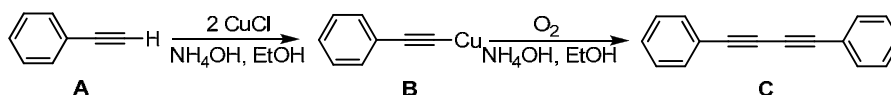


Abbildung 1.6: Die erste von Glaser beschriebene Acetylenkupplung.^{16,17}

Neben der häufig schlechten Kristallisation neigen Kupfer(I)-Derivate allerdings im trockenen Zustand zur Explosion, was die Praktikabilität deutlich einschränkte. Eine weiterer Meilenstein bei der Entwicklung der oxidativen Kupplung von Acetylenen waren daher die Arbeiten von Eglinton und Galbraith, die sie 1956 veröffentlichten.¹⁹ Sie konnten zeigen, dass sich terminale Acetylene in Methanol/Pyridin durch Zugabe von Kupfer(II)-Salzen intramolekular koppeln lassen.^{20,21} Dank der *in situ* erzeugten Kupfer(I)-acetylide war es damit nicht mehr notwendig, selbige zunächst zu isolieren und später an der Luft zu oxidieren.

Eine wichtige Modifikation der Glaser-Kupplung stellte Hay 1962 vor.²² In Gegenwart katalytischer Mengen des zweizähligen Liganden N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Kupfer(I)-chlorid wurde die oxidative Kupplungsreaktion von Phenylacetylen unter Sauerstoffzufuhr durchgeführt. Als vorteilhaft erwies sich diese Methode durch die nun erhöhte Löslichkeit der reaktiven Spezies. 1985 veröffentlichten Breslow et al. eine sehr milde Kupplungsvariante, bei dem wasserfreies Kupfer(I)- und Kupfer(II)-chlorid unter Ausschluss von Sauerstoff den terminalen Acetylen zugesetzt wurde.²³ Als Lösungsmittel diente dabei Pyridin.

Eine nicht Metall-katalysierte, aber dennoch sehr wichtige Reaktion für die Veresterungen in den Kapiteln 2 und 3 ist die Mitsunobu-Reaktion.²⁴ Der Mechanismus ist in Abbildung 1.7 dargestellt²⁵. Zunächst greift das Triphenylphosphin über sein freies Elektronenpaar nucleophil das Diethyldiazocarboxylat (DEAD) an. Im nächsten Schritt kommt es zu einer Deprotonierung der Carboxylgruppe und es lässt sich ein Betain-Intermediat formulieren. Das Carboxylat-Anion deprotoniert daraufhin den Alkohol R₂OH.

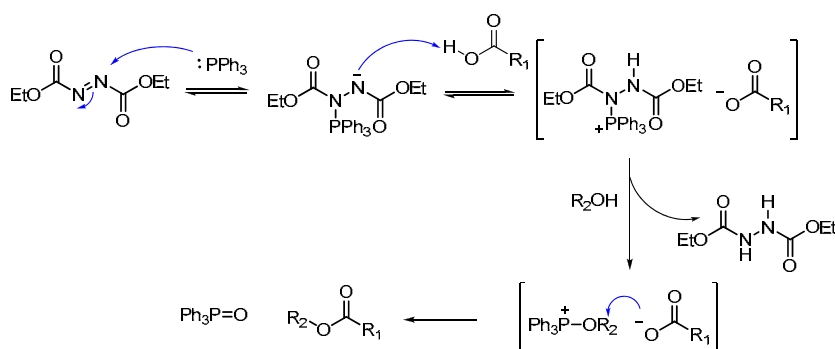


Abbildung 1.7: Mechanismus der Mitsunobu-Reaktion.²⁴

Es bildet sich ein Alkoxid, das über eine Substitution an das Phosphonium-Ion gebunden wird. Da Triphenylphosphinoxid als gute Abgangsgruppe bekannt ist, führt die Abspaltung zum gewünschten Ester.

1.3 Oligo- und Poly(carbazole)

Carbazol ist eine sehr häufig verwendete Verbindung in organischen konjugierten Polymeren für optoelektronische Anwendungen. Die erste Nutzung in der Elektronikindustrie, wenn auch in einer nicht konjugierten Form, geht auf die Photoleitfähigkeit von Polyvinylcarbazol zurück.^{26,27} In Verbindung mit entsprechenden Elektronenakzeptoren erlaubte dieses Kompositmaterial unter Beleuchtung durch Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes eine ausreichende Leitfähigkeit für den Betrieb eines Fotokopierers.²⁶ Carbazol bringt zudem einige Vorteile gegenüber anderen Materialien mit. In seiner unsubstituierten Form kann es als Destillat von Steinkohleteer gewonnen werden und ist damit recht günstig zugänglich. Aufgrund seines vollständig aromatischen Systems ist Carbazol sehr stabil gegenüber Umwelteinflüssen. Das Stickstoffatom in der 9-Position führt nicht nur zu einer vollständigen Planarisierung, sondern erlaubt zusätzlich die Einführung von Löslichkeit vermittelnden Gruppen für die bessere Prozessierbarkeit der Verbindungen. Des Weiteren trägt die Verbrückung der Biphenyl-Einheit im entsprechenden Polymer zu einer niedrigeren Bandlücke verglichen mit traditionellen Poly(para-phenylen)en (PPP) bei.²⁸

Grundsätzlich sind zwei unterschiedliche Substitutionsmuster am Carbazol zu unterscheiden:

Die 3,6-Position (A) und die 2,7-Position (B).

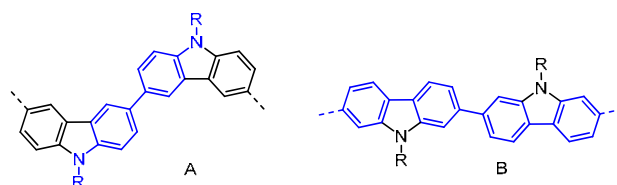


Abbildung 1.8: 3,6- vs. 2,7-substituiertes Carbazol.

Bei Carbazol-Oligomeren und –Polymeren, die über die 3,6-Position aufgebaut sind, führt der Winkel in der Wiederholungseinheit zu einer wellenförmigen Struktur der Kette.²⁸ Über solche Carbazol-Derivate lässt sich keine Konjugation der π -Elektronen entlang einer längeren Kette realisieren.^{29,30} 3,6-Polycarbazol zeigte daher ein Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaxima bei 310 nm respektive 410 nm.²⁸ Die Konjugation verläuft über eine *meta*-Verknüpfung der Phenylringe oder über den Stickstoff und kann am besten über eine substituierte 1,4-Diaminobiphenyl-Struktur (A) beschrieben werden.³¹ Ein Aufbau von Carbazol-Oligomeren und –Polymeren über die 2,7-Position (B) erlaubt dagegen durch die *para*-Bindungsknüpfung die uneingeschränkte Konjugation der Phenylene. Ein erstes 2,7-Polycarbazol, dargestellt von Leclerc et al., zeigte ein Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaximum bei 380 nm bzw. 417 nm.³² Damit war die Absorption verglichen zur *meta*-Verknüpfung um 70 nm bathochrom verschoben. Der direkte Zugang zu 2,7-substituierten Ausgangsverbindungen für die Darstellung von 2,7-Polycarbazol und seinen Oligomeren ist, im Gegensatz zu dem Analogon Fluoren, verwehrt. Das Stickstoffatom führt durch seine dirigierende Wirkung dazu, dass elektrophile Substitutionen vorrangig in 3,6-Position erfolgen.²⁸ Über eine Bromierung erhält man zunächst 3,6-Dibromcarbazol (blau, Abbildung 1.9).³³

Weiteres Brom im Überschuss greift anschließend die *ortho*-Positionen (1,8; orange) an. Bei Fluoren hingegen erfolgt die Bromierung zu Beginn in 2,7-Stellung (blau).³⁴

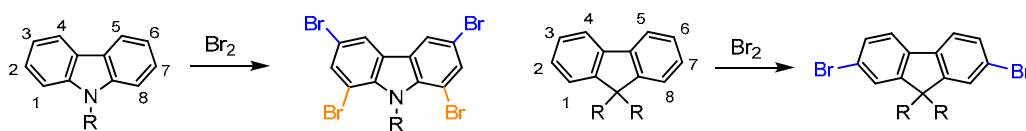


Abbildung 1.9: Bromierung als Beispiel einer elektrophilen Substitution an Carbazol und Fluoren.

Es war daher ein anderer Syntheseweg für 2,7-substituierte Carbazole notwendig. 2001 veröffentlichte Leclerc et al.³² eine Syntheseroute für 2,7-Dichlorcarbazol. Diese führte über eine Suzuki-Reaktion³⁵ von 1-Brom-4-chlornitrobenzol (**11**) mit *p*-Chlorphenylboronsäure (**10**) und anschließenden reduktiven Ringschluss (Cadogan-Reaktion³⁶).

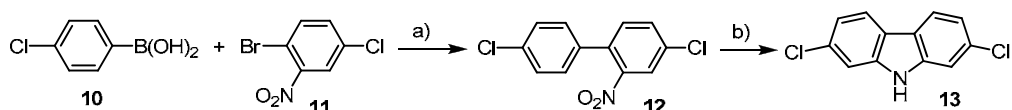


Abbildung 1.10: Darstellung von 2,7-Dichlorocarbazol; Reaktionsführung: a) Toluol, H₂O, Aliquat 336, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, 75 %; b) P(OEt)₃, 170 °C, 50 %.

Die Cadogan-Reaktion wurde in Triethylphosphit bei hohen Temperaturen (170 °C) durchgeführt. Für Homopolymerisationen nach Yamamoto eignet sich das Dichlorderivat sehr gut. Für metallkatalysierte Hetero-Kupplungsreaktionen nach Suzuki oder Stille benötigt man jedoch die Dibrom- oder Diiod-Verbindung (siehe Kapitel 1.2).

Bereits 1991 schlug Olah et al.³⁷ eine dreistufige Synthese von 2,7-Dibromcarbazol (**17**) vor (Abbildung 1.11). Mit einer Gesamtausbeute von weniger als 20 % war sie allerdings wenig praktikabel für die Darstellung größerer Mengen. Diese wurden erst durch die Entwicklung einer neuen Route von Dierschke während seiner Dissertation in der Müllen-Gruppe möglich.³⁸

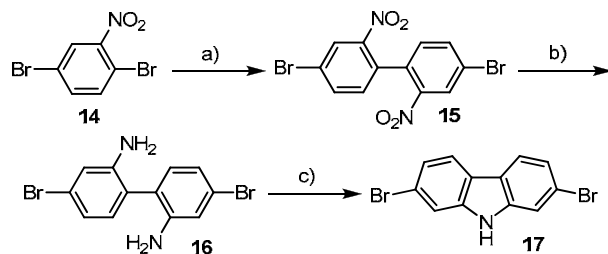


Abbildung 1.11: Darstellung von 2,7-Dibromcarbazol; Reaktionsführung: a) Cu(0), 180 °C, b) THF, H₂O, Sn, HCl; c) Nafion-H.³⁷

In dieser zweistufigen Synthese erfolgten zunächst die Mononitrierung von 4,4'-Dibrombiphenyl (**18**) und anschließend der reduktive Ringschluss nach Cadogan.³⁶

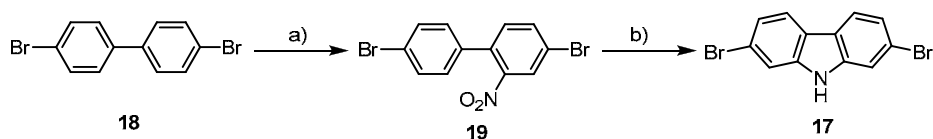


Abbildung 1.12: Darstellung von 2,7-Dibromcarbazol nach Dierschke und Müllen et al.³⁸; Reaktionsführung: a) AcOH, HNO₃, 100 °C, 91 %; b) P(OEt)₃, 170 °C, 52 %.

Ein 2,7-Diiodcarbazol wurde ebenfalls von Leclerc et al.³² publiziert. Die vierstufige Syntheseroute war aber hinsichtlich des Kosten/Nutzen-Effekts gegenüber der Dibromverbindung nicht von Interesse.

Neben symmetrischen Dihalogencarbazolen lassen sich auf ähnliche Weise auch asymmetrische Carbazole herstellen. Ein besonders wichtiger Baustein ist 2-Brom-7-chlorcarbazol (**23**).³⁹

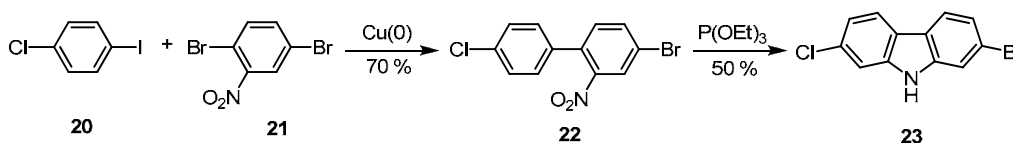


Abbildung 1.13: Darstellung von asymmetrischem 2-Brom-7-chlorcarbazol (**23**).

Die zweistufige Synthese ging von 4-Chloriodbenzol (**20**) und 2,5-Dibromnitrobenzol (**21**) aus. In einer Kupfer(0)-katalysierten Ullman-Reaktion reagierte das Bromatom in *ortho*-Stellung zur Nitrogruppe nahezu selektiv mit dem Iodatome des 4-Chloriodbenzols. Danach erfolgte der reduktive Ringschluss von **22** zu **23** in Triethylphosphit.

Der von Freeman et al.⁴⁰ vorgeschlagene Ringschluss unter Verwendung von Triphenylphosphin statt Triethylphosphit verhindert die Alkylierung (Bildung von N-Ethylcarbazol) des Carbazols. Die dabei erzielten Ausbeuten wurden mit bis zu 75 % angegeben. Selbst durchgeführte Testreaktionen im Labor konnten diese Ausbeuten nicht bestätigen. Daher sind alle dargestellten Carbazole in dieser Arbeit mit Triethylphosphit gewonnen worden.

2-Brom-7-chlorcarbazol (**23**) bietet den Vorteil, dass man eine Seite (Brom) durch metallkatalysierte Reaktionen (Suzuki, Stille) modifizieren kann, ohne dass das Chloratom mitreagiert oder abgespalten wird. Auch Lithierungen sind in dessen Gegenwart möglich. Für die Einführung von Löslichkeitsfördernden Gruppen wie Alkylketten oder alkylierten Aryl-Einheiten dienen sowohl die NH-Funktion als auch die 3,6-Positionen. Während die Alkylierung am Stickstoff über starke Basen mit Alkylbromiden erfolgt,³² kann über eine Friedel-Crafts-Acylierung in 3,6-Positionen mit aliphatischen und aromatischen Säurechloriden die Löslichkeit verbessert werden.⁴¹ Die dabei entstehenden Diketone sind Schlüsselverbindungen für leiterartig verbrückte Verbindungen. Das steife Gerüst von Carbazol erlaubt nicht nur die Darstellung von linearen Strukturen. Sowohl

von 3,6-Carbazol als auch von 2,7-Carbazol wurden zyklische Verbindungen synthetisiert. Die Darstellung dieser ringförmigen Materialien wird im kommenden Abschnitt beleuchtet.

1.4 Formpersistente, konjugierte Makrozyklen

Formpersistente, (persistere (lat.) – verharren) konjugierte Makrozyklen (makros (griech.) – groß, weit; cyclus (lat.) – Kreis) vereinen Aspekte der modernen organischen Synthese, Polymerwissenschaft und supramolekularen Chemie und stellen ein Bindeglied zwischen den einzelnen Disziplinen dar.^{42,43} Die klassische organische Synthese ist geprägt von der strukturierten Darstellung klar definierter, analytisch reiner Verbindungen. In der Polymerchemie ist dies nicht möglich. Ein monodisperses Polymer, d. h. mit nur einer definierten Kettenlänge zu erhalten, ist praktisch unmöglich. Ein interessanter Aspekt an formstabilen Makrozyklen ist es daher, herauszufinden, wie weit sich das Konzept der organischen Synthese auf das Gebiet der supramolekularen Verbindungen übertragen lässt. Dies betrifft insbesondere die Größe der Ringe. In den letzten Jahrzehnten war es durch intensive Forschung möglich, dass nun bereits zyklische Systeme von mehreren Nanometern Durchmesser dargestellt werden können. Die Eigenschaften von makromolekularen Verbindungen werden bestimmt durch ihre räumliche Anordnung und ihre intermolekularen Wechselwirkungen. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei in ihrer Struktur. Flexible Makrozyklen, deren Rückgrat durch den Einbau von beispielsweise Alkylketten nicht vollständig konjugiert ist,⁴⁴⁻⁵⁶ haben zwar prinzipiell einen Innenraum, doch können sie diesen nicht ständig aufrecht erhalten. Formpersistente Makrozyklen bieten dagegen durch ihren steifen Aufbau einen Hohlraum, der klar von der äußeren Umgebung getrennt ist. Bei solchen Makrozyklen beobachtet man die Aggregation zu kolumnaren, röhrenähnlichen Strukturen⁵⁶⁻⁶⁸ oder spezifische Wirt-Gast-Beziehungen.⁶⁹⁻⁷³ Durch die steife Form lassen sich unterschiedliche funktionelle Gruppen in wohl definierten Abständen platzieren.⁷⁴⁻⁷⁶ Aufgrund der großen Vielfalt an Ringsystemen werden nachfolgend nur aromatische Zyklen mit steifen Bausteinen wie zum Beispiel Phenylen-Einheiten besprochen.^{77,78} Andere Klassen

wie die biologisch wichtigen Cyclodextrine⁷⁹⁻⁸⁷, Cyclopeptide⁸⁸⁻⁹⁵ oder Metallacyclen⁹⁶⁻¹⁰¹ müssen außen vor bleiben.

Grundlegende Arbeiten zur Darstellung von zyklischen Verbindungen lieferte Staab et al. mit der Synthese von nicht funktionalisiertem Cyclohexa-m-phenylen.¹⁰² In der 1967 veröffentlichten Arbeit wurden verschiedene Strategien zur Verwendung der oxidativen Grignard-Kupplung verglichen.

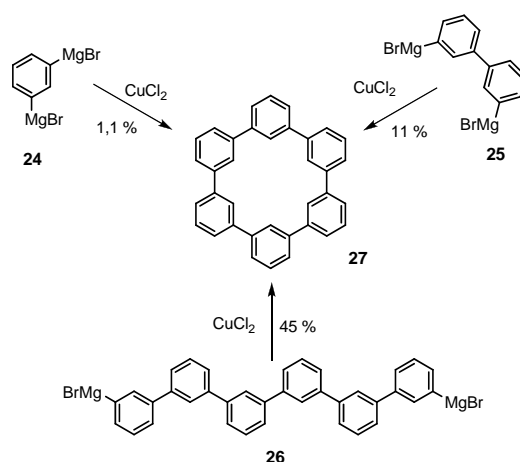


Abbildung 1.14: Ansätze zur Darstellung von Cyclohexaphenylen nach Staab.

Dabei kamen die Monomere **24**, **25** und **26** zum Einsatz. Die statistische Kupplung des einfachsten Monomers **24** ergab neben verschiedenen Oligomeren 1,1 % an zyklischer Verbindung **27**. Eine deutliche Verbesserung um den Faktor 10 (11 %) konnte erzielt werden, wenn man von der dimeren Vorstufe **25** ausging. Die Anzahl an notwendigen Kupplungsreaktionen verringerte sich dabei um die Hälfte (von 6 auf 3). Die Zyklisierung des Hexamers **26** brachte eine Ausbeute von 45 %. Hierfür war nur eine einzelne intramolekulare Kupplung notwendig. Staab et al. konnten damit zeigen, dass eine Verringerung der Anzahl an Reaktionsschritten bei der Zyklisierung zu einer deutlichen Verbesserung der Ausbeute führte.

Der Chemiker steht damit vor der Synthese von Zyklen vor einer schwierigen Entscheidung. Die Verwendung eines einfachen Monomers führt nur zu einer sehr geringen Menge an zyklischer Verbindung, im schlimmsten Fall wird sogar gar kein Produkt erhalten. Zusätzlich entsteht ein sehr komplexes Reaktionsgemisch, das eine Auftrennung äußerst kompliziert gestaltet.

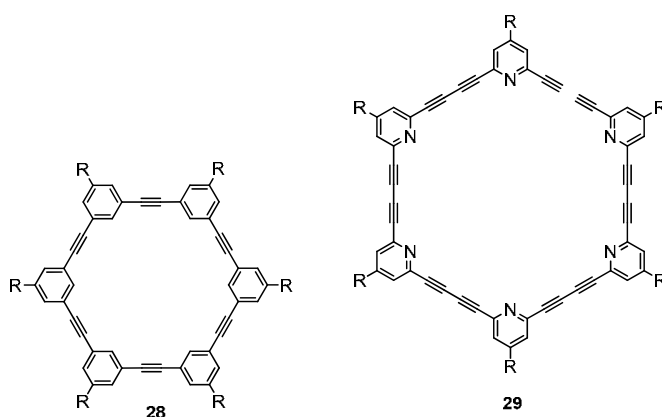


Abbildung 1.15: Makrozyklen von Moore¹⁰³ und Tobe.⁷³

Der alternative Ansatz besteht in der synthetisch anspruchsvollen Form, die Vorstufe zum Zyklus möglichst vollständig als „lineare“ Verbindung darzustellen und die Ringschlussreaktion auf eine oder zwei Kupplungen zu begrenzen. Die Komplexität dieses Problems nimmt mit steigender Ringgröße weiter zu. Einen wichtigen Beitrag zur Lösung dieses Problems lieferten Moore et al. 1992.¹⁰³ Sie veröffentlichten eine Strategie für die konvergente, sich wiederholende Synthese von wohl definierten, oligomeren Vorläufer-Verbindungen von Ringstrukturen. Die Zyklisierung ergab Makrozyklus **28** in 75 % Ausbeute. Die Reaktion wurde dabei unter hochverdünnten Bedingungen durchgeführt. Ziel war es, durch die hohe Verdünnung nur *intramolekulare* Reaktionen zu ermöglichen und *intermolekulare* zu verhindern.

Die Syntheseroute von Moore war deutlich effektiver als die statistische Variante. Staab und Neunhoeffler hatten **28** bereits 1974 unter Verwendung der mehrfachen intermolekularen Stephens-Castro-Reaktion des Kupfersalzes von *m*-Iodphenylacetylen dargestellt, allerdings nur in einer Ausbeute von 4,6 %.¹⁰⁴

Ähnliche Zyklen unter Verwendung der Glaser-Eglinton-Kupplung zur Schließung des Rings (**29**) wurden von Tobe et al. beschrieben.⁷³ Im Gegensatz zu Moore wurde hier mit Pyridin ein Heteroaromat in den Zyklus integriert, der eine weitere Funktionalisierung des Innenraums erlaubte. Die vorangegangenen Strukturen von Staab, Moore und Tobe hatten gemeinsam, dass die Geometrie der Ausgangsverbindungen die Zyklisierung ermöglichten. Die *ortho*- bzw. *meta*-Substituierung begünstigte durch ihren intrinsischen Winkel die Bildung von Dreiecken, Vierecken, Fünfecken, usw.

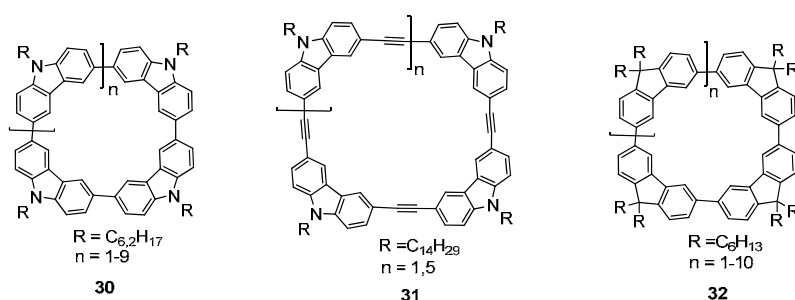


Abbildung 1.16: Makrozyklen, beschrieben von Strohriegl,¹⁰⁵ Maruyama¹⁰⁶ und Hogen-Esch.¹⁰⁷

Auch verbrückte Biphenyle wie Fluoren oder Carbazol eignen sich wie bereits angedeutet zur Darstellung von Makrozyklen nach der statistischen Variante, vorausgesetzt, die reaktiven Funktionalitäten befinden sich in 3- und 6-Stellung. Auf diese Weise konnte Maruyama Struktur **31** als zyklisches Tetra- bzw. Oktamer (14,3 bzw. 5,4 %) isolieren.¹⁰⁶ Hogen-Esch et al. konnten das Fluoren-Tetramer **32** als Hauptkomponente der Polymerisation von alkyliertem 3,6-Dibromfluoren abtrennen und charakterisieren.¹⁰⁷ Über MALDI-TOF konnten darüber hinaus noch zyklische Strukturen bis $n = 10$ beobachtet werden. Eine ähnliche Beobachtung für Carbazol (**30**) hatte bereits Strohriegl wenige Jahre zuvor beschrieben.¹⁰⁵

Den bisher größten bekannten Makrozyklus, basierend auf der sich wiederholenden Synthese unter Verwendung der Acetylen-Schutzgruppen-Chemie stammt von der Gruppe um Mayor.¹⁰⁸ Grundlage für die Darstellung von **34** war das Hexadecagon als geometrische Figur. Der Innenwinkel eines solchen Sechzehnecks beträgt $157,5^\circ$. Einen sehr ähnlichen Winkel mit 155° lieferte die Wiederholungseinheit des Hexadecamers **33**.

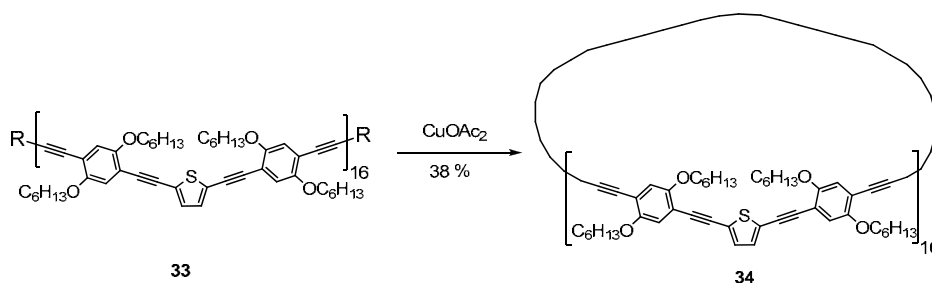


Abbildung 1.17: Makrozyklus von Mayor mit dem bisher größten Durchmesser.¹⁰⁸

welches durch mehrfache Dimerisierungen aufgebaut werden konnte. Unter hoher Verdünnung ($\sim 10^{-5}$ mol/l) wurde die Zyklisierung erfolgreich durchgeführt. Die Ausbeute nach Aufreinigung an Verbindung **34** lag bei 38 %. Der Durchmesser von **34** betrug fast 12 nm.¹⁰⁸

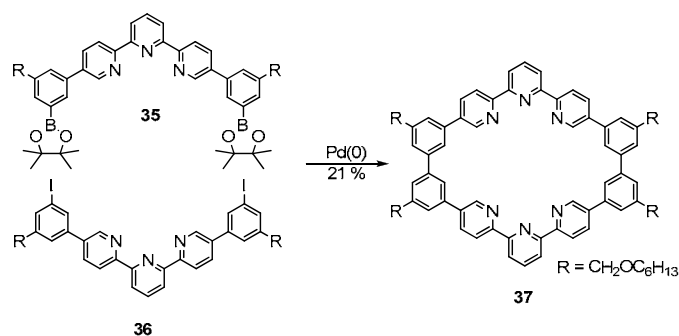


Abbildung 1.18: Makrozyklus nach Schlüter¹⁰⁹⁻¹¹⁴ durch Ringschluss mit Suzuki-Reaktion.

Beispiele für die Synthese von reinen Phenylen-basierten Makrozyklen mit und ohne Heteroatomen auf der Basis von Suzuki-Kupplungen stammen von Schlüter et al.¹⁰⁹⁻¹¹⁴ Durch stufenweisen Aufbau mittels Stille-Kupplung und deren Selektivität von Iod gegenüber Brom bzw. Trimethylstannyl-Verbindungen gegenüber Boronsäureester-Gruppen ließen sich die zwei Bausteine **35** und **36** darstellen, die unter Katalyse von Palladium(0) zu **37** zyklisiert wurden.

Eine weitere Kupplungsmethode zum Aufbau von Zyklen geht zurück auf die Bildung sogenannter „Lipshutz Cuprate“ (**39**).^{115,116} Dabei werden zwei Äquivalente eines Lithium-Reagenzes (**38**) mit CuCN gekoppelt. Über eine oxidative Elektronentransferreaktion mit 1,4-Benzochinon-Derivaten (**40**) lassen sich Biphenyle und Oligophenylene wie **41** in moderaten bis hohen Ausbeuten darstellen.

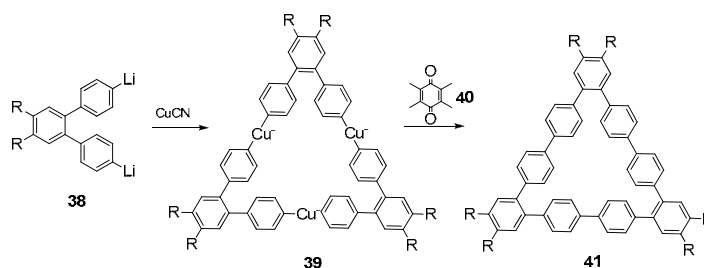


Abbildung 1.19: Zyklisierungen mit Lipshutz Cupraten.¹¹⁶

Als sehr interessante Bausteine für optoelektronische Bauelemente wie Laser und Transistoren gelten Thiophen-basierte Materialien.^{117,118} Dass sich auch große, reine Thiophen-Makrozyklen darstellen lassen, berichteten Bäuerle et al.¹¹⁹⁻¹²² Dafür wurden zunächst das Trimer **42** bzw. Pentamer **43** synthetisiert. Zyklische Trimere und Tetramere von **42** und **43** konnten isoliert werden, wobei unter der statistischen Zyklisierung auch Strukturen bis hin zum Heptamer über MALDI detektiert wurden. Die Butadiin-Einheiten in den Ringen **44** - **47** wurden im

Anschluss durch die Umsetzung mit Na_2S in Thiophen-Bausteine umgewandelt. Dadurch konnten die reinen Thiophen-Zyklen **48** - **50** erhalten werden.

Die Thiophen-Zyklen von Iyoda et al.^{123,124} (**52** - **55**) wurden durch McMurry-Kupplung¹²⁵ von Dialdehyd **51** mit niedervalentem Titan dargestellt. Besonders die beiden größeren Zyklen **54** und **55** waren aufgrund der vielen Doppelbindungen im Ringgerüst sehr flexibel.

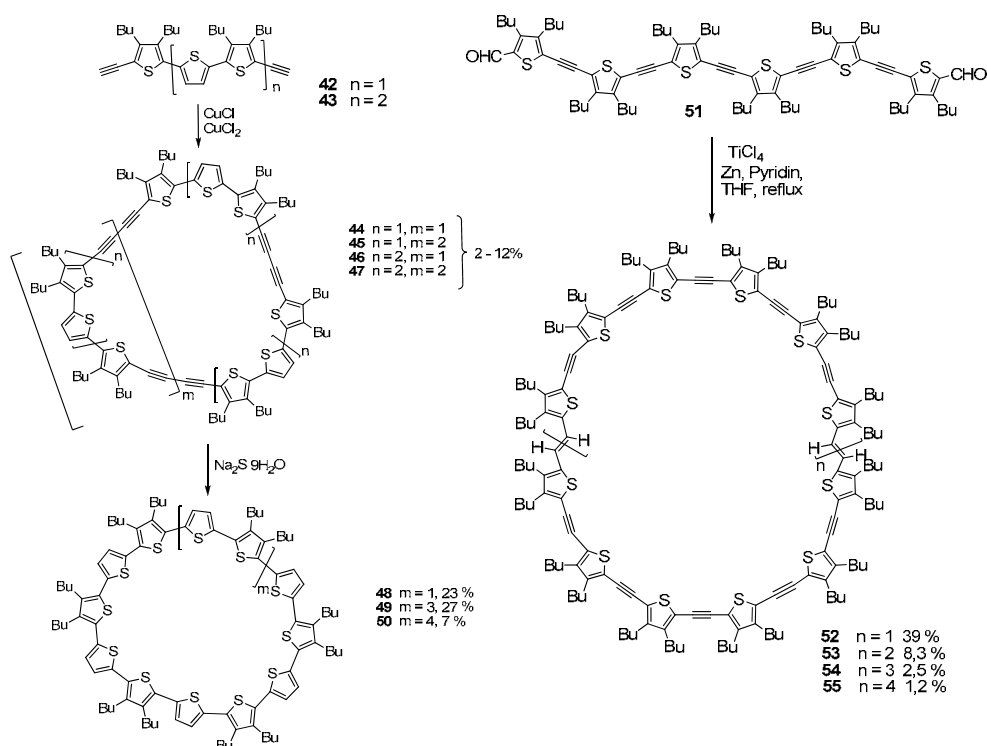


Abbildung 1.20: Thiophen-Makrozyklen von Bäuerle¹¹⁹⁻¹²² und Iyoda.^{123,124}

Makrozyklen mit Porphyrin-Einheiten in Rückgrat nehmen eine besondere Stellung ein. Durch Verwendung von *meta*-substituierten Aryleinheiten, die einen Winkel von 120° induzieren, lassen sich schrittweise, nach dem Konzept von Moore, große Zyklen aufbauen. Eine erste Verbindung dieser Art wurde von Gossauer 1999 veröffentlicht.¹²⁶

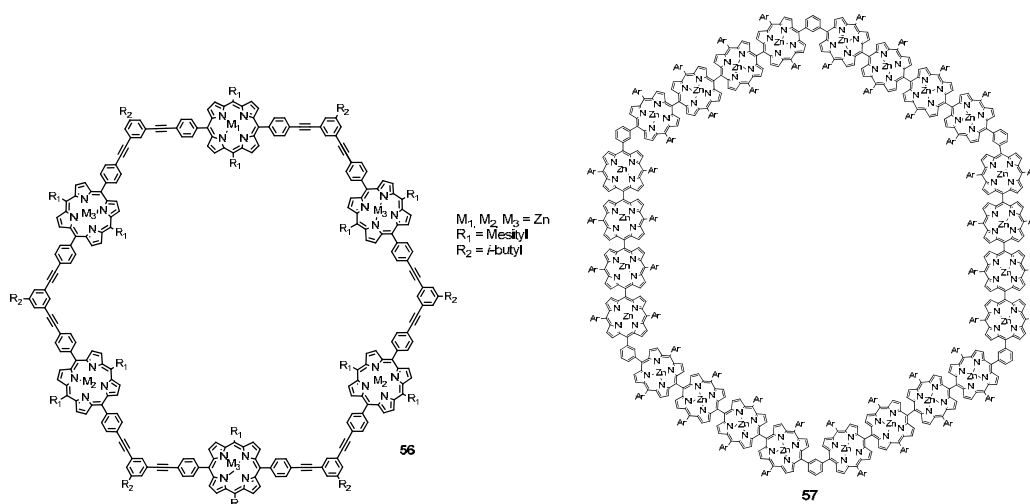


Abbildung 1.21: Makrozyklen von Gossauer¹²⁶ und Osuka.¹²⁷

Aus einem linearen Hexamer ließ sich **56** in 20 – 30 %iger Ausbeute darstellen. Die geringe erhaltene Menge von etwa 0,5 mg war der höchst aufwendigen Synthese des linearen Analogon geschuldet. Weitaus größere Zyklen mit einer höheren Anzahl an Porphyrinen stammen von der Gruppe um Osuka.¹²⁷ Verbindung **57** mit 24 Porphyrinen konnte durch wiederholte Dimer- und Trimerisierung von kleineren Bausteinen erhalten werden.¹²⁷ Der Durchmesser des Zyklus betrug dabei innen 6,2 nm (Seite zu Seite) und außen 7,5 nm (Ecke zu Ecke).

Neben den rein durch die Geometrie der Bausteine dargestellten Zyklen bieten Porphyrine noch eine weitere Möglichkeit, große ringförmige Systeme darzustellen. Porphyrine selbst sind schon kleine Zyklen, die es ermöglichen, Metallionen zu komplexieren. Diese Metallionen können, je nach der Anzahl ihrer Koordinationsstellen, weitere Liganden binden. Die Ausnutzung dieser Komplexmöglichkeit zur Darstellung von Makrozyklen wurde zuerst 1990 von Sanders et al. beschrieben.^{128,129} Es konnte gezeigt werden, dass es nicht unbedingt notwendig ist, dass vollständige lineare Äquivalent zum Zyklus zu synthetisieren, sondern dass durch Verwendung von geeigneten Liganden bereits kleinere Vorstufen sich gut zyklisieren lassen. Der Ligand kann dabei als Templat oder „molekulare Schablone“ angesehen werden.

„A chemical template organizes an assembly of atoms, with respect to one or more geometric loci, in order to achieve a particular linking of atoms.” – D. A. Bush¹³⁰

Durch die Koordination an diesen Baustein werden die Reaktionspartner bereits in räumlicher Nähe gehalten, so dass man nicht mehr von rein intermolekularen Reaktionen sprechen kann. In Abbildung 1.22 ist der Reaktionsschritt für die Darstellung von **61** und **62** gezeigt. Ausgehend von **58** ließ sich unter Verwendung von Pyridyl-Ligand **59** oder **60** eine Dimer- bzw. Trimerisierung durchführen. Die erhaltenen Ausbeuten von 50 (**62**) bzw. 70 % (**61**) waren sehr gut und konnten durch Reaktionsführung ohne Templat bei weitem nicht erzielt werden.

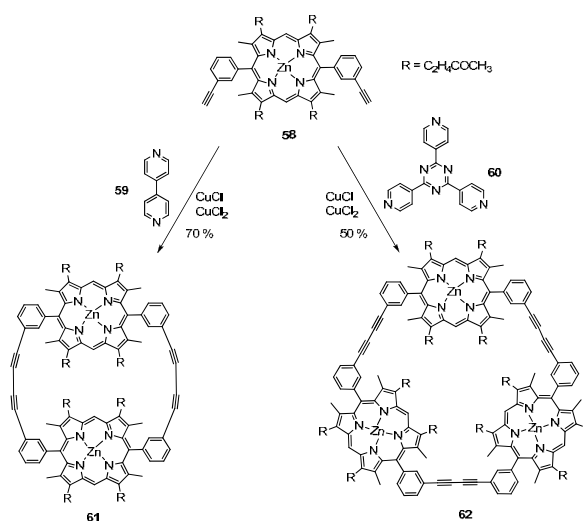


Abbildung 1.22: Templat-Synthese von **61** und **62** nach Sanders.^{128,129}

Während Verbindung **58** noch weiterhin durch ihre Geometrie partiell für einen Zyklus vorgeformt war, konnte Anderson et al. kürzlich das Konzept auch auf das lineare Porphyrin-Oligomer **63** übertragen. Durch die dreifache Koordination von **63** an das sechszählige Templat **64** konnte der Makrozyklus **65** gebildet werden.¹³¹ Begünstigt wurde die Krümmung durch die sehr flexiblen Diethinyl-Einheiten zwischen den Porphyrinen. Der Makrozyklus **65** ließ sich durch die Verwendung eines achtzähligen Liganden noch um zwei weitere Porphyrine erweitern.¹³² Allerdings wurde in diesem Fall zunächst das lineare Oktamer dargestellt, so dass die Zyklisierung wieder nur über eine einzelne intramolekulare Reaktion erfolgte. Wie in allen vorangegangenen Fällen wurde die Entfernung des Templats durch die Zugabe eines hohen Überschusses an Pyridin erreicht.

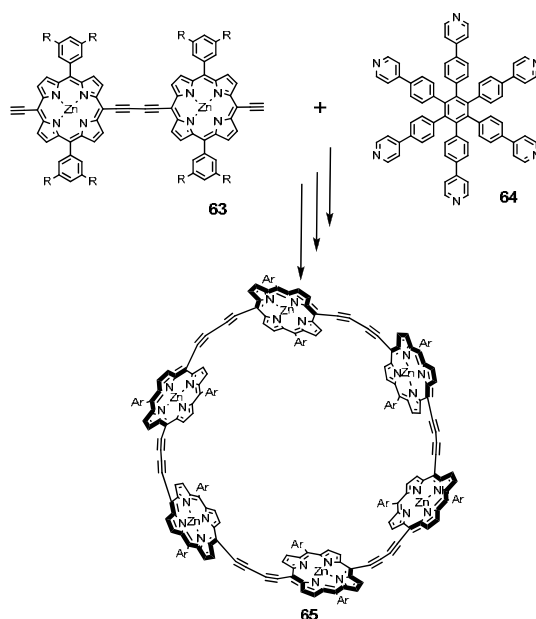


Abbildung 1.23: Templat-Synthese zur Darstellung von **65** nach Anderson.¹³¹

Neben der koordinativen Bindung der Monomere an ein Templat konnte Höger et al. zeigen, dass sich die Reaktionspartner für den Zyklus auch vorübergehend kovalent an eine Schablone binden lassen.^{133,134}

In Abbildung 1.24 ist ein allgemeines Schema der Templat-Synthese gezeigt. Zunächst benötigt man ein Monomer (gelb), welches als Wiederholungseinheit im späteren Zyklus auftreten soll. Es muss an den Enden reaktive Gruppen für die Ringschlussreaktion aufweisen und eine funktionelle Gruppe am Abstandshalter (rot) zur Anbindung an das Templat. Im ersten Schritt (a) erfolgt nun die kovalente Anbindung der Monomere (in diesem Fall vier) an das Templat. Dabei haben sich insbesondere Veresterungen durch ihre reversible Natur als Kupplungsreaktion hervorgetan. Nachdem nun die Monomere fest gebunden sind, kommt es im nächsten Schritt zur Schließung des Rings (b). Zuletzt wird das Templat wieder entfernt (c). Im Fall einer vorangegangenen Veresterung erfolgt dies durch die alkalische Hydrolyse. Über die Wahl des Monomers und des entsprechenden Templats lässt sich die Ringgröße kontrollieren. In Abbildung 1.25A ist der Reaktionsweg für die Darstellung von Makrozyklus **69** gezeigt. Zunächst wurde das Monomer **66** synthetisiert. Es wies an der zentralen Aryleinheit eine Alkylkette mit endständiger Hydroxylgruppe auf.

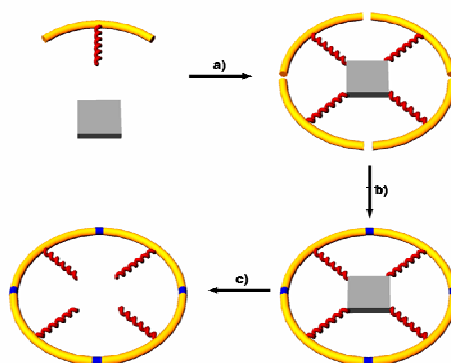


Abbildung 1.24: Schematische Darstellung der Templat-Synthese mit kovalenter Anbindung der Monomere; a) Anbindung der Monomere an das Templat; b) Zyklisierung; c) Entfernung des Templats.

Darüber ließen sich drei Äquivalente von **66** mittels Veresterung nach Mitsunobu²⁴ an das Templat **67** binden. Der Ringschluss von **68** erfolgte über Glaser-Kupplung¹⁶ unter hochverdünnten Bedingungen. Die hohe Ausbeute von 94 % für den Ringschluss war neben dem Templateffekt auch durch die Geometrie (*meta*-Substitution) des Monomers **66** begünstigt. Durch basische Hydrolyse konnte anschließend das Templat wieder entfernt werden und der reine Makrozyklus **69** wurde erhalten. Um zu überprüfen, ob die Länge des Abstandhalters zwischen dem Monomer **66** und dem Templat **67** einen Einfluss auf die Zyklisierung hatte, erfolgte eine deutliche Verlängerung dessen von 3 auf 11 Kohlenstoffatome.

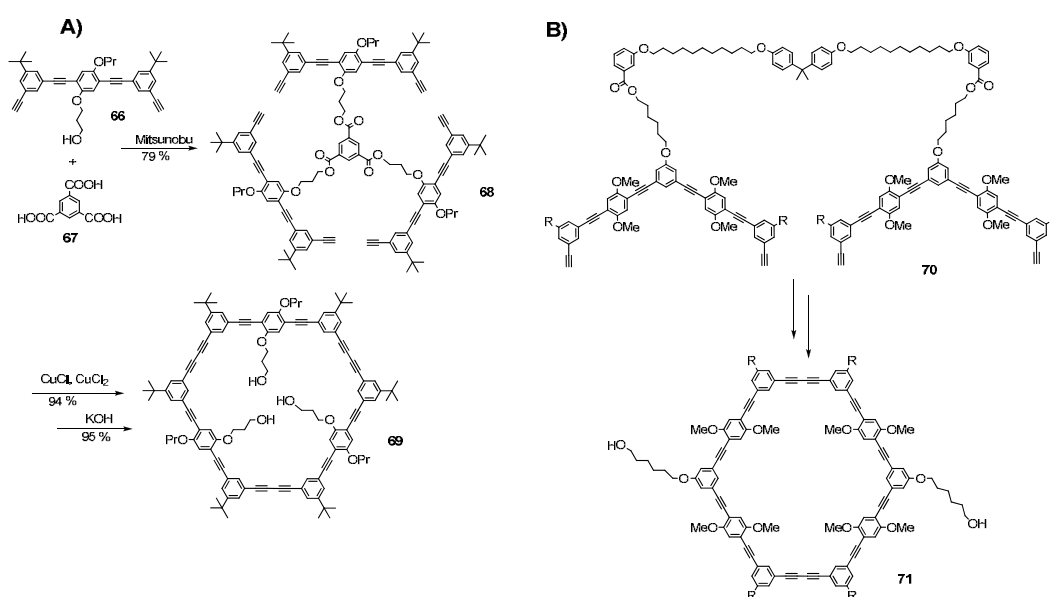


Abbildung 1.25: Synthese nach Höger mit (A) innerem und (B) äußerem Templat.

Die hohe Ausbeute von über 90 % blieb jedoch erhalten. Meckenstock und Höger schlossen daraus, dass es nicht notwendig war, Verbindung **66** in einer exakten Präorganisation anzuordnen. Schlüssel für die hohen Ausbeuten sei eine insgesamt niedrige Konzentration an reaktiven Verbindungen in der Reaktionsmischung in Kombination mit einer hohen *lokalen* Konzentration an terminalen Acetylenen (aufgrund der Bindung an das Templat) gewesen. In einer weiteren Arbeit aus der gleichen Gruppe konnte zudem gezeigt werden, dass die Monomere nicht grundsätzlich zentral um das Templat angeordnet sein müssen.¹³⁵ Abbildung 1.25B zeigt ein Beispiel, bei dem das Templat sich außerhalb des späteren Zyklus befand. Makrozyklus **71** wurde durch die Dimerisierung zweier Halbringe aufgebaut, die jeweils endständig an einer langen Alkylkette gebunden waren (**70**). Auch hier war wieder die hohe lokale Konzentration an Bindungspartnern unter allgemein hoher Verdünnung für die exzellente Ausbeute von fast 90 % verantwortlich. Eine deutliche Reduzierung der Ausbeute wurde allerdings beobachtet, wenn der Abstandhalter zwischen den Halbringen verringert wurde. Dies wurde der verminderten konformativen Freiheit des Intermediates (offener Ring) bei der Zyklisierung zugeschrieben.

Dass sich über das Templat nicht nur die Ausbeute an einer ringförmigen Verbindung erhöhen lässt, sondern bestimmte Makromoleküle gar erst zugänglich werden, zeigten Jung und Müllen 2006 mit der Veröffentlichung des Carbazol-Zyklus **74**.¹³⁶ Bei der Polymerisation von 2,7-Dihalogencarbazol (Cl, Br, I) wurden keine zyklischen Verbindungen beobachtet. Grund dafür ist der große Winkel, wenn Carbazol in 2- und 7-Position substituiert ist (im Gegensatz zur 3,6-Position). Je größer der Winkel, desto unwahrscheinlich wird es, dass sich die Endstellen zur Zyklisierung treffen. Um dennoch einen 2,7-verknüpften Carbazol-Zyklus zu synthetisieren, griff man auf die Templat-Synthese zurück. Das Tetra(carboxyphenyl)porphyrin **72** diente als Schablone. An dieses wurden mittels Mitsunobu-Veresterung vier Carbazol-Trimere **73** gebunden.

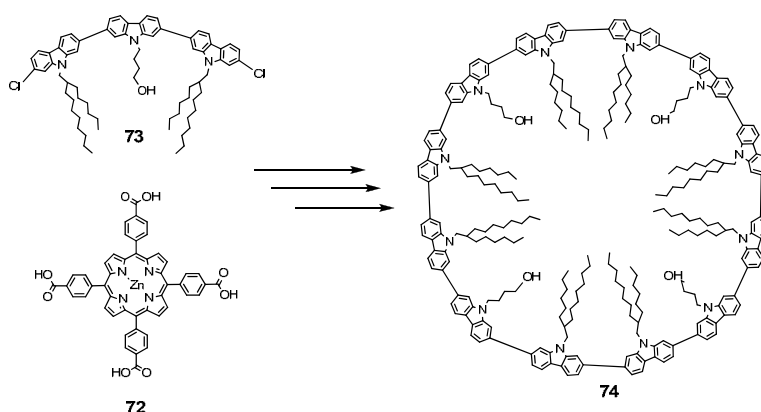


Abbildung 1.26: Carbazol-Makrozyklus **74** durch Templat-Synthese nach Jung und Müllen et al.¹³⁶

Der Ringschluss erfolgte unter hoher Verdünnung durch Yamamoto-Reaktion in der Mikrowelle. Die Ausbeute an zyklischer Verbindung war im Gegensatz zu den Arbeiten von Höger jedoch dramatisch klein. Lediglich etwa 2 % (berechnet für die letzten beiden Reaktionsschritte) an **74** konnten nach Entfernung des Templats durch Hydrolyse erhalten werden. Die niedrige Ausbeute wurde unter anderem mit der sehr empfindlichen Yamamoto-Reaktion erklärt, bei der Dehalogenierungen auftreten. Eine einzelne Fehlstelle bei 8 reaktiven Positionen im Molekül ermöglicht dabei keine vollständige Zyklisierung mehr.

1.4.1 Aufgabenstellung und Motivation des 2. Kapitels

Cyclododeca-2,7-carbazol (**74**) stellte ein seltenes Beispiel für einen *para*-verknüpften Zyklus dar. Diese Konfiguration ermöglichte nicht nur den Erhalt der Konjugation, sondern erlaubte auch den Vergleich mit linearen Oligomeren und Polymeren. Im Gegensatz zu diesen wies der Zyklus aufgrund seiner Form allerdings keine Endgruppendifekte auf, was eine große Besonderheit darstellte. Da Verbindung **74** über keinen Anfang und kein Ende verfügte, stellte der Ring praktisch ein unendlich konjugiertes, monodisperses Polymer dar. Aufgrund dieser einzigartigen Stellung von **74** bestand ein großes Interesse, weitere Zyklen nach dem gleichen Konzept zu synthetisieren und zu untersuchen.

In Kapitel 2 dieser Arbeit wird es daher zunächst um die Darstellung eines neuen Makrozyklus mit ähnlichem aromatischen Grundkörper gehen. Die fast identische Geometrie der beiden verbrückten Biphenyle Carbazol und Fluoren sollte einen

erfolgreichen Syntheseverlauf begünstigen. Ein Cyclododeca-2,7-fluoren ist bisher nicht beschrieben worden, da der direkte Zugang über eine Polymerisation von beispielsweise 2,7-Dibromfluoren nicht möglich ist. Es erfordert daher ein hohes Maß an synthetischem Geschick und die Ausnutzung der Templatgebundenen Synthese, um einen entsprechenden Zyklus dieser Größe zu realisieren. Die Einführung von Brom in die 3,6-Positionen des Fluorens erlaubte Hogen-Esch einzig durch die Geometrie begünstigt die Darstellung der Zyklen **32** (siehe Abbildung 1.16), wobei die Konjugation aufgrund der *meta*-Verknüpfungen unterbrochen wurde.¹⁰⁷ Durch die *para*-Kupplung der Fluorene unter Erhalt der π -Konjugation würden sich zahlreiche Vergleichsmöglichkeiten zu bereits publizierten 2,7-Oligofluorenen¹³⁷⁻¹⁴¹ und Polymeren^{14,142-144} ergeben. 2,7-Polyfluoren als Homopolymer oder Bestandteil in Co-Polymeren hat in optoelektronischen Bauelementen wie OLEDs^{14,142-144} und Solarzellen¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ bereits vielfach Anwendung gefunden. Insbesondere die Anordnung aller Fluoreneinheiten mit ihren Alkylketten zur Mitte des Rings gerichtet dürfte einen größeren Einfluss auf die Konjugation haben, da diese Anordnung für lineare Systeme entropisch unvorteilhaft, aber für den Erhalt des Zyklus zwingend erforderlich ist.

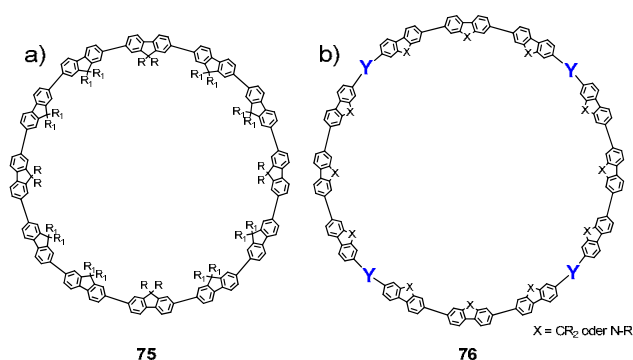


Abbildung 1.27: Darstellung von verschiedenen Makrozyklen: a) vorgeschlagener Fluoren-Makrozyklus; b) mögliche Erweiterung des Rings an den „Y“-Positionen.

Als ein großer Nachteil bei der Synthese des Cyclododeca-2,7-carbazols erwies sich die Kupplungsmethode. Die Darstellung des Carbazol-Trimers erlaubte am Einfachsten die Einführung von Chlor-Atomen in die 2,7-Positionen, da sie bei Suzuki-Kupplungen ohne den Einsatz von speziellen Katalysatoren nicht mitreagierten. Für die Homokupplung der Phenylene stand daher nur die

Yamamoto-Reaktion zur Auswahl. Diese erlaubte zwar die beeindruckende Realisierung von **74**, doch die Ausbeuten waren hauptsächlich aufgrund von Dehalogenierungen als bekannte Nebenreaktionen sehr gering (~ 1 %). Aufgrund dessen sollte im Anschluss an die Synthese des Cyclododeca-2,7-fluorens, der ebenfalls über die Yamamoto-Reaktion dargestellt werden sollte, in diesem Kapitel der Frage nachgegangen werden, wie sich die Menge an ringförmigen Verbindungen mit einem Durchmesser von rund 4 nm deutlich erhöhen ließe. Dabei wird die Möglichkeit eine andere Homokupplungsmethode zu verwenden ebenso diskutiert wie ein Wechsel zu einer metallkatalysierten Heterokupplung (Suzuki, Stille, etc.). Nach der Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der jeweiligen Varianten wird die Synthese von zwei Zyklen mit einem größeren Durchmesser vorgestellt. Diese konnten durch einen Wechsel der Yamamoto-Reaktion zur Kupplung unter Glaser-Breslow-Bedingungen realisiert werden. Die dafür notwendige Integration von terminalen Ethinylgruppen an den Trimeren führte nicht nur zur Vergrößerung der Ringstruktur, sondern ermöglichte durch die Abwesenheit von Nebenreaktionen eine höhere Ausbeute. Die Unterschiede der optischen Eigenschaften (Absorption, Emission) der Zyklen mit ihren rein Phenylen-basierten Gegenstücken werden dabei diskutiert. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird ein Ausblick gewagt, wie sich die Chemie der Makrozyklen generell und speziell in der Gruppe weiterentwickeln kann. Eine Möglichkeit könnte dabei die Übertragung des Konzepts von Donor-Akzeptor-Systemen zur Reduzierung der Bandlücke auf die Ringstruktur sein, um monodisperse Verbindungen definierter Größe zu erhalten, die sich auf Oberflächen in einer hexagonalen Packung oder im Festkörper in Spalten selbständig anordnen.

1.5 2D-Polymere

Ein weiteres Themengebiet, welches in dieser Arbeit über die Carbazol-Chemie erschlossen werden sollte, sind zweidimensionale Polymerverbindungen.

Die meisten chemischen Verbindungen haben gemein, dass ihre räumlichen Ausdehnungen zumeist nur auf eine Dimension beschränkt sind. Es ist daher ein sehr reizvolles Ziel für den synthetischen Chemiker, die Grenze von der eindimensionalen Struktur hin zu 2D- oder gar 3D-Verbindungen zu überschreiten. Zweidimensionale Polymere sind ein sehr faszinierendes Forschungsgebiet. Unter einem solchen Polymer versteht man einen periodisch kovalent verknüpften, unbegrenzt ausgedehnten Film, dessen Schichtdicke gerade einmal eine Monomereinheit umfasst.¹⁴⁸ Im Gegensatz zu einem einfachen Polymerstrang erfolgt also die Ausdehnung nicht nur entlang der x-Achse, sondern auch in Richtung der y-Achse. Über die unbekanntenen Eigenschaften, die ein einziges Makromolekül molekularer Dicke mit vielleicht mehreren Quadratzentimeter Ausdehnung haben würde, konnte bislang nur spekuliert werden. Ob man solche Filme mit dem bloßen Auge sehen¹⁴⁹ oder sogar mit dem Finger spüren kann, gehört dabei ebenso zu den Fragestellungen wie die Untersuchungen zur mechanischen Stabilität, zur Bieg- und Dehnbarkeit sowie den Oberflächeneigenschaften der Filme.¹⁴⁸ In den letzten Jahrzehnten gab es viele Syntheseveruche, solche zweidimensionalen Verbindungen darzustellen. Trotz vieler Anstrengungen und unterschiedlichen Ansätzen ist es bisher nicht gelungen, dem Ziel deutlich näher zu kommen. Im Folgenden sei daher kurz auf die unterschiedlichen Annäherungsweisen zur Darstellung von 2D-Verbindungen eingegangen.

1.5.1 Der „isotrope“ Ansatz

Bei der Darstellung von 2D-Strukturen sind grundsätzlich zwei Ansätze zu unterscheiden. Mit der ersten Methode versucht man, kleine Komponenten über kovalente Bindungen miteinander zu verknüpfen. Der andere Weg erfolgt über die

Selbstorganisation kleiner Fragmente. Zunächst soll auf den ersten Ansatz eingegangen werden.

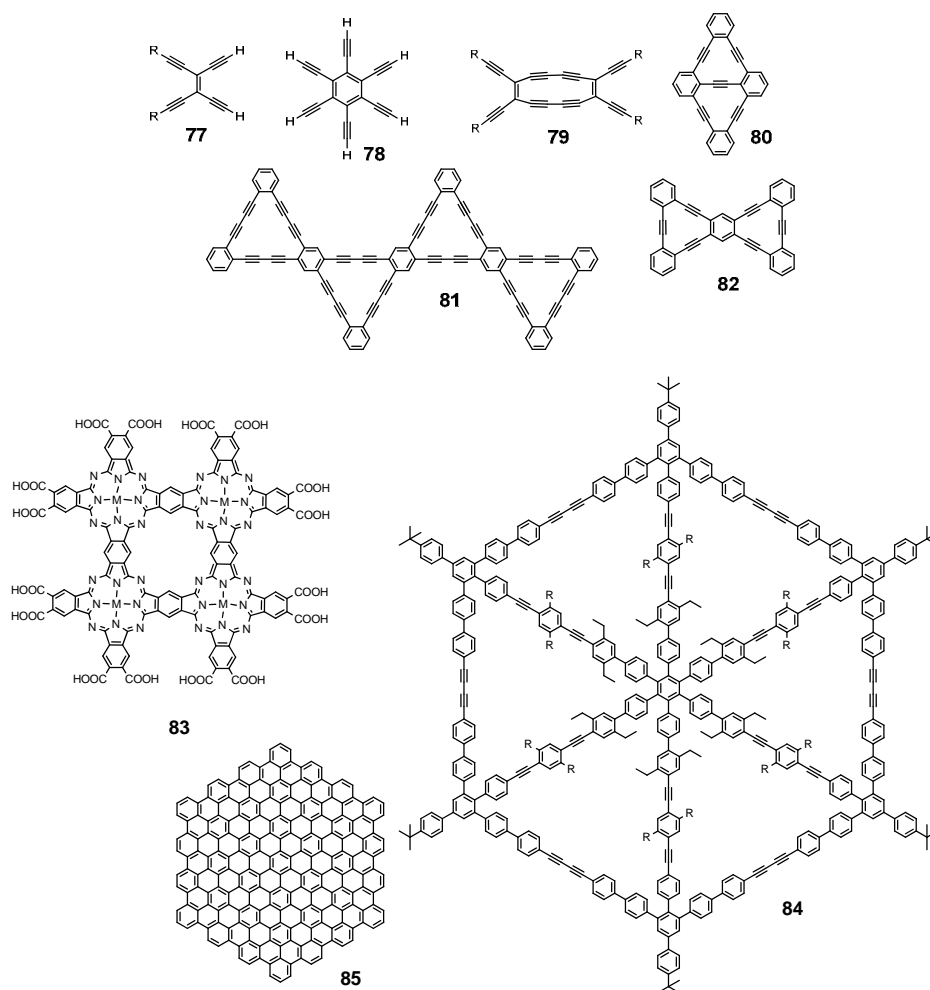


Abbildung 1.28: Darstellung von zweidimensionalen Verbindungen aus der Literatur.

2D bzw. 3D-Netzwerke aus Kohlenstoff wurden schon in den 1980er Jahren als interessantes Strukturmotiv erwähnt¹⁵⁰⁻¹⁵⁷, wobei meist Verbindungen wie **77**^{158,159} oder **78**^{160,161} als Monomer vorgeschlagen wurden. Tatsächlich wurden solche Netzwerke allerdings nie realisiert. Einen Teilerfolg konnte mit einer semigeschützten Form von **78** erzielt werden. Des Weiteren sind Strukturen von Diederich (**79**),¹⁶²⁻¹⁶⁵ Haley (**80-82**),^{166,167} Iyoda (**82**),¹⁶⁸ Smith (**83**)¹⁶⁹ und Höger (**84**)^{170,171} zu sehen. Auch wenn manche Verbindungen dabei schon eine beachtliche Größe haben, sind sie tatsächlich doch nur Wiederholungselemente der jeweiligen 2D-Netzwerke. Ein prominenter Vertreter von 2D-Strukturen ist eine Monolage von Graphit, die als Graphen bezeichnet wird.¹⁷²⁻¹⁸⁰ 2004 veröffentlichten Geim et al. eine Möglichkeit, Graphen-Monolagen mit Tesa-Film

von Graphit abzuziehen.¹⁷² Die Anwendungsmöglichkeiten dieses faszinierenden Materials sind vielfältig. Beispielsweise könnten Filme als transparente Elektrode in optoelektronischen Bauelementen wie Solarzellen eingesetzt werden.¹⁸¹ Bisher gibt es allerdings noch keine Methode, großflächige Filme in hoher Perfektion synthetisch darzustellen. Ein Ansatz dorthin zeigten Müllen et al. mit der Darstellung von Graphenfragmenten.¹⁸² Als Vorstufen dienten dabei Oligophenylene-Dendrimere, die löslich und damit vollständig charakterisiert werden konnten. Durch intramolekulare, oxidative Cyclodehydrogenierungen unter Eisen(III)chlorid konnten im letzten Schritt die Nanographene erhalten werden. Als größte bisher dargestellte „Scheibe“ gilt das Nanographen C_{222} (**85**).¹⁸² Die vollständige Unlöslichkeit der Verbindung ließ allerdings nur massenspektrometrische Untersuchungen zu. Kleinere Graphene konnten hingegen mit AFM und STM charakterisiert werden.¹⁸²⁻¹⁸⁴ Limitierende Faktoren bei der Ausdehnung der Konzepte von Haley und Müllen sind neben der aufwändigen und hochkomplexen Synthese die mangelhafte Löslichkeit der Produkte. Mit der Größe der Strukturen wächst auch die Komplexität. Die intramolekularen Zyklisierungen zur Darstellung von **81**, **82** und **85** erfolgten in einem einzigen Reaktionsschritt, bei dem zahlreiche Bindungen (im Falle von **85** immerhin 54!) exakt an der richtigen Stelle gebildet werden mussten.

Der Übergang zu repetitiven Synthesestrategien erscheint zunächst als eine wertvolle Alternative, um sich stufenweise der Zielstruktur zu nähern und die Komplexität im letzten Reaktionsschritt zu minimieren. Allerdings kann sich dieser Weg als Sackgasse erweisen, da die Gesamtzahl der Syntheseschritte schnell in die Höhe geht und nicht mehr praktikabel wird. Man steht daher vor dem Dilemma, einen möglichst effizienten Mittelweg zwischen diesen beiden Extremen zu finden. Ein anderer, bereits oben erwähnter Ansatz macht sich die Fähigkeit zur Selbstorganisation von geeigneten organischen Liganden und Metallionen zu Nutze. Durch ihre reversiblen Wechselwirkungen können diese unter bestimmten Voraussetzungen in ein thermodynamisches Minimum fallen, wobei gitterartige, monodisperse Komplexe entstehen können. In Abbildung 1.29 sind zwei Beispiele von Lehn et al.^{185,186} (**86**) und Drain et al.¹⁸⁷⁻¹⁹⁰ (**87**) gezeigt.

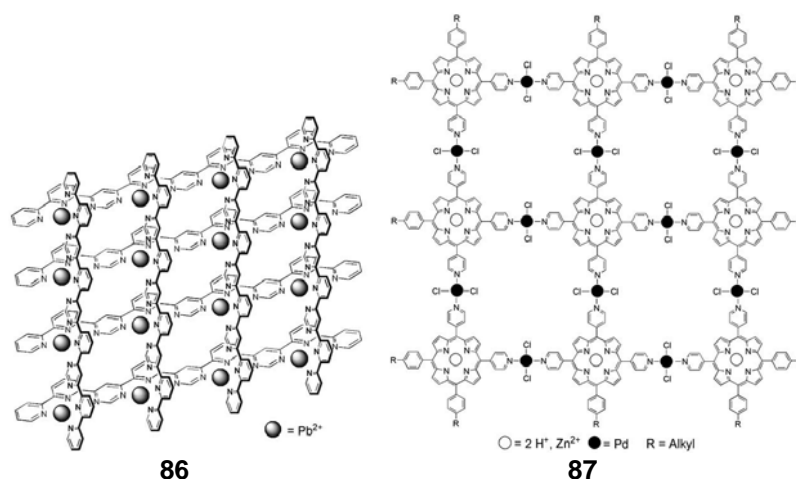


Abbildung 1.29: 2D-Organometall-Verbindungen von Lehn et al.^{185,186} und Drain et al.¹⁸⁷⁻¹⁹⁰

Während das $[4 \times 4] \text{Pb}_{16}^{32+}$ -Gitter **86** von Lehn durch identische Liganden aufgebaut wurde, benötigt man für **87** unterschiedliche Liganden (L, T und X-Form) in entsprechender Stöchiometrie.^{191,192} Beide Methoden haben bislang jedoch nicht zu weit größer ausgedehnten Strukturen geführt. Für weitere metallosupramolekulare Ansätze sei auf die Literatur verwiesen.^{101,193-198}

1.5.2 Der „anisotrope“ Ansatz

Die bisher vorgestellten Ansätze machten es sich zum Prinzip, eine möglichst gleichmäßige Ausdehnung in der x,y-Ebene zu realisieren (eine „mehr isotrope“ Orientierung). Es lässt sich aber auch einen anderen Weg bestreiten, der zunächst nur einen Aufbau entlang einer Achse verfolgt. In Abbildung 1.30 ist das Prinzip schematisch dargestellt. Das oben gezeigte Muster (a) stellt die Zielstruktur dar. Die linke Seite (b) ist stellvertretend für die voran gezeigten Beispiele. Aus einem kleinen, vergleichsweise dimensionslosen, Fragment wird schrittweise ein räumlich mehr oder minder gleichmäßig ausgedehntes Objekt.

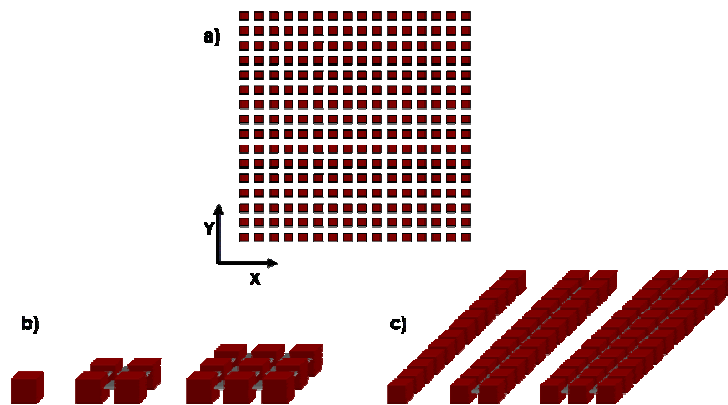


Abbildung 1.30: Darstellung der unterschiedlichen Methoden zur Synthese eines zweidimensionalen Polymers. a) anvisierte Zielstruktur, b) „isotroper“ Ansatz, c) „anisotroper“ Versuch.

Auf der rechten Seite (c) erfolgt zunächst der Aufbau eines langen Polymerstrangs, der anschließend stufenartig in Richtung der x-Achse fortgesetzt wird. Es entsteht somit ein n -strängiges Polymer. Beispiele für diese Methode sind in Abbildung 1.31 gezeigt. Zunächst sind niedermolekulare Verbindungen wie **88** - **91** dargestellt, die verdeutlichen, wie unterschiedlich die Ausgangsverbindungen für ein 2D-Polymer sein können.

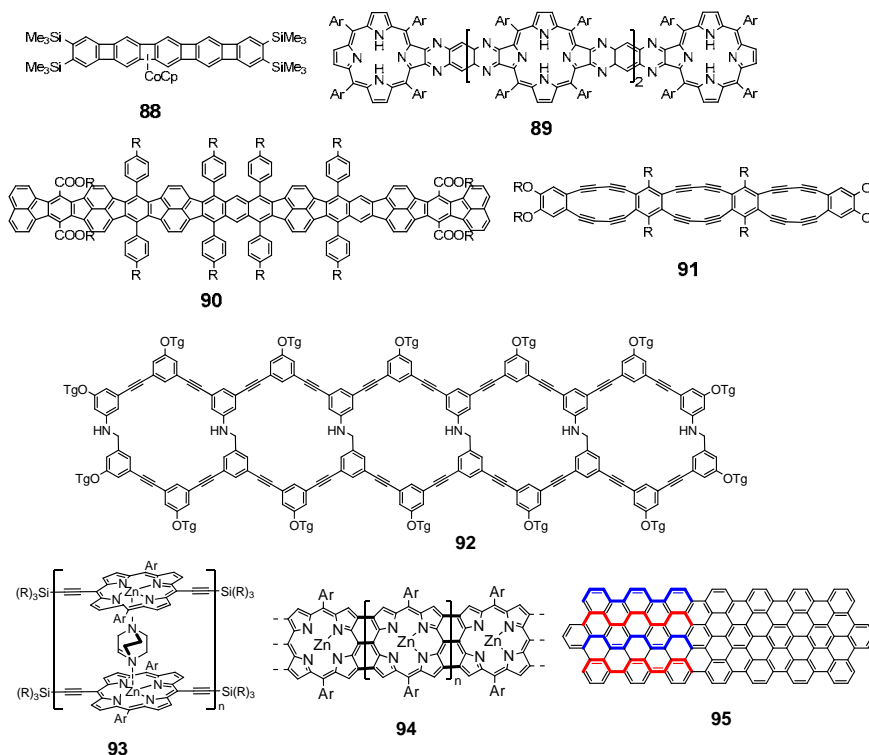


Abbildung 1.31: Arbeiten zu Doppelstrang-Oligomeren von Vollhardt,^{199,200} Crossley und Burn,²⁰¹ Schlüter,^{202,203} Gallagher und Anthony,²⁰⁴ Moore²⁰⁵ sowie von Anderson.²⁰⁶⁻²⁰⁸ **94** (Osuka)²⁰⁹⁻²¹¹ und **95** (Müllen)²¹² beschreiben „drei- bzw. viersträngige“ Systeme.

Während die Strukturen **88** – **92** in ihrem Grundgerüst immer über zwei Bindungen (leiterartig) verknüpft waren, lassen sich die beeindruckenden Verbindungen aus den Gruppen von Osuka (**94**) und Müllen (**95**) als drei- respektive viersträngige Polymere ansehen. Allerdings traten bei diesen komplexen Ansätzen immer wieder Charakterisierungsprobleme (Löslichkeit) bzw. Isomere (linear und gewinkelt) auf.

Eine besondere Stellung in Abbildung 1.31 nimmt die erst kürzlich beschriebene Syntheseroute zur Darstellung von **92** nach Moore et al. ein.²⁰⁵ Man nutzte für den Aufbau erstmals die dynamisch-kovalente Verknüpfung, die es ermöglichte, Selbstorganisationsvorgänge mit in die Konstruktion von **92** einfließen zu lassen.²⁰⁵

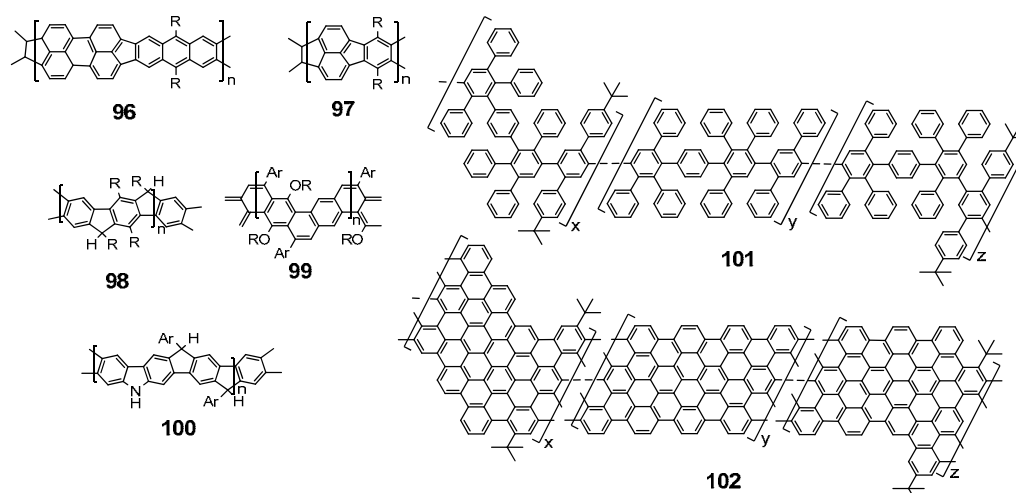


Abbildung 1.32: Arbeiten zu *n*-strängigen-Polymeren.

Die in Abbildung 1.31 gezeigten Strukturen waren auch gleichzeitig Grundbausteine für die Darstellung von Polymeren. Verbindungen **96** – **100** bestanden aus anellierten fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringen und haben praktisch nur eine Ausdehnung entlang der Polymerachse.²¹³⁻²¹⁶ Das Polymer **101** war eine Vorläufer-Verbindung von Makromolekül **102** aus der Müllen-Gruppe.²¹⁷ Die Planarisierung führte, wie auch bei den Oligomeren, zur vollständigen Unlöslichkeit. Ähnliche Ergebnisse wurden von Wang et al. zu anellierten Perylen-Farbstoffen berichtet.^{218,219}

1.5.3 Motivation und Aufgabenstellung des 3. Kapitels

Die oben gezeigten Arbeiten, sowohl zum isotropen als auch zum anisotropen Ansatz haben gezeigt, dass die Darstellung eines großflächigen, zweidimensionalen Polymers mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Im Gegensatz zu einem einzelnen Polymerstrang nimmt die Komplexität bei der Ausdehnung des Polymers entlang zweier Achsen des Koordinatensystems immens zu. Nichtdestoweniger bleiben 2D-Polymere ein attraktives Forschungsgebiet, da sie ungewöhnliche Eigenschaften gegenüber ihren eindimensionalen Varianten erwarten lassen.²²⁰

Kapitel 3 dieser Arbeit wird sich daher mit diesem Thema beschäftigen. Zunächst wird ein neues Synthesekonzept vorgestellt, welches dem anisotropen Ansatz folgt. Es soll die erste Darstellung eines zweisträngigen, defektfreien Polymers ermöglichen. Ein solches Polymer würde ähnlich einer Leiter jeweils zwei identisch lange Polymerstränge aufweisen, die in regelmäßigen Abschnitten über einen Abstandhalter miteinander verbunden wären. Als Wiederholungseinheit soll dabei ein Carbazol-Trimer dienen, welches sich als Strukturmotiv schon bei der Darstellung von Cyclododeca-2,7-carbazol (**74**) bewährt hatte. Das Doppelstrang-Polymer hätte zwar auch nur eine limitierte Ausdehnung in Richtung der zweiten Achse, würde aber als erstes Polymer dieser Klasse einen wegweisenden Fortschritt bedeuten.

Ein Schlüssel dazu ist die Vorstellung des Konzepts, welches extra dafür entwickelt wurde, um eine Struktur, wie sie in Abbildung 1.33 zu sehen ist, zu verwirklichen. Während die Darstellung eines Polymerstrangs gewöhnlich recht einfach erfolgt, wird anschließend unter anderem auf die Frage eingegangen werden, wie die Einführung des zweiten „Monomers“ realisiert werden kann. Verglichen werden die Vor- und Nachteile der polymeranalogen Reaktion (nachträgliche Anbindung des Monomers an den ersten Polymerstrang), die direkte Polymerisation eines vierfach funktionalisierten Monomers sowie die Vereinigung beider Monomere von Beginn an in einer Art von „Doppelmonomer“.

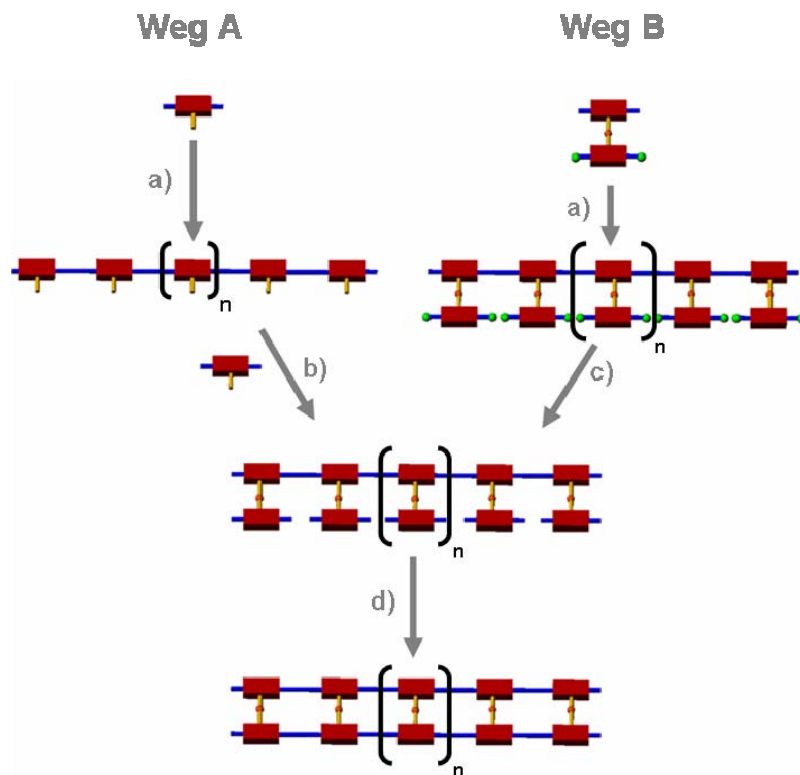


Abbildung 1.33: Schematische Darstellung von der Synthese des Doppelstrang-Polymers, ausgehend von einem einfachen Monomer (Weg A) oder einem Doppelmonomer (Weg B); a) 1. Polymerisation, b) polymeranaloge Anbindung des zweiten Monomers, c) Entschützen des zweiten Monomers, d) 2. Polymerisation.

Dieses würde zwar auch die vier benötigten reaktiven Stellen aufweisen, doch wären zwei von ihnen zunächst mit einer Schutzgruppe maskiert. Aufgrund des positiven Übergewichts an Argumenten, dass sich für ein Doppelmonomer ergab, wird anschließend die Synthese und Charakterisierung dieser Schlüsselverbindung sowie deren Polymerisationen zum Aufbau eines Doppelstrang-Polymers vorgestellt.

1.6 Donor-Akzeptor-Polymere für die Photovoltaik

1.6.1 Carbazol-haltige Donor-Akzeptor-Polymere

- Aufgabenstellung und Motivation -

Der steigende globale Verbrauch fossiler Brennstoffe und ihre zunehmende Verknappung macht die Entwicklung neuartiger Konzepte zur Gewinnung elektrischer Energie aus alternativen Quellen notwendig. Die Photovoltaik befasst sich dabei mit der Umwandlung von Sonnenenergie in elektrischen Strom. Für die polymerbasierte Variante der Solarzellen werden ständig neue elektronenspendende Materialien entwickelt, mit denen es gelingen soll, möglichst viele Photonen zu absorbieren und anschließend in freie Ladungsträger (Löcher und Elektronen) zu überführen. Welchen Beitrag Carbazol-basierte Substanzen zur Gewinnung von elektrischer Energie durch Sonnenlicht leisten können, zeigte Dierschke in seiner Dissertation mit der Darstellung von 2,7-Poly(carbazol) **105**.²²¹ Durch die Verwendung einer langen, verzweigten Alkylkette am Stickstoff in der 9-Position konnte im Gegensatz zur ersten Synthese von Leclerc et al.³² erstmals ein hochmolekulares, gut lösliches Polymer dargestellt werden.

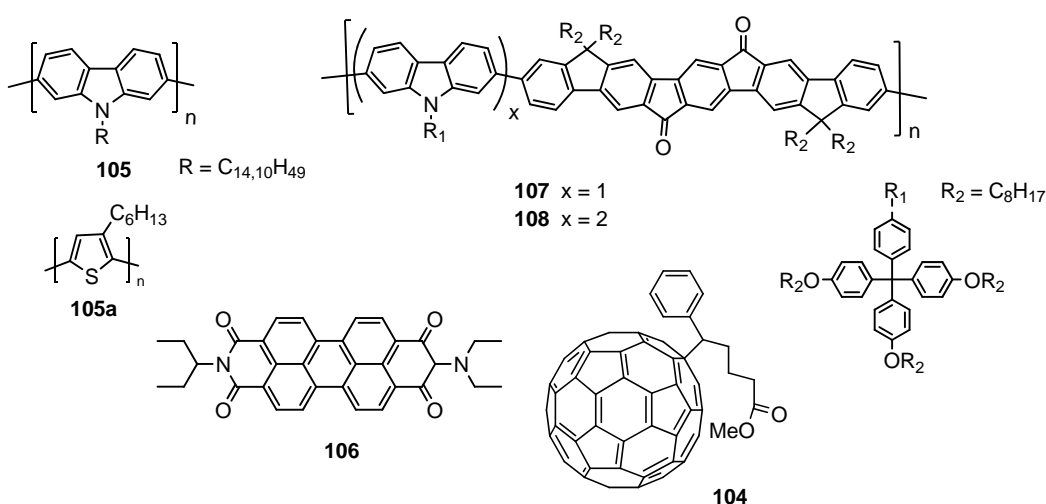


Abbildung 1.34: Carbazol-haltige Materialien (**105**, **107** und **108**) für organische Solarzellen.

Die GPC-Analyse (PS-Standard) ergab ein durchschnittliches Molgewicht von $M_n = 39.100$ g/mol bei einer Polydispersität von 1,93.²²¹ Die Bandlücke von **105**

betrug etwa 3 eV. Der große Abstand zwischen HOMO und LUMO von 2,7-Poly(carbazol) ermöglichte daher nur eine begrenzte Absorptionsbandbreite. Dennoch konnte mit PDI **106** als Elektronenakzeptoren eine Effizienz von 0,63 % erzielt werden. In der gleichen Arbeit wurde Poly-3-hexylthiophen (P3HT, **105a**) als Referenzmaterial ebenfalls getestet und konnte im gleichen Aufbau die Werte mit Carbazol nicht erreichen (0,39 %).²²² Die große Bandlücke in beiden Materialien (**105** und **105a**) erlaubt jedoch nicht die Abdeckung des vollständigen sichtbaren Spektralbereichs der Sonne.²²¹ Eine Möglichkeit, diese Limitierung zu umgehen, bietet die kovalente Bindung von elektronenabgebenden Materialien (Donoren) mit elektronenaufnehmenden Verbindungen (Akzeptoren) in einem alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymer. Dieses Konzept bietet gleich mehrere Vorteile. Zum einen besitzen die unterschiedlichen Bausteine in einem alternierenden Polymer die intrinsische Tendenz, in individuellen Phasen zu aggregieren und damit eine hoch geordnete Nanomorphologie aufzuweisen, die für eine effiziente Solarzelle unabdingbar ist.²²³ Zum anderen führt der intramolekulare Ladungstransfer (Charge-Transfer, ICT) zu einer veränderten elektronischen Struktur der einzelnen Bausteine (Stärkung der chinoiden Grenzstruktur). Solche Donor-Akzeptor-Polymere verfügen aufgrund des push-pull-Systems sehr häufig über eine niedrigere Bandlücke und sind damit in der Lage, einen größeren Anteil des Sonnenspektrums zu absorbieren.²²³

In Kapitel vier dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Darstellung von Donor-Akzeptor-Polymeren aus Makromonomeren. Der Begriff „Makromonomer“ in Bezug auf π -konjugierte Verbindungen geht zurück auf die Arbeiten von Fréchet et al. zu dendronisierten Polymeren,²²⁴ also Polymeren, die beispielsweise über ein Phenylen-Gerüst aufgebaut sind und pro Wiederholungseinheit als Ausgangspunkt für ein Dendrimer am Rückgrat fungieren. Aufgrund ihres außerordentlich hohen Molekulargewichts wurden die Monomere als „Makromonomere“ bezeichnet. In dieser Dissertation werden Monomere, die über ein Molekulargewicht von über 1000 g/mol und eine Länge von mindestens 1,5 nm aufweisen ebenfalls unter der Bezeichnung Makromonomere geführt. Die Suzuki-Polymerisation von solchen sterisch sehr anspruchsvollen Monomeren führte zu ganz unterschiedlichen Molekulargewichten,²²⁵⁻²²⁷ so dass eine genaue Voraussage bezüglich des

Polymerisationsgrades aufgrund der vielen Parameter (Stöchiometrie, Konzentration, sterische Abstoßungen, Lösungsmittel, Katalysator, Base, etc.), die das Ergebnis letztlich beeinflussen, nicht möglich ist.²²⁸ Der Synthese von solchen Polymeren mit verlängerten Donor- und Akzeptoreinheiten ist bislang in der Literatur wenig Beachtung geschenkt worden, was seinen Ursprung höchstwahrscheinlich in der mangelnden Anzahl an geeigneten Verbindungen hat, die zudem recht aufwendig zu synthetisieren sind. Es ist daher spannend zu beobachten, welche Veränderungen sich durch die Verwendung von Makromonomeren ergeben werden.



Abbildung 1.35: Idealisierte schematische Darstellung der Anordnung einzelner Polymerstränge zueinander.

Aufgrund der größeren Bausteine kommt es auf jeden Fall zu weniger strukturellen Übergängen zwischen den Donoren und Akzeptoren im Polymerrückgrat. Dies könnte eventuell zu einer größeren Regelmäßigkeit und einer besseren Packung der Polymere im Festkörper führen, ähnlich der schematischen Darstellung in Abbildung 1.35. Mit Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) wurde von Josemon Jacob in der Müllen-Gruppe ein Akzeptor synthetisiert,²²⁹ der mit einer Länge von rund 1,9 nm sehr gut der Anforderung genügt. Entsprechende Copolymere mit **199** als Akzeptor und Carbazol als Donor wurden von Ming Zhang in der Müllen-Gruppe dargestellt (siehe Abb. 1.34).³⁹ Als Löslichkeit-fördernde Gruppe am Carbazol-Stickstoff wurde auf eine Aryl-basierte Variante zurückgegriffen, die es erlaubte, mehr als nur eine Alkylkette einzuführen. Polymer **107** enthielt nur eine Carbazol-Einheit pro Akzeptor und wurde über Suzuki-Kupplung aufgebaut. Polymer **108** wurde durch eine Yamamoto dargestellt und wies zwei Carbazol-Bausteine pro Wiederholungseinheit auf. Die GPC-Analyse (PS-Standard) ergab ein durchschnittliches Molekulargewicht von $M_n = 10.000$ bzw. 44.000 g/mol für **107** und **108**. Die Polydispersitäten betragen dabei 1,38 und 1,91.

Beide Materialien wurden auf ihre Eignung in Solarzellen untersucht.²²² Als zusätzlicher Akzeptor wurde wieder PDI **106** im Verhältnis 1:4 zugegeben. Verglichen mit den Effizienzen, die mit 2,7-Poly(carbazol) **105** erreicht wurden, erscheinen 0,024 % für **107** und 0,05 % für **108** sehr gering. Ein Grund dafür waren die geringen erzielten Photoströme in den Devices. Eine Verdopplung des Carbazol-Gehalts im Polymer **108** gegenüber **107** ging einher mit einer Steigerung des Photostroms um den Faktor 3 und der Effizienz um den Faktor 2. Unter der Annahme, dass kein anderer Faktor für die Steigerung verantwortlich war, sollte eine weitere Erhöhung des Anteils an Carbazol im Polymer den Zellwirkungsgrad weiter steigern. Das dafür notwendige Carbazol-Trimer 2,7-Bis[2'-iod-9'-(2-hexyldecylcarbazol-7'-yl)]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**188**), welches mit Chlor-Funktionalitäten bislang nur für Homopolymerisationen verwendet werden konnte, wurde erstmals als Diiod-Derivat über einen TMS-Iod-Austausch dargestellt. Es sollte nicht nur den direkten Vergleich mit den Polymeren **107** und **108** ermöglichen, sondern es konnte aufgrund seiner Länge von rund 2,2 nm auch gleichzeitig als Makromonomer angesehen und eingesetzt werden.

Nach der Präsentation der Ergebnisse zu den reinen Carbazol-Donorverbindungen sollte der Einfluss der Donorstärke auf die Absorption und die photovoltaischen Charakteristika der Polymere bei gleich bleibendem Akzeptor untersucht werden. Dafür wurden schrittweise Carbazol-Einheiten im Donorblock gegen Thiophene ausgetauscht. Die Synthese der Makromonomere sowie die Darstellung und Charakterisierung der betreffenden D-A-Polymere wird vorgestellt.

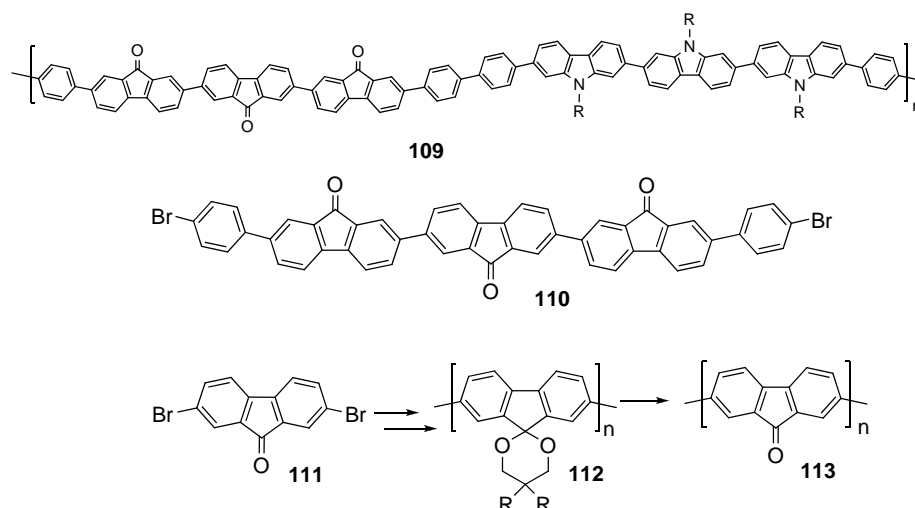


Abbildung 1.36: Anisiertes Polymer **109** aus einem Fluorenon- und Carbazol-Trimer.

Anschließend sollte der Akzeptor in seiner Stärke variiert werden. Dafür war die Synthese eines neuen Akzeptorbausteins notwendig. Als Erweiterung der Einheit **199** mit zwei Ketogruppen wurde ein Fluorenon-Trimer mit insgesamt drei Carbonyl-Funktionalitäten gewählt. Das entsprechende alternierende Co-Polymer (**109**) mit einem Carbazol-Trimer als Donor sollte in Folge dessen dargestellt werden. Es sollte hier in Analogie zu dem Fluorenon-Homopolymer **113**, zuerst von Uckert aus der Müllen-Gruppe 1999 synthetisiert,^{230,231} vorgegangen werden. Aufgrund der nur sehr begrenzten Löslichkeit von Fluorenon (**111**) wurde das Keton von Uckert mit einem langkettigen Diol in das Ketal überführt, unter Yamamoto-Bedingungen polymerisiert (**112**) und anschließend mit Dichloressigsäure die Keto-Form im Film regeneriert.²³¹ Eine ähnliche Schutzgruppen-Technik sollte auch für den Aufbau des Fluorenon-Trimers **110** verwendet werden.

Eine Abweichung des D-A-Konzepts mit Einheiten von mindestens 1,5 nm Länge wird im letzten Teil des Kapitels anhand von 2,1,3-Benzothiadiazol (BTZ) vorgestellt, ein starker Akzeptor, der in den letzten Jahren in vielen Polymeren zu niedrigen Bandlücken und hohen Ladungsträgermobilitäten führte.^{223,232-238} Ein Strukturmotiv, das sich dabei in den betreffenden Polymeren sehr häufig wiederholte, war ein zweifach Thiophen-substituiertes BTZ (**M**).²³⁹ In Kombination mit weiteren Donor-Einheiten an der Position X (siehe Abbildung 1.37) wurden vielversprechende Materialien für Solarzellen und elektrochrome Bauteile²³⁵ (beispielsweise als mögliche Substanzen für selbstabdunkelnde Autospiegel bei Lichteinfall) entwickelt. Die Absorptionsspektren der Polymere deckten dabei den größten Teil des sichtbaren Bereiches ab, teilweise sogar mit einem Anteil aus dem nahen Infrarot.

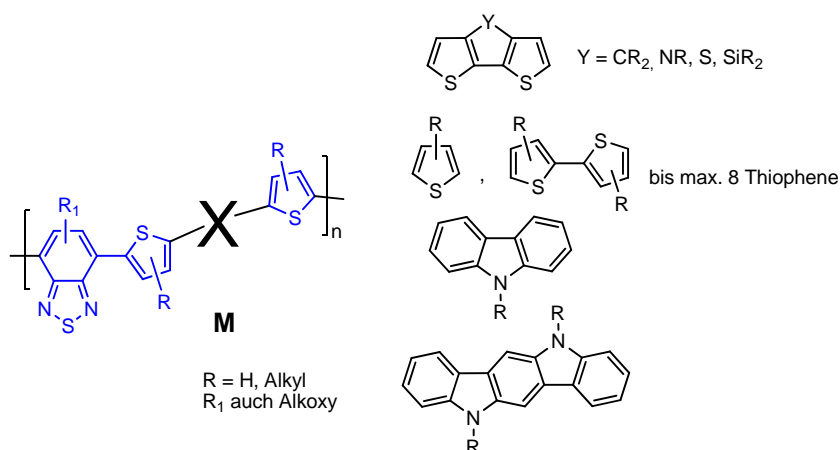


Abbildung 1.37: Häufig auftretendes Strukturmotiv in Polymeren mit niedriger Bandlücke: BTZ umrahmt von zwei Thiophen-Einheiten

Die Integration von zusätzlichen Thiophen-Einheiten in Polymere der Struktur **M**, welche einer Kupplung von Pentathiofphen **218** mit BTZ entsprechen würden, wurden bereits von Bundgaard und Krebs²⁴⁰⁻²⁴², Geng et al.²⁴³ sowie Ding et al.²⁴⁴ beschrieben. Es zeigte sich, dass die durchschnittliche Molmassenverteilung bei zunehmender Zahl von aneinander gereihten Thiophen-Einheiten deutlich abnahm, während die Bandlücke in Folge einer verlängerten Konjugation kleiner wurde.²⁴³ Als löslichkeitsvermittelnde Gruppen wurden verzweigte und unverzweigte Dodecylketten verwendet. Kürzere Ketten wie 2-Ethylhexyl ergaben nur sehr geringe Molekulargewichte.²⁴⁰ Die Polymerisationen erfolgten in allen Fällen über Stille-Kupplungen, da nicht von Beginn an ein Thiophen-Oligomer aufgebaut wurde. Erst bei der Polymerisation wurden die einzelnen Thiophen-enthaltenden Monomere miteinander gekuppelt. Da Thiophen-Boronsäuren sowie deren Ester nicht stabil sind und nur bei tieferen Temperaturen im Kühlschrank vorübergehend gelagert werden können, wird die direkte Kupplung von Thiophenen in den meisten Fällen über Zinn-Derivate vorgenommen. Die Aussicht, mit 5,5''''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''', 2''''-pentathiofphen (**218**) und BTZ ein hochmolekulares Polymer darzustellen, war aufgrund der kurzen, unverzweigten Hexylketten sehr ungünstig. Daher wurde diese Polymerisation nicht durchgeführt. Einen Weg, vollständig auf Alkylketten am Thiophen zu verzichten und die Löslichkeit ausschließlich über einen weiteren Baustein zu gewährleisten, zeigten Leclerc et al. mit der Einführung von Carbazol in die Struktur **M**. Ein Augenmerk lag dabei auf dem Aspekt, dass eine geringere Zahl an Alkylketten weniger stark die

Konjugation infolge von sterischen Abstoßungen stören kann, was außerdem zu einer besseren intermolekularen Wechselwirkung der einzelnen Polymerstränge führen kann. Die Einführung der Alkylkette über eine Position im Molekül, die wie im Falle von Carbazol sowieso schon planarisiert ist, stellt die beste Möglichkeit dar.

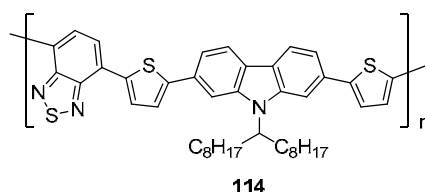


Abbildung 1.38: Polymer **114**, dargestellt von Leclerc et al.,^{238,245} zeigte in einer polymerbasierten Bulkheterojunction-Solarzelle mit PCBM[70] einen Zellwirkungsgrad von 6,1 %, wobei das Modul von der Heeger-Gruppe erstellt wurde.²³⁶

Erste Untersuchungen der Eigenschaften von **114** in organischen Solarzellen ergaben eine Effizienz von rund 3,6 % (Zell-Struktur: ITO/PEDOT-PSS/**114**-PCBM[60]/Al).²³⁸ Durch Veränderung und Optimierung der Device-Parameter (PCBM[70] als Akzeptor, zusätzliche TiO_x-Schicht als optischer Blocker) konnte die Effizienz auf 6,1 % erhöht werden, einem der höchsten bisher erreichten Werte für Polymer-Bulkheterojunction-Solarzellen.²³⁶

Die Optimierung der Konjugation kann aber auch über eine Planarisierung der aromatischen Einheiten im Polymerrückgrat erfolgen. Die Verbrückung von zwei Thiophenen über Kohlenstoff,^{234,246,247} Stickstoff,²⁴⁸⁻²⁵⁰ Schwefel²⁴⁹ oder Silizium²³³ führte beispielsweise zu einer besseren Konjugation im Donor, was sich in den Polymeren mit BTZ als Akzeptor in einer niedrigeren Bandlücke im Vergleich zu den unverbrückten Verbindungen bemerkbar machte. Für die Planarisierung müssen die beiden Thiophene jedoch nicht unbedingt direkt miteinander verbunden sein.

Ashok Mishra konnte während seiner Dissertation in der Müllen-Gruppe zeigen, dass sich auch Carbazol und Thiophen in leiterartigen Strukturen (**118,119**) verknüpfen lassen.^{251,252} Die generelle Anwendung von Carbazol in Leiterpolymeren geht unter anderem zurück auf die Arbeiten von Patil und Scherf (**115**)²⁵³ sowie Dierschke und Müllen (**116**) (siehe Abb. 1.39).⁴¹

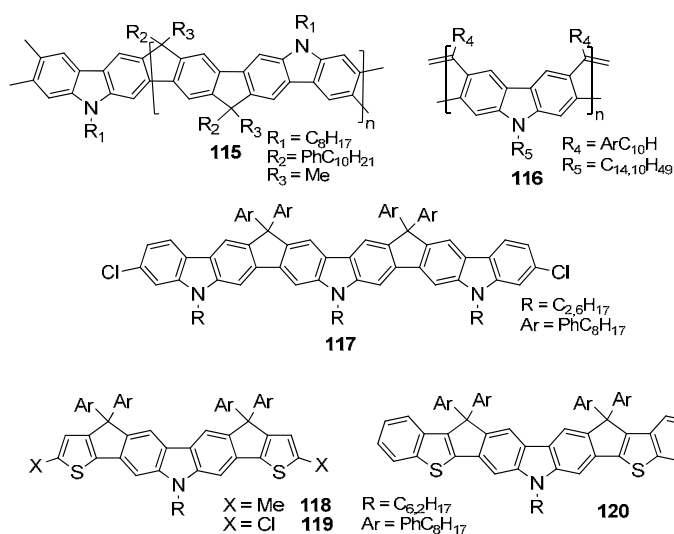


Abbildung 1.39: Leiterstrukturen mit Carbazol von Scherf (**115**),²⁵³ Dierschke (**116**)⁴¹ und Mishra (**117** – **120**).^{251,252}

Mishra war bei der Darstellung von **119** allerdings ausschließlich an der Darstellung des Homopolymers interessiert, was die Synthese von **118** mit Chloratomen als reaktive Gruppen für die Polymerisation entscheidend bestimmte.²⁵² Allerdings konnte er das Homopolymer über Yamamoto-Kupplung von **119** nicht darstellen. Es zeigte sich, dass die Löslichkeit trotz vorhandener Alkylketten nicht ausreichend war. Es wurden nur Dimere und Trimere erhalten, die während der Polymerisation ausfielen. Dies wurde mit einer möglicherweise hohen Tendenz zur intermolekularen Packung der Bausteine versucht zu erklären.²⁵²

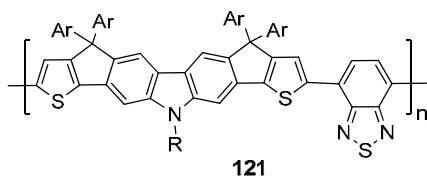


Abbildung 1.40: Leiterverbrückte Variante des Donors im Leclerc-Polymer **114**.

Durch den Einbau eines Akzeptor-Bausteins (BTZ) in das Polymer (Abb. 1.40) bestand jedoch die berechtigte Hoffnung, die Interaktion zwischen den Ketten insoweit zu beeinflussen, dass ein lösliches hochmolekulares Material erhalten werden konnte. Für die Integration des aromatischen Gerüsts von **118** in einem Copolymer musste allerdings erst ein Syntheseweg gefunden werden, der statt der

Chloratome auch Brom oder Iod an diesen Positionen für Heterokupplungen erlaubte.

Bezüglich der Eigenschaften des Polymers **121** konnte berechtigterweise mit einer Rotverschiebung der langwelligsten Absorption (ICT-Bande) gegenüber dem Polymer **114** infolge einer verbesserten Konjugation im Donor gerechnet werden. Die damit verbundene Verringerung der Bandlücke in Verbindung **121** könnte zu einer guten Charakteristik des Materials in einer Solarzelle führen.

1.7 Literaturverzeichnis

- (1) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098.
- (2) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- (3) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- (4) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- (5) Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, *317*, 222-225.
- (6) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913-915.
- (7) Singh, T. B.; Sariciftci, N. S. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 199-230.
- (8) Facchetti, A. *Materials Today* **2007**, *10*, 28-37.
- (9) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
- (10) de Boer, B.; Facchetti, A. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 423 - 431.
- (11) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 2537-2574.
- (12) Li, J.; Kendig, C. E.; Nesterov, E. E. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15911-15918.
- (13) Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J.; Heeger, A. J. *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 430-436.
- (14) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- (15) Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 2632-2657.
- (16) Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.
- (17) Glaser, C. *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137-171.
- (18) Baeyer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 50-56.
- (19) Eglinton, G.; Galbraith, A. R. *Chem. and Ind.* **1956**, 737.
- (20) Eglinton, G.; Galbraith, A. R. *J. Chem. Soc.* **1959**, *1*, 889-896.
- (21) Eglinton, G.; Behr, O. M.; Galbraith, A. R.; Raphael, R. A. *J. Chem. Soc.* **1960**, *2*, 3614-3625.
- (22) Hay, A. S. *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 3320-3321.
- (23) O'Krongly, D.; Denmeade, S. R.; Chiang, M. Y.; Breslow, R. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5544-5545.
- (24) Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, *1981*, 1-28.
- (25) Grochowski, E.; Hilton, B. D.; Kupper, R. J.; Michejda, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *104*, 6876-6877.
- (26) Grazulevicius, J. V.; Strohmriegl, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1297-1353.
- (27) Narmann, H.; Strohmriegl, P. *Handbook of Polymer Synthesis*; M. Dekker: New York, 1992.

- (28) Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 761-778.
- (29) Romero, D. B.; Schaer, M.; Zuppiroli, L.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A. *Synthetic Metals* **1996**, *80*, 271-277.
- (30) Sonntag, M.; Strohmriegl, P. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4736-4742.
- (31) Geissler, U.; Hallensleben, M. L.; Rienecker, A.; Rohde, N. *Polym. Adv. Tech.* **1997**, *8*, 87-92.
- (32) Morin, J.-F.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680-4682.
- (33) Smith, K.; James, D. M.; Mistry, A. G.; Bye, M. R.; Faulkner, D. J. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7479-7488.
- (34) Carpino, L. A. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *45*, 4250-4252.
- (35) Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry* **1981**, *11*, 513-519.
- (36) Cadogan, J. I. G. *Synthesis* **1969**, 11-17.
- (37) Yamato, T.; Hideshima, C.; Suehiro, K.; Tashiro, M.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *56*, 6248-6250.
- (38) Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Synthesis* **2003**, *2003*, 2470-2472.
- (39) Zhang, M.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Pisula, W.; Zhou, G.; Schmalz, B.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chemical Communications* **2007**, 1704-1706.
- (40) Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 5014-5019.
- (41) Dierschke, F., Doktorarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2005.
- (42) Moore, J. S. *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 402-413.
- (43) Tour, J. M. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 537-554.
- (44) Baxter, I.; Ben-Haida, A.; Colquhoun, H. M.; Hodge, P.; Kohnke, F. H.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4285-4296.
- (45) Hall, A. J.; Hodge, P. *Reactive and Functional Polymers* **1999**, *41*, 133-139.
- (46) de Meijere, A.; Kozhushkov, S. In *Carbon Rich Compounds II, Macrocyclic Oligoacetylenes and Other Linearly Conjugated Systems* 1999, p 1-42.
- (47) de Meijere, A.; Kozhushkov, S. I. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3195-3202.
- (48) Ashton, P. R.; Baldoni, V.; Balzani, V.; Credi, A.; Hoffmann, H. D. A.; Martínez-Díaz, M.-V.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Venturi, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3482-3493.
- (49) Chiu, S.-H.; Pease, A. R.; Stoddart, J. F.; Andrew, J. P. W.; Williams, D. J. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 280-284.
- (50) Chiu, S.-H.; Pease, A. R.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 270-274.
- (51) Gleiter, R.; Merger, R. *Cyclic Alkynes: Preparation and Properties in Modern Acetylene Chemistry*; VCH: Weinheim, 1995; Vol. Chapter 8, 285-320.
- (52) Scott, L. T.; Cooney, L. T. *Macrocyclic Homoconjugated Polyacetylenes in Modern Acetylene Chemistry*; VCH: Weinheim, 1995; Vol. Chapter 9, 321-352.
- (53) Pascal, R. A.; Barnett, L.; Qiao, X.; Ho, D. M. *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 7711-7717.

- (54) Köhler, B.; Enkelmann, V.; Oda, M.; Pieraccini, S.; Spada, G. P.; Scherf, U. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3000-3004.
- (55) Leibrock, B.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 4401-4409.
- (56) Werz, D. B.; Staeb, T. H.; Benisch, C.; Rausch, B. J.; Rominger, F.; Gleiter, R. *Organic Letters* **2002**, *4*, 339-342.
- (57) Venkataraman, D.; Lee, S.; Zhang, J.; Moore, J. S. *Nature* **1994**, *371*, 591-593.
- (58) van Nostrum, C. F. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1027-1030.
- (59) Ashton, P. R.; Chemin, A.; Claessens, C. G.; Menzer, S.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 969-981.
- (60) Mindyuk, O. Y.; Stetzer, M. R.; Gidalevitz, D.; Heiney, P. A.; Nelson, J. C.; Moore, J. S. *Langmuir* **1999**, *15*, 6897-6900.
- (61) Lahiri, S.; Thompson, J. L.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11315-11319.
- (62) Hong, B. H.; Lee, J. Y.; Lee, C.-W.; Kim, J. C.; Bae, S. C.; Kim, K. S. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 10748-10749.
- (63) Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häußler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V.; Höger, S. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3233-3237.
- (64) Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häußler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V.; Höger, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3137-3141.
- (65) Bong, D. T.; Clark, T. D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1016-1041.
- (66) Bong, D. T.; Clark, T. D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 988-1011.
- (67) Nakamura, K.; Okubo, H.; Yamaguchi, M. *Organic Letters* **2001**, *3*, 1097-1099.
- (68) Höger, S.; Bonrad, K.; Rosselli, S.; Ramminger, A.-D.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häußler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V. *Macromol. Symp.* **2002**, *177*, 185-191.
- (69) Paek, K.; Knobler, C. B.; Maverick, E. F.; Cram, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8662-8671.
- (70) Morrison, D. L.; Höger, S. *Chem. Commun.* **1996**, 2313-2314.
- (71) Tobe, Y.; Utsumi, N.; Nagano, A.; Naemura, K. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1347-1349.
- (72) Tobe, Y.; Utsumi, N.; Nagano, A.; Naemura, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1285-1287.
- (73) Tobe, Y.; Nagano, A.; Kawabata, K.; Sonoda, M.; Naemura, K. *Organic Letters* **2000**, *2*, 3265-3268.
- (74) Sun, S.-S.; Lees, A. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 2353-2358.
- (75) Campbell, K.; McDonald, R.; Branda, N. R.; Tykwinski, R. R. *Organic Letters* **2001**, *3*, 1045-1048.
- (76) Campbell, K.; McDonald, R.; Tykwinski, R. R. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 1133-1140.
- (77) Haley, M. M.; Pak, J. J.; Brand, S. C.; deMeijere, A., et al, Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1999.
- (78) Höger, S. *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 2685-2698.

- (79) Harada, A. *Cyclodextrins, in Large Ring Molecules*; J. Wiley and Sons: Chichester, 1996; Vol. Chapter 11, 407-432.
- (80) Ashton, P. R.; Cantrill, S. J.; Gattuso, G.; Menzer, S.; Nepogodiev, S. A.; Shipway, A. N.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1299-1314.
- (81) Fulton, D. A.; Stoddart, J. F. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 8309-8319.
- (82) Anibarro, M.; Gessler, K.; Uson, I.; Sheldrick, G. M.; Harata, K.; Uekama, K.; Hirayama, F.; Abe, Y.; Saenger, W. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 11854-11862.
- (83) Saenger, W. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343-361.
- (84) Stoddart, J. F. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 860-862.
- (85) Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 846-848.
- (86) Wenz, G. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851-870.
- (87) Wenz, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 803-822.
- (88) Tomasic, L.; Lorenzi, G. P. *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1012-1016.
- (89) Ghadiri, M. R.; Granja, J. R.; Milligan, R. A.; McRee, D. E.; Khazanovich, N. *Nature* **1993**, *366*, 324-327.
- (90) Ghadiri, M. R.; Kobayashi, K.; Granja, J. R.; Chadha, R. K.; McRee, D. E. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 76-78.
- (91) Ghadiri, M. R.; Kobayashi, K.; Granja, J. R.; Chadha, R. K.; McRee, D. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 93-95.
- (92) Ranganathan, D.; Haridas, V.; Madhusudanan, K. P.; Roy, R.; Nagaraj, R.; John, G. B.; Sukhaswami, M. B. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1193-1195.
- (93) Ranganathan, D.; Haridas, V.; Madhusudanan, K. P.; Roy, R.; Nagaraj, R.; John, G. B.; Sukhaswami, M. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1105-1107.
- (94) Gauthier, D.; Baillargeon, P.; Drouin, M.; Dory, Y. L. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4771-4774.
- (95) Gauthier, D.; Baillargeon, P.; Drouin, M.; Dory, Y. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4635-4638.
- (96) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *112*, 5645-5647.
- (97) Stang, P. J.; Persky, N. E.; Manna, J. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 4777-4778.
- (98) Stang, P. J. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 19-27.
- (99) Newkome, George R.; Cho, Tae J.; Moorefield, Charles N.; Baker, Gregory R.; Cush, R.; Russo, Paul S. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3899-3903.
- (100) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Cush, R.; Russo, P. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3717-3721.
- (101) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 853-908.
- (102) Staab, H. A.; Binnig, F. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 293-305.
- (103) Zhang, J.; Pesak, D. J.; Ludwick, J. L.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 4227-4239.
- (104) Staab, H. A.; Neunhoeffler, K. *Synthesis* **1974**, 424.
- (105) Ostrauskaite, J.; Strohmriegel, P. *Macromol. Chem. Phys* **2003**, *204*, 1713-1718.

- (106) Maruyama, S.; Hokari, H.; Wada, T.; Sasabe, H. *Synthesis* **2001**, 2001, 1794-1799.
- (107) Fomina, N.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **2008**, 41, 3765-3768.
- (108) Mayor, M.; Didschies, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3176-3179.
- (109) Hensel, V.; Schlüter, A.-D. *Liebigs Ann. Recueil* **1997**, 1997, 303-309.
- (110) Hensel, V.; Lützow, K.; Schlüter, A.-D.; Jacob, J.; Geßler, K.; Saenger, W. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2768-2770.
- (111) Hensel, V.; Lützow, K.; Schlüter, A.-D.; Jacob, J.; Gessler, K.; Saenger, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2654-2656.
- (112) Hensel, V.; Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 421-429.
- (113) Hensel, V.; Schlüter, A. D. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999, 451-458.
- (114) Müller, P.; Usón, I.; Hensel, V.; Schlüter, A. D.; Sheldrick, G. M. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 778-785.
- (115) Lipshutz, B. H.; Wilhelm, R. S.; Floyd, D. M. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 7672-7674.
- (116) Masahiko, I. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 984-998.
- (117) Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- (118) Fichou, D. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- (119) Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3623-3628.
- (120) Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3481-3486.
- (121) Fuhrmann, G.; Krömer, J.; Bäuerle, P. *Synthetic Metals* **2001**, 119, 125-126.
- (122) Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 243-246.
- (123) Williams-Harry, M.; Bhaskar, A.; Ramakrishna, G.; Goodson, T.; Imamura, M.; Mawatari, A.; Nakao, K.; Enozawa, H.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 3252-3253.
- (124) Nakao, K.; Nishimura, M.; Tamachi, T.; Kuwatani, Y.; Miyasaka, H.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 16740-16747.
- (125) McMurry, J. E.; Fleming, M. P. *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, 4708-4709.
- (126) Mongin, O.; Schuwey, A.; Vallot, M.-A.; Gossauer, A. *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 8347-8350.
- (127) Hori, T.; Aratani, N.; Takagi, A.; Matsumoto, T.; Kawai, T.; Yoon, M.-C.; Yoon, Z. S.; Cho, S.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1319-1327.
- (128) Anderson, H. L.; Sanders, J. K. M. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1478-1480.
- (129) Anderson, H. L.; Sanders, J. K. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1400-1403.
- (130) Busch, D. H. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **1992**, 12, 389-395.
- (131) Hoffmann, M.; Kärnbratt, J.; Chang, M.-H.; Herz, L. M.; Albinsson, B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5071-5074.

- (132) Hoffmann, M.; Wilson, C. J.; Odell, B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3183-3186.
- (133) Höger, S.; Meckenstock, A.-D.; Pellen, H. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 4556-4557.
- (134) Höger, S.; Meckenstock, A.-D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1686-1691.
- (135) Höger, S.; Meckenstock, A.-D. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 1735-1736.
- (136) Jung, S.-H.; Pisula, W.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Jacob, J.; Müllen, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4801-4806.
- (137) Klaerner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007-2009.
- (138) Lee, S. H.; Tsutsui, T. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 76-80.
- (139) Anemian, R.; Mulatier, J.-C.; Andraud, C.; Stephan, O.; Vial, J.-C. *Chem. Commun.* **2002**, 1608-1609.
- (140) Geng, Y.; Trajkovska, A.; Katsis, D.; Ou, J. J.; Culligan, S. W.; Chen, S. H. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8337-8347.
- (141) Jo, J.; Chi, C.; Höger, S.; Wegner, G.; Yoon, D. Y. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2681-2688.
- (142) Gross, M.; Muller, D. C.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Neher, D.; Brauchle, C.; Meerholz, K. *Nature* **2000**, *405*, 661-665.
- (143) Grice, A. W.; Bradley, D. D. C.; Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 629-631.
- (144) Pei, Q.; Yang *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 7416-7417.
- (145) Wang, X.; Perzon, E.; Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Zhang, F.; Langa, F.; Andersson, M.; Inganäs, O. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5081-5083.
- (146) Chen, M.; Perzon, E.; Andersson, M. R.; Marcinkevicius, S.; Jonsson, S. K. M.; Fahlman, M.; Berggren, M. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 3570-3572.
- (147) Zhang, F.; Mammo, W.; Andersson, L. M.; Admassie, S.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2169-2173.
- (148) Sakamoto, J.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schlüter, A. D. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1048-1089.
- (149) Day, D.; Ringsdorf, H. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1978**, *16*, 205-210.
- (150) Hoffmann, R.; Hughbanks, T.; Kertesz, M.; Bird, P. H. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 4831-4832.
- (151) Baughman, R. H.; Eckhardt, H.; Kertesz, M. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 6687-6699.
- (152) Merz, K. M.; Hoffmann, R.; Balaban, A. T. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 6742-6751.
- (153) Johnston, R. L.; Hoffmann, R. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 810-819.
- (154) Narita, N.; Nagai, S.; Suzuki, S.; Nakao, K. *Physical Review B* **1998**, *58*, 11009.
- (155) Narita, N.; Nagai, S.; Suzuki, S.; Nakao, K. *Physical Review B* **2000**, *62*, 11146.
- (156) Narita, N.; Nagai, S.; Suzuki, S. *Physical Review B* **2001**, *64*, 245408.
- (157) Tahara, K.; Yoshimura, T.; Sonoda, M.; Tobe, Y.; Williams, R. V. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 1437-1442.
- (158) Anthony, J.; Diederich, F.; Hobi, M.; Seiler, P.; Gramlich, V.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Boudon, C. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794-798.

- (159) Anthony, J.; Boudon, C.; Diederich, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Gramlich, V.; Gross, M.; Hobi, M.; Seiler, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 763-766.
- (160) Diercks, R.; Armstrong, J. C.; Boese, R.; Vollhardt, C. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270-271.
- (161) Diercks, R.; Armstrong, J. C.; Boese, R.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 268-269.
- (162) Anthony, J.; Knobler, C. B.; Diederich, F. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437-440.
- (163) Anthony, J.; Diederich, F.; Knobler, C. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 406-409.
- (164) Boldi, A. M.; Diederich, F. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 482-485.
- (165) Boldi, A. M.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 468-471.
- (166) Marsden, J. A.; Haley, M. M. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 10213-10226.
- (167) Kehoe, J. M.; Kiley, J. H.; English, J. J.; Johnson, C. A.; Petersen, R. C.; Haley, M. M. *Organic Letters* **2000**, *2*, 969-972.
- (168) Iyoda, M.; Sirinintasak, S.; Nishiyama, Y.; Vorasingha, A.; Sultana, F.; Nakao, K.; Kuwatani, Y.; Matsuyama, H.; Yoshida, M.; Miyake, Y. *Synthesis* **2004**, *2004*, 1527-1531.
- (169) Graca, M.; Vicente, H.; Jaquinod, L.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1999**, 1771-1782.
- (170) Mössinger, D.; Hornung, J.; Lei, S.; De Feyter, S.; Höger, S. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6926-6930.
- (171) Mössinger, D.; Hornung, J.; Lei, S.; De Feyter, S.; Höger, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6802-6806.
- (172) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- (173) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 10451-10453.
- (174) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183-191.
- (175) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385-388.
- (176) Nicholas, R. J.; Mainwood, A.; Eaves, L. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2008**, *366*, 189-193.
- (177) Geim, A. K. *Science* **2009**, *324*, 1530-1534.
- (178) Girit, C. O.; Meyer, J. C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Kisielowski, C.; Yang, L.; Park, C.-H.; Crommie, M. F.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. *Science* **2009**, *323*, 1705-1708.
- (179) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *457*, 706-710.
- (180) Savchenko, A. *Science* **2009**, *323*, 589-590.
- (181) Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. *Nano Letters* **2007**, *8*, 323-327.
- (182) Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424-1429.
- (183) Jäckel, F.; Watson, M. D.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 188303.
- (184) Böhme, T.; Simpson, C. D.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7349-7357.

- (185) Garcia, A. M.; Romero-Salguero, F. J.; Bassani, D. M.; Lehn, J.-M.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803-1808.
- (186) Barboiu, M.; Vaughan, G.; Graff, R.; Lehn, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10257-10265.
- (187) Drain, C. M.; Nifiatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. D. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2478-2481.
- (188) Drain, C. M.; Nifiatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2344-2347.
- (189) Milic, T. N.; Chi, N.; Yablon, D. G.; Flynn, G. W.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2221-2223.
- (190) Milic, T. N.; Chi, N.; Yablon, D. G.; Flynn, G. W.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2117-2119.
- (191) Cheng, K. F.; Thai, N. A.; Teague, L. C.; Grohmann, K.; Drain, C. M. *Chemical Communications*, 4678-4680.
- (192) Schmittel, M.; Kalsani, V.; Fenske, D.; Wiegrefe, A. *Chem. Commun.* **2004**, 490-491.
- (193) Fujita, M.; Ogura, K. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *148*, 249-264.
- (194) Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-425.
- (195) Ruben, M.; Rojo, J.; Romero-Salguero, F. J.; Uppadine, L. H.; Lehn, J.-M. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3728-3747.
- (196) Würthner, F.; You, C.-C.; Saha-Moller, C. R. *Chemical Society Reviews* **2004**, *33*, 133-146.
- (197) Dobrawa, R.; Würthner, F. *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4981-4995.
- (198) Chaurin, V.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 1740-1744.
- (199) Blanco, L.; Helson, H. E.; Hirthammer, M.; Mestdagh, H.; Spyroudis, S.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1276-1277.
- (200) Blanco, L.; Helson, H. E.; Hirthammer, M.; Mestdagh, H.; Spyroudis, S.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1246-1247.
- (201) Crossley, M. J.; Burn, P. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1569-1571.
- (202) Schlicke, B.; Schlüter, A.-D.; Hauser, P.; Heinze, J. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2091-2093.
- (203) Schlicke, B.; Schlüter, A.-D.; Hauser, P.; Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1996-1998.
- (204) Gallagher, M. E.; Anthony, J. E. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 7533-7536.
- (205) Hartley, C. S.; Elliott, E. L.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4512-4513.
- (206) Taylor, P. N.; Anderson, H. L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11538-11545.
- (207) Screen, T. E. O.; Thorne, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson, H. L. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 9712-9713.
- (208) Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Rebane, A.; Wilson, C. J.; Screen, T. E. O.; Anderson, H. L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12432-12433.
- (209) Tsuda, A.; Furuta, H.; Osuka, A. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2649-2652.
- (210) Tsuda, A.; Furuta, H.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2549-2552.

- (211) Tsuda, A.; Osuka, A. *Science* **2001**, *293*, 79-82.
- (212) Wu, J.; Gherghel, L.; Watson, M. D.; Li, J.; Wang, Z.; Simpson, C. D.; Kolb, U.; Müllen, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7082-7089.
- (213) Yu, L.; Chen, M.; Dalton, L. R. *Chemistry of Materials* **2002**, *2*, 649-659.
- (214) Schlüter, A.-D. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282-291.
- (215) Berresheim, A. J.; Muller, M.; Müllen, K. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 1747-1786.
- (216) Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1676-1702.
- (217) Yang, X.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 4216-4217.
- (218) Qian, H.; Negri, F.; Wang, C.; Wang, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 17970-17976.
- (219) Shi, Y.; Qian, H.; Li, Y.; Yue, W.; Wang, Z. *Organic Letters* **2008**, *10*, 2337-2340.
- (220) Sakamoto, J.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schlüter, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030-1069.
- (221) Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 96-100.
- (222) Li, J., Gutenberg Universität Mainz, Doktorarbeit, 2006.
- (223) Brabec, C.; Scherf, U.; Dyakonov, V. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- (224) Malenfant, P. R. L.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3634-3640.
- (225) Bo, Z.; Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3235-3241.
- (226) Chou, C.-H.; Shu, C.-F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9673-9677.
- (227) Jiang, J.; Liu, H.-W.; Zhao, Y.-L.; Chen, C.-F.; Xi, F. *J. Polymer. Sci. Part A* **2002**, *40*, 1167-1172.
- (228) Schlüter, A. D. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, *6*, 843-851.
- (229) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6987-6995.
- (230) Uckert, F.; Setayesh, S.; Müllen, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4519-4524.
- (231) Uckert, F.; Tak, Y. H.; Müllen, K.; Bässler, H. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 905-908.
- (232) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3472-3473.
- (233) Beaujuge, P. M.; Pisula, W.; Tsao, H. N.; Ellinger, S.; Müllen, K.; Reynolds, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7514-7515.
- (234) Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 209-212.
- (235) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 268-320.
- (236) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297-302.
- (237) Chen, C.-H.; Hsieh, C.-H.; Dubosc, M.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 697-708.
- (238) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295-2300.

- (239) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *130*, 732-742.
- (240) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2823-2831.
- (241) Bundgaard, E.; Shaheen, S. E.; Krebs, F. C.; Ginley, D. S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 1631-1637.
- (242) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 1019-1025.
- (243) Yue, W.; Zhao, Y.; Tian, H.; Song, D.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6510-6518.
- (244) Liang, F.; Lu, J.; Ding, J.; Movileanu, R.; Tao, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6107-6114.
- (245) Wakim, S.; Beaupre, S.; Blouin, N.; Aich, B.-R.; Rodman, S.; Gaudiana, R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5351-5358.
- (246) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat Mater* **2007**, *6*, 497-500.
- (247) Moulé, A. J.; Tsami, A.; Bünnagel, T. W.; Forster, M.; Kronenberg, N. M.; Scharber, M.; Koppe, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Meerholz, K.; Scherf, U. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 4045-4050.
- (248) Zhang, X.; Steckler, T. T.; Dasari, R. R.; Ohira, S.; Potscavage Jr, W. J.; Tiwari, S. P.; Coppee, S.; Ellinger, S.; Barlow, S.; Bredas, J.-L.; Kippelen, B.; Reynolds, J. R.; Marder, S. R. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 123-134.
- (249) Zhang, S.; Guo, Y.; Fan, H.; Liu, Y.; Chen, H.-Y.; Yang, G.; Zhan, X.; Liu, Y.; Li, Y.; Yang, Y. *J. Polymer. Sci. Part A* **2009**, *47*, 5498-5508.
- (250) Mishra, S. P.; Palai, A. K.; Srivastava, R.; Kamalasanan, M. N.; Patri, M. *J. Polymer. Sci. Part A* **2009**, *47*, 6514-6525.
- (251) Mishra, A. K.; Graf, M.; Grasse, F.; Jacob, J.; List, E. J. W.; Mullen, K. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2879-2885.
- (252) Mishra, A. K., Doktorarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2006.
- (253) Patil, S. A.; Scherf, U.; Kadashchuk, A. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 609-614.

2 Neue formpersistente, konjugierte Makrozyklen

Zur Einleitung dieses Kapitels sind zuerst die angestrebten Zielverbindungen in Abbildung 2.1a gezeigt. Die nachfolgenden Abschnitte 2.1 – 2.3 beinhalten die Abhandlung ihrer synthetischen Zugänglichkeiten und weiteren Charakterisierungen im Detail.

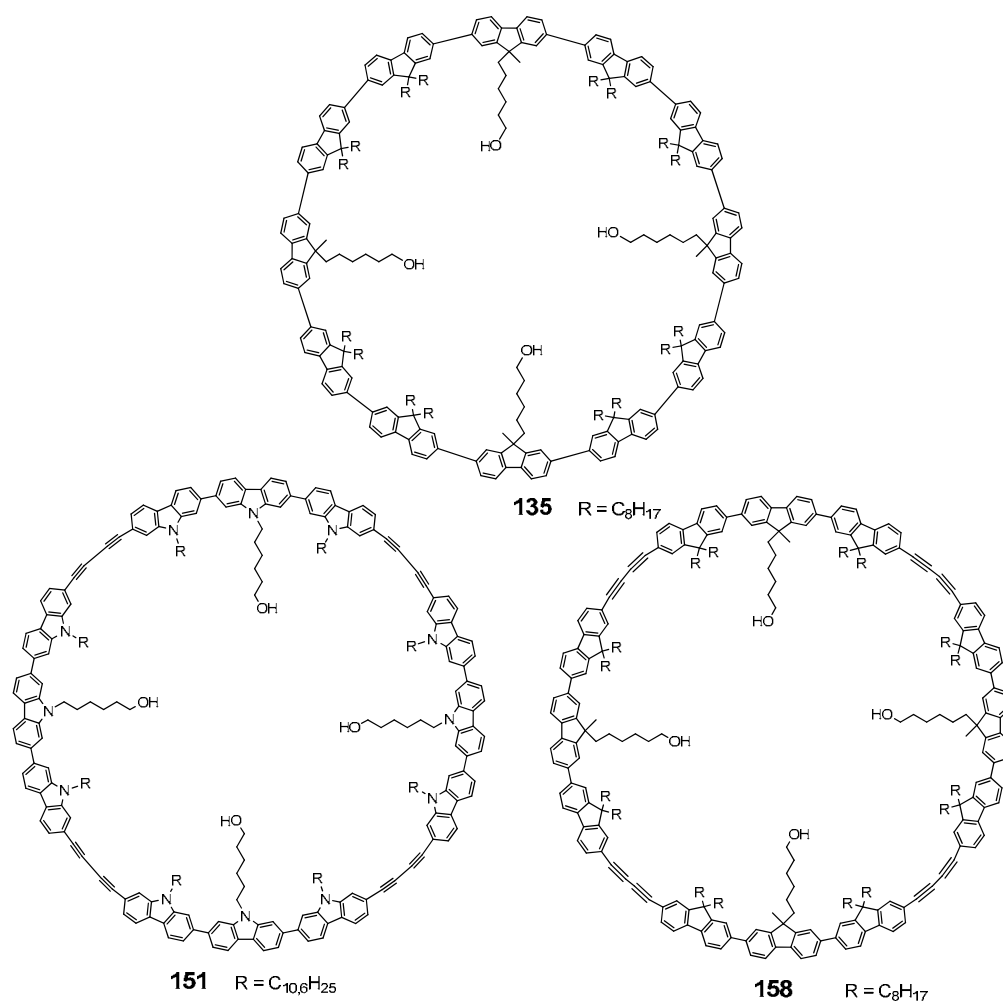


Abbildung 2.1a: Darstellung der angestrebten Makrozyklen.

2.1 Cyclododeca-2,7-fluoren (135)

Für viele wichtige aromatische Bausteine wurden lineare Oligomere und Polymere als auch zyklische Strukturen beschrieben. Während der Aufbau der linearen Derivate zumeist recht einfach erfolgen kann, sind bei den entsprechenden Ringverbindungen Hindernisse zu überwinden. Ihre Darstellung ist von Natur aus aufgrund der größeren Einschränkung der Freiheitsgrade im Molekül beeinträchtigt. Zu dem bietet die Geometrie der Bausteine häufig keinen direkten Weg, wie es beispielsweise für *ortho*- oder *meta*-Substitution in Kapitel 1 gezeigt wurde. Es ist daher nicht verwunderlich, dass bislang noch von keinem 2,7-verknüpften Fluoren-Zyklus berichtet wurde. Lineare Fluoren-Oligomere und -Polymere haben nur über diese Art der Verknüpfung eine ausreichende Konjugation, um als blau emittierende Substanzen eingesetzt zu werden. Lineare 3,6-verknüpfte Fluoren-Oligomere¹ wie auch die zyklischen Strukturen von Hogen-Esch et al.² (2008) zeigen eine wesentlich geringere Konjugation. Für einen *para*-verknüpften Fluoren-Ring stand lange Zeit kein geeignetes Synthesekonzept zur Verfügung. Die Yamamoto-Polymerisation von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren führte aufgrund der Geometrie nur zu linearen Strukturen. Dies wird bedingt durch den großen Winkel von ungefähr 152° im 2,7-substituierten Fluoren im Vergleich zum 3,6-Derivat (rund 89°). Ein Vergleich mit einem regelmäßigen Polygon (Def: unter einem **Vieleck** oder **Polygon** versteht man eine ebene Figur, die aus $n \geq 3$ Ecken besteht. Mindestens drei dieser Ecken sind paarweise voneinander verschieden. Dabei dürfen drei angrenzende Eckpunkte nicht auf einer Geraden liegen)³ zeigt, dass für die linke Struktur bereits vier Einheiten zum Zyklus ausreichen, während für das andere Fluoren etwa 12-13 benötigt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Enden eines solchen Oligomers während der Polymerisation treffen und miteinander gekuppelt werden ist zu gering, um auf diesem Weg einen *para*-verknüpften Fluoren-Zyklus zu erhalten und macht die Zugänglichkeit dieser Verbindungen sehr schwierig.

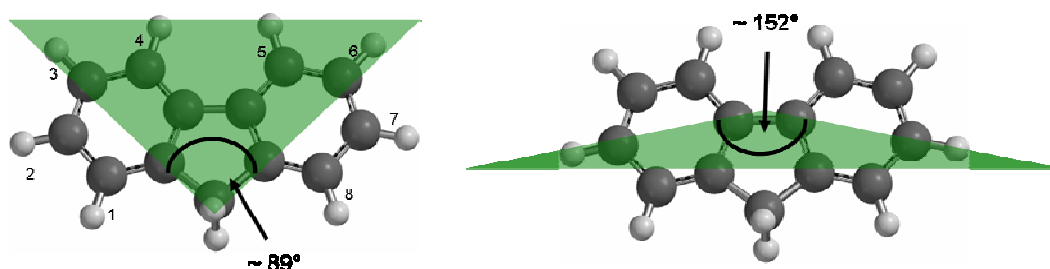


Abbildung 2.1b: Vergleich der Winkel im Fluoren bei einer Zyklisierung über die 3,6- bzw. 2,7-Positionen.

Für ein dem Fluoren strukturell sehr ähnliches Molekül wie Carbazol konnten Jung und Müllen 2006 demonstrieren, dass eine kovalente Anbindung von spezifisch substituierten Carbazol-Trimeren an ein Porphyrin-Templat eine bis dato undenkbare Klasse von Verbindungen zugänglich macht.⁴ Die Übernahme des Konzepts, modifiziert auf die Eigenheiten von Fluoren, ermöglichte in dieser Arbeit erstmals die Darstellung eines Cyclododeca-2,7-fluorens. Nachfolgend wird zunächst die Synthese und Charakterisierung der Zwischenstufen besprochen.

2.1.1 Die Synthese von 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (130)

Für die Darstellung eines Makrozyklus aus Fluoren war zunächst die Synthese eines Trimers analog des Carbazols notwendig. In Abbildung 2.1b ist das benötigte 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**130**) gezeigt.

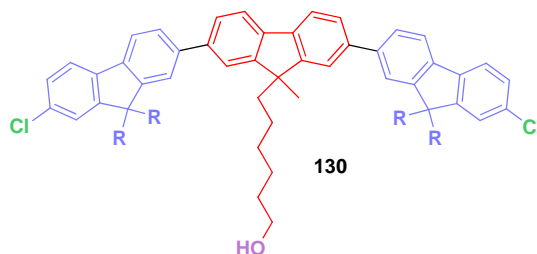


Abbildung 2.1b: Darstellung von 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**130**) als Grundkörper für die Synthese des Makrozyklus.

Es besteht aus zwei unterschiedlichen Bausteinen. Im Gegensatz zur Synthese des Cyclododeca-2,7-carbazols war im Falle des Fluorens darauf zu achten, dass in der 9-Position nun ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom saß, was zweifach subs-

tituiert werden konnte. Am zentralen Fluoren-Derivat (rot) wurde daher zum einen eine Alkylkette mit einer Hydroxy-Gruppe (violett) am Ende eingeführt. Die Hydroxy-Funktion diente im weiteren Verlauf der Synthese als Ankergruppe zu einem Porphyrin-Templat. Dass die direkte Anbindung der Alkylkette nicht in einer Ebene zum Fluoren möglich war sondern nur leicht ober- oder unterhalb (sp^3), sollte aufgrund der Länge und der damit verbundenen Flexibilität keinen Einfluss haben. Das zweite Proton in 9-Position des Fluorens wurde durch eine Methylgruppe ersetzt. Damit war gewährleistet, dass bei späteren metallkatalysierten Reaktionen unter Einsatz von starken Basen keine Nebenreaktionen erfolgten. Die äußeren beiden Fluorene (blau) trugen jeweils zwei lineare Alkylketten, die für die nötige Löslichkeit des Trimers und späteren Makrozyklus sorgen sollten. Die Chlor-Substituenten in Position 2 bzw. 7' am Fluoren-Trimer (grün) sollten später den Ringschluss unter Yamamoto-Bedingungen ermöglichen.

Ein Vorteil gegenüber der Carbazol-Chemie besteht in der unterschiedlichen Reaktivität der Positionen im Fluoren-Molekül. Aufgrund der Abwesenheit eines Heteroatoms waren die 2,7-Positionen des Fluorens für elektrophile Substitutionen aktiviert, wohin gegen beim Carbazol nur über Umwege die gleichen Stellen modifiziert werden können (siehe Kapitel 1). Nach den vorangegangenen Überlegungen für die Darstellung von **130** wurden die Syntheserouten für die einzelnen Bausteine konzipiert.

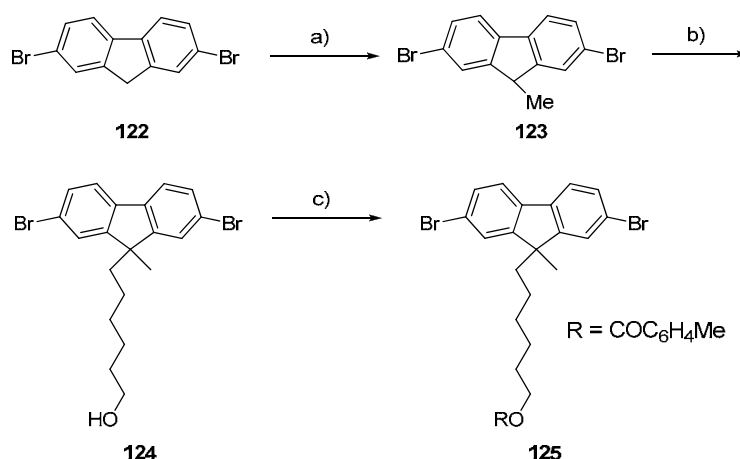


Abbildung 2.2: Synthese des zentralen Fluoren-Bausteins **125**; Reaktionsführung: a) THF, *t*-BuLi/Mel, -78 °C, 70 %; b) DMSO, KOH, 18-Krone-6, 6-Bromhexanol, 80 °C, 68 %; c) THF, Pyridin, 4-Methylbenzoylchlorid, RT, 90 %.

In Abbildung 2.2 ist die Synthese des zentralen, symmetrischen Fluoren-Moleküls **125** gezeigt. Ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (**122**) erfolgte zunächst die Substitution von einem Proton in 9-Position durch eine Methylgruppe (**123**).⁵ Der Austausch gelang dabei durch vorangegangene Lithiierung mit *t*-Butyllithium (*t*-BuLi) und Abbrechen der Reaktion mit Methyljodid. Es war dabei wichtig darauf zu achten, dass die tiefe Temperatur von -78 °C strikt eingehalten wurde, da sonst auch Dehalogenierungen eintreten. Anschließend wurde die Alkylgruppe mit Ankergruppe (OH-Gruppe) eingeführt (**124**, 68 %).⁶ Für die Deprotonierung des Fluorens war es dabei hilfreich, zusätzlich zur starken Base Kaliumhydroxid noch einen Kronenether (18-Krone-6) zu verwenden. Dieser förderte durch die Komplexierung des Kations die Löslichkeit der Base im organischen Lösungsmittel.⁷ Die Länge der Alkylgruppe entsprach dabei mit sechs Kohlenstoffatomen der Kette im Carbazol-Analogon. Für die sich anschließende Suzuki-Reaktion zum Aufbau des Trimers war es erforderlich, die Hydroxygruppe zu schützen. Dies gelang für **125** über eine Veresterung in guter Ausbeute von 90 % mit 4-Methylbenzoylchlorid in einer Mischung aus THF und Pyridin.⁶

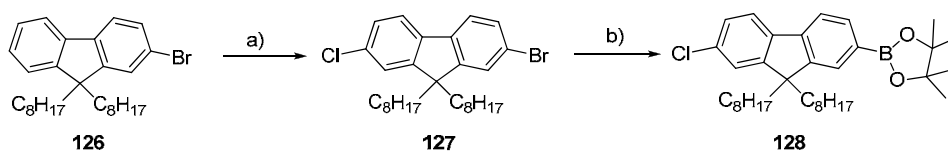


Abbildung 2.3: Synthese des äußeren Fluoren-Bausteins **128**; Reaktionsführung: a) Chloroform, Essigsäure, NCS, RT, 77 %; b) THF, *n*-BuLi, 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, 54 %.

Die äußeren asymmetrischen Fluoren-Bausteine **128** wurden ausgehend von 2-Brom-9,9'-dioctylfluoren (**126**) darstellt. Die Asymmetrie war notwendig, um zum einen einen kontrollierten Aufbau des Trimers über die Suzuki-Kupplung zu gewährleisten und zum anderen eine nachträgliche Bromierung zu einem späteren Zeitpunkt zu umgehen, da die Trennung von mono- und dibromierten Trimeren schwieriger angesehen wurde (ähnliche Polarität) als dies für ein einzelnes Fluoren-Molekül möglich war. Die Chlorierung in 7-Position mit *N*-Chlorsuccinimid und HCl in Acetonitril verlief in ordentlicher Ausbeute von 77 %. 2-Brom-7-chlor-9,9'-dioctylfluoren (**127**) ließ sich danach durch Lithiierung bei -78 °C und Zugabe von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in den Monoboronsäurester **128** überführen. Die Ausbeute für diese Reaktion lag bei moderaten

54 %. 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hexyl-4-methylbenzoat)-9-methyl-fluoren (**129**) wurde mittels Suzuki-Reaktion von **125** und **128** unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0) und Kaliumcarbonat als Base in einer Mischung von Toluol und Wasser dargestellt (46 %). Die alkalische Hydrolyse der Ester-Schutzgruppe unter Freisetzung der Ankergruppe (OH-Gruppe) erfolgte durch Kaliumhydroxid in THF und Wasser, so dass 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**130**) nahezu quantitativ (96 %) erhalten wurde. Im Anschluss konnte nun versucht werden, den dargestellten Baustein an das Templat zu kuppeln.

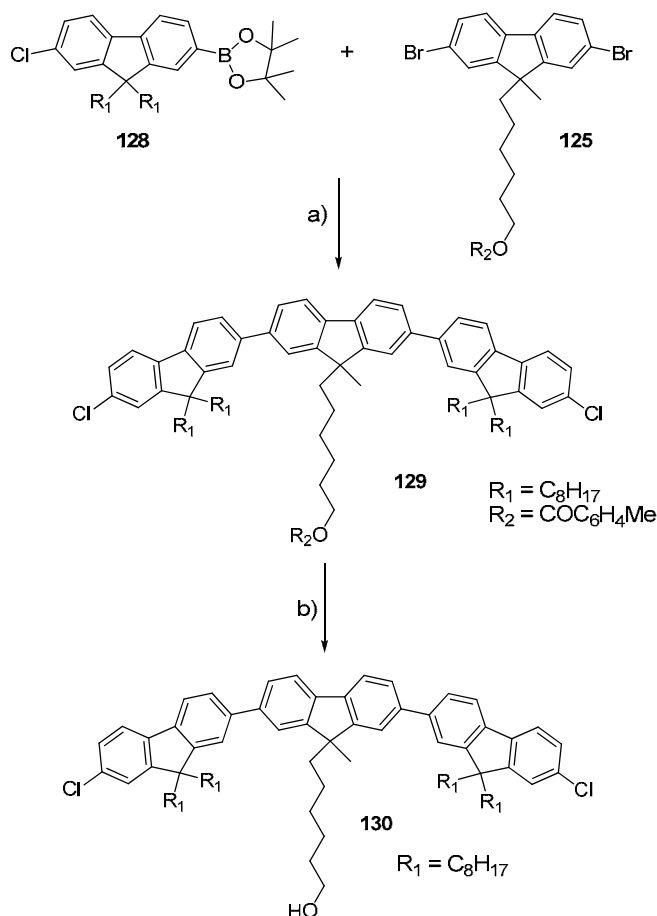


Abbildung 2.4: Synthese von 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**130**) durch Suzuki-Kupplung von 6-(2,7-Dibrom-9-methyl-fluoren-9-yl)hexyl-4-methylbenzoat (**125**) und 2-(7-Chlor-9,9-dioctylfluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**128**) sowie anschließender Hydrolyse; Reaktionsführung: a) K_2CO_3 , $Pd(PPh_3)_4$, Aliquat 336, Toluol, H_2O , 85 °C, 46 %; b) KOH , THF, H_2O , 60 °C, 96 %.

2.1.2 Die Synthese des Cyclododeca-2,7-fluoren-Precursors 133

Für die Darstellung der Vorläufer-Verbindung **133** zum Zyklus wurden nun das Templat und das Trimer benötigt. Als Templat diente wie schon beim Cyclododeca-2,7-fluoren das Tetra(carboxyphenyl)porphyrin (**131**), das sich aufgrund seiner Planarität und C_4 -Symmetrie bewährt hatte⁴ und zudem kommerziell zu erwerben war. 2,7-Bis[2'-chlor-9,9-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**130**) wurde im Überschuss zusammen mit dem Templat **131** und Triphenylphosphin in THF vorgelegt. Unter Zugabe von Azocarbonyldiethylester (DEAD) (Mitsunobu-Reaktion⁸) erfolgte die Veresterung, die über Dünnschichtchromatographie begleitet wurde. Nach 48 Stunden zeigten sich auf der DC-Platte keine Veränderungen mehr.

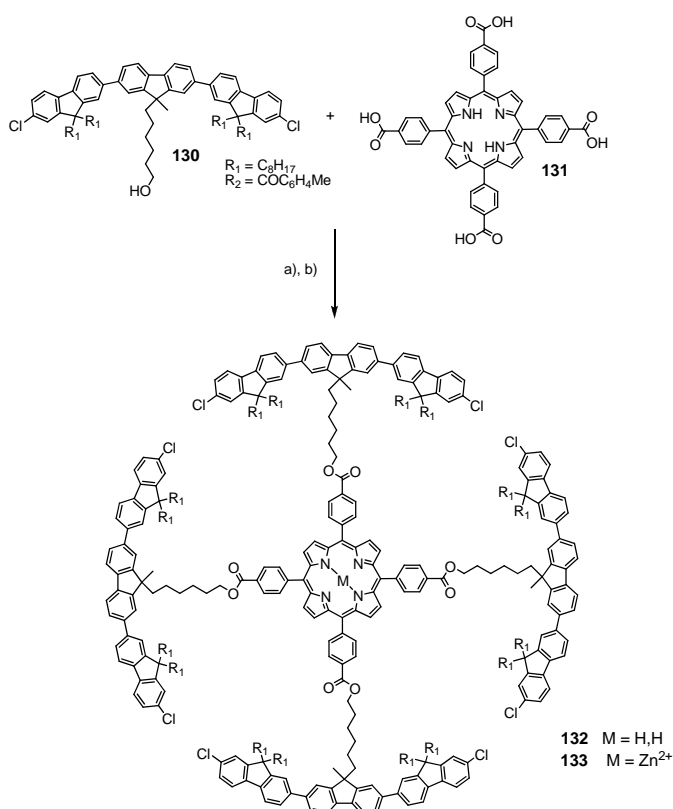


Abbildung 2.5: Anbindung von 2,7-Bis[2'-chlor-9,9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**130**) an das Porphyrin-Templat **131** sowie der darauf folgenden Komplexierung mit Zn²⁺; Reaktionsführung: a) PPh₃, DEAD, THF, RT, 64 %; b) Zn(OAc)₂·H₂O, THF, H₂O, MeOH, 70 °C, 97 %.

Die Aufreinigung erfolgte durch zweimalige Säulenchromatographie mit Silica und einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und Hexan (3/1). Die Ausbeute der vierfachen Veresterung wurde mit 64 % bestimmt. Um zu verhindern, dass bei weiteren metallkatalysierten Reaktionen unterschiedliche Metallionen (Pd^{2+} , Ni^{2+} , etc.) im Porphyringerüst von **132** komplexiert werden, wurde das Zentrum mit Zn^{2+} besetzt. Diese Komplexbildung gelang mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einer Mischung aus THF, Methanol und Wasser unter Rückfluss (**133**, 97 %). Zudem bot sich theoretisch später die Möglichkeit, die Zn^{2+} -Ionen über eine Demetallierung (Behandlung mit starken Säuren wie Trifluoressigsäure) wieder aus dem Porphyrin zu entfernen⁹ und die Position mit anderen Metallen zu besetzen. Nach dem Erhalt dieser dreidimensionalen Verbindung sollte nun über die Zyklisierung eine Überführung in eine eher planare, 2D-Struktur erfolgen.

2.1.3 Die Yamamoto-Zyklisierung zur Darstellung des templatgebundenen Cyclododeca-2,7-fluorens (134)

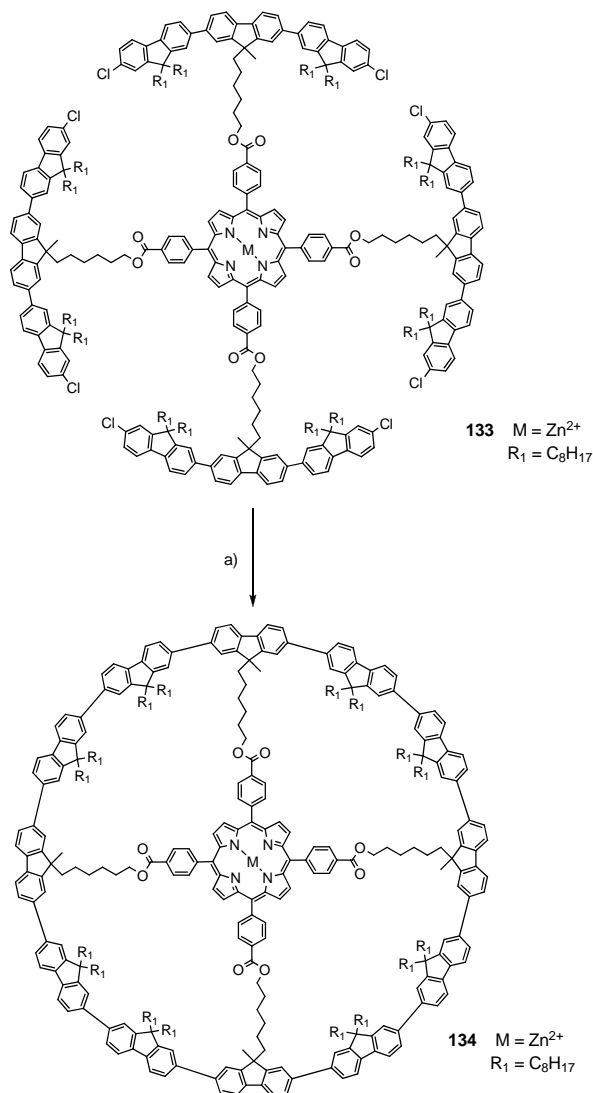


Abbildung 2.6: Zyklisierung des Cyclododeca-2,7-fluorens-Precursors **133** unter Yamamoto-Bedingungen; Reaktionsführung: a) Ni(COD)₂, COD, 2,2'-Bipyridin, Toluol, DMF, Mikrowelle, 80°C, 300 W, 3 h, anschließend 100 °C, 300 W, 8 h.

Der Ringschluss unter Ausbildung von vier Aryl-Aryl-Bindungen gelang mittels Yamamoto-Reaktion. Da bereits alle notwendigen Bausteine für den Zyklus über das Templat aneinander gebunden und in räumliche Nähe zueinander gebracht worden waren, musste eine möglichst hohe Verdünnung ($c = 10^{-5}$ mol/l) zur Unterdrückung von *intermolekularen* Reaktionen eingehalten werden. Die Darstellung des Cyclododeca-2,7-fluorens bedurfte allein *intramolekularer* Kupplungen. Es galt auch hier die von Höger postulierte hohe lokale Konzentration an reakti-

ven Gruppen bei einer insgesamt geringen Konzentration im Reaktionsmedium zu berücksichtigen.¹⁰

Für die Yamamoto-Reaktion wurde zunächst die Katalysator-Lösung aus Ni(COD)₂, COD und 2,2'-Bipyridin in einem Gemisch aus Toluol und DMF in der Glovebox unter inerten Bedingungen (Ausschluss von Sauerstoff und Wasser) hergestellt und anschließend thermisch aktiviert. Dafür wurde die Mischung bei 60 °C im Ölbad gerührt. Der aktivierte Katalysator ist stark lichtempfindlich, so dass unter Lichtausschluss gearbeitet wurde. Das Zutropfen des Edukts **133**, gelöst in Toluol und ebenfalls in der Glovebox vorbereitet, wurde über einen Zeitraum von einer Stunde durchgeführt. Die Verwendung von Toluol war notwendig, da die Precursor-Verbindung in DMF alleine nicht vollständig löslich war. Da die Reaktion erst durch den Einsatz der Mikrowelle zumindest vollständig erfolgte, musste von Anfang an die angestrebte Verdünnung eingehalten werden. Das Mikrowellen-Programm mit Temperatur und eingestrahelter Leistung wurde ähnlich dem für den Cyclododeca-2,7-carbazol (**74**) durchgeführt.¹¹ So erfolgte zu Beginn eine dreistündige Mikrowelleneinstrahlung von maximal 300 Watt bei einer konstanten Temperatur von 80 °C. Danach wurde die Temperatur auf 100 °C gesteigert. Bei gleichbleibender Leistung wurde die Reaktionsmischung für weitere 8 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgte durch Extraktion und Fällung der organischen Verbindungen in Methanol. Dünnschichtchromatographie mit Silica bzw. Aluminiumoxid ergab aufgrund nur unwesentlicher Polaritätsunterschiede der Produkte in der Mischung lediglich verschmierte Banden über den kompletten Bereich. Im MALDI-TOF-Spektrum wurde allerdings die Masse des Produkts detektiert.

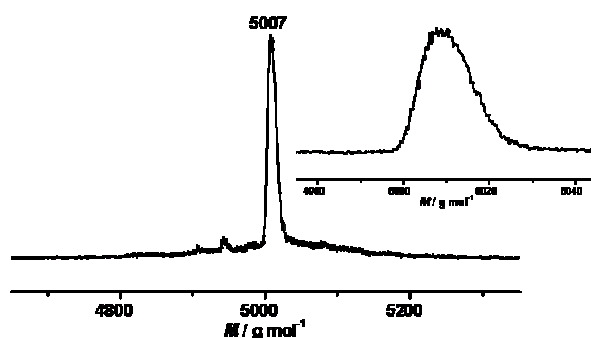


Abbildung 2.7: MALDI-TOF-Spektrum von **134** nach der Yamamoto-Reaktion zur Schließung des Zyklus..

Aufgrund des breiten Signals konnten aber unvollständig geschlossene Oligomere aufgrund des geringen Massenunterschieds von zwei (lineares Dodecamer) bis max. 8 Protonen (Ausgangsverbindung ohne Chloratome) nicht ausgeschlossen werden. Eine höhere Auflösung des Spektrums war nicht möglich, was ebenfalls für keine saubere Probe sprach. Eine Aufreinigung des Reaktionsgemischs über die Gelpermeationschromatographie konnte nach mehreren Zyklen keine Auftrennung erzielen. Dies war nicht verwunderlich, da der Unterschied im hydrodynamischen Volumen des Zyklus sowie der möglicherweise nicht vollständig geschlossenen Derivate (jeweils gebunden an das Templat) nur sehr gering sein konnte. Das hier von einer Reaktionsmischung ausgegangen werden musste, war jedoch für den Erhalt des Zyklus ohne Templat nicht problematisch, da die nachfolgende alkalische Hydrolyse eine Vereinfachung in der Trennung ermöglichen würde. Dies wurde im nächsten Abschnitt anhand der Aufreinigung mit der Recycling-GPC deutlich.

2.1.4 Die Entfernung des Porphyrin-Templats zur Darstellung des reinen Cyclododeca-2,7-fluorens

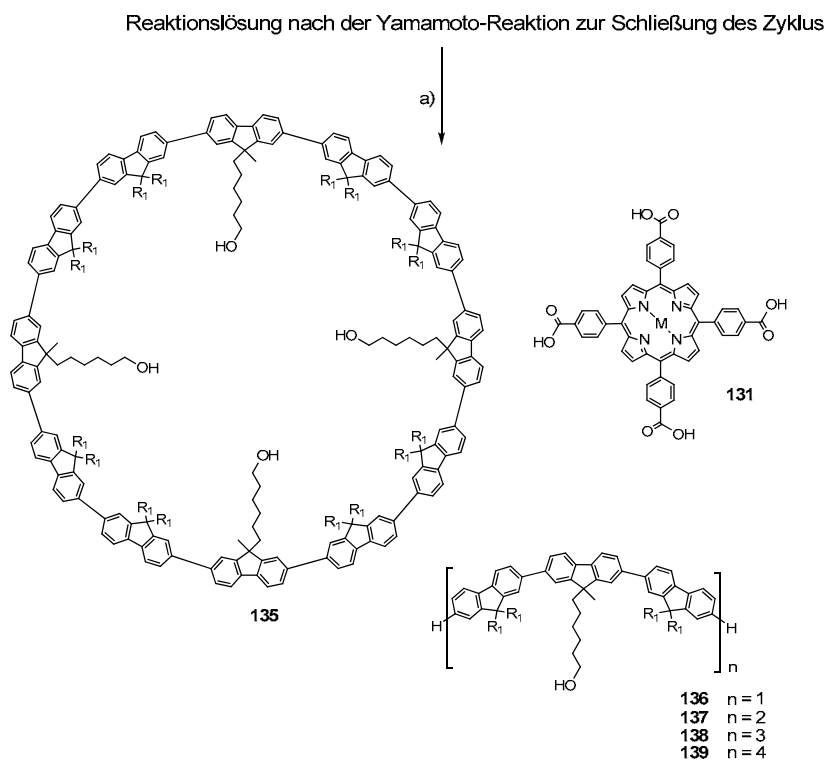


Abbildung 2.8a: Hydrolyse des Reaktionsgemischs zur Abspaltung von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) sowie seiner linearen Fragmente **136** – **139** vom Templat **131**; Reaktionsführung: a) KOH, THF, H₂O, 60 °C.

In einer stark basischen Reaktionslösung aus THF, Methanol und Wasser konnte mit KOH die Abspaltung der Fluoren-Oligomere vom Porphyrin-Templat erreicht werden. Die Auftrennung der linearen Oligomere **136** – **139** (entstanden durch keine (lediglich Dechlorierung), ein-, zwei- und dreifache Yamamoto-Kupplung der Trimere) und des Cyclododeca-2,7-fluorens (**135**) war aufgrund der sehr ähnlichen Polaritäten über normale Säulenchromatographie nicht möglich. Während im vorangegangenen Schritt nach der Zyklisierung die Trennung über die GPC aufgrund des sehr ähnlichen hydrodynamischen Volumens der Verbindungen nicht möglich war, sollten nun die deutlichen Unterschiede in der Molmasse der mit $n = 1 - 4$ genannten Substanzen aber eine Isolierung über die präparative GPC-Anlage mit Chloroform als Lösungsmittel in mehreren Durchläufen ermöglichen.

Nach etwa 10 Zyklen bei einer Durchflussrate von 3,5 ml pro Minute und einem Druck von 20 bar konnte eine erste Trennung auf dem UV/Vis-Detektor registriert werden. Der Betrieb der Recycling-GPC hatte aber auch aufgrund der begrenzten Säulenlänge und Verdünnungseffekten eine Signalverbreiterung zur Folge, was dazu führte, dass sich hochmolekulare Produkte mit der Zeit wieder mit niedermolekularen Verbindungen mischten. Die einzige Möglichkeit, dies zu umgehen, bestand in einer Fraktionierung nach wenigen Zyklen. Die Charakterisierung erfolgte dabei über MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Die erste Fraktion enthielt die höher molekularen Bestandteile mit Molmassen größer als 3000 g/mol, letztere die niedermolekularen. Diese zwei Fraktionen wurden getrennt voneinander erneut in die Anlage injiziert, um eine bessere Auftrennung zu erreichen. Aus der höhermolekularen Mischung konnten auf diese Weise das lineare Dodecamer **139** und Nonamer **138** sowie der Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) gewonnen werden. In einer weiteren Trennung der niedermolekularen Bestandteile wurden noch das Hexamer **137** und das Trimer **136** isoliert. Die MALDI-TOF-Spektren der linearen Oligomere sind in Abbildung 2.8b gezeigt und beweisen, dass die einzelnen Verbindungen sehr gut mit der Recycling-GPC voneinander isoliert werden konnten. Es wurde jeweils nur ein intensives Signal entsprechend des Molekulargewichts des Oligomers detektiert.

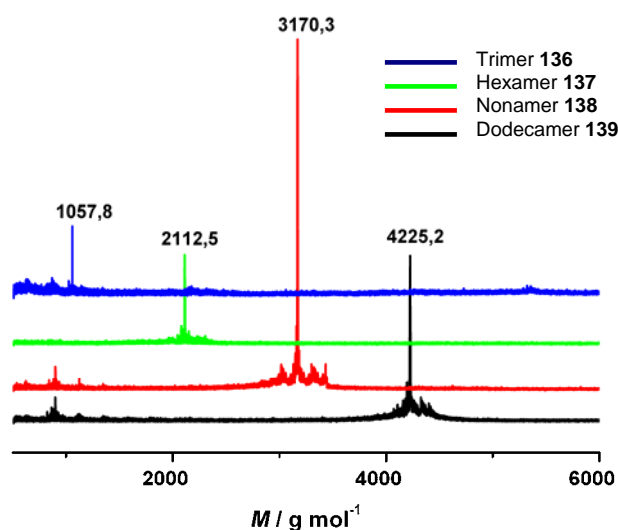


Abbildung 2.8b: MALDI-TOF-Spektren der isolierten linearen Oligomere **136** – **139**.

Dass der Makrozyklus **135** von seinem linearen Dodecamer **139** bei einem Molmassenunterschied von gerade einmal 2 g/mol trennbar war, lag an dem sehr unterschiedlichen hydrodynamischen Volumen der Strukturen. Zyklische Verbindungen weisen gegenüber ihren linearen Gegenstücken ein deutlich geringeres Volumen auf und erscheinen daher erst zu späteren Elutionszeiten.¹² In diesem Fall war der Unterschied sogar so deutlich, dass zunächst das Dodecamer **139**, dann das Nonamer **138** und erst anschließend der Makrozyklus eluiert wurde. Die Ausbeute des Zyklus für die letzten beiden Reaktionen zusammen (Zyklisierung und Entfernung des Templats) betrug 1,5 %. Es konnte allerdings davon ausgegangen werden, dass dies gleichzeitig auch der Ausbeute für die Yamamoto-Reaktion entsprach, da die Hydrolyse als nahezu quantitativ angesehen werden kann. Die Ausbeute für den Fluoren-Makrozyklus lag im gleichen Bereich wie für sein Carbazol-Vorgänger.¹¹ Im Vergleich zu den anderen templatbasierten Reaktionen zur Darstellung von Makrozyklen ist sie jedoch erheblich geringer. Hauptverantwortlich dafür scheint die Yamamoto-Reaktion zu sein, die nicht im gewünschten Maße verläuft. An dieser Stelle sei allerdings nochmals betont, dass auch wenn die Ausbeute sehr gering war, sich ein solcher Makrozyklus nur durch die Verwendung eines Templats überhaupt realisieren ließ. Zur Bestätigung dieser Aussage wurde das Fluoren-Trimer **129** bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen ($c = 10^{-3}$ und 10^{-5} mol/l) unter Yamamoto-Bedingungen polymerisiert. Die angehobene Konzentration war der Tatsache Rechnung getragen, dass in diesem Fall wieder *intermolekulare* Reaktionen benötigt wurden und nur der letzte

Schritt, der Ringschluss, *intramolekular* ablaufen musste. Die massenspektrometrische Untersuchung mit MALDI-TOF ergab in allen Fällen keine nachweisbaren zyklischen Strukturen, weder die des Dodecamers noch höherer Oligomere. Ohne die Verwendung eines Templats wurden nur lineare Strukturen beobachtet. Im nachfolgenden Abschnitt wird die Charakterisierung von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) besprochen.

Die Charakterisierung von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) erfolgte über NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Einen ersten Hinweis auf die Existenz des Ringsystems lieferte bereits die Aufreinigung der Reaktionsmischung mittels GPC. Über die hydrodynamischen Volumina konnten schon erste Rückschlüsse gezogen werden. In Abbildung 2.9a ist das MALDI-TOF-Spektrum von **135** gezeigt. Das Fehlen weiterer Signale im Spektrum zeigt die hohe Reinheit der Probe, die über die GPC-Aufreinigung erzielt werden konnte. Es ist nur ein Peak bei exakt dem Molekulargewicht des Makrozyklus zu sehen. Eine genaue Kalibrierung des Spektrometers durch Ali Rouhanipour erlaubte darüber hinaus den Vergleich zwischen der Isotopenverteilung des simulierten (rote Kurve) und experimentell gemessenen (schwarze Kurve) Spektrums der Verbindung mit der Summenformel $C_{312}H_{408}O_4$. Die beiden Kurvenverläufe waren identisch und damit ein erster Strukturbeweis. Eindeutig belegt wurde die Struktur des Zyklus in Kombination mit dem 1H -NMR-Spektrum.

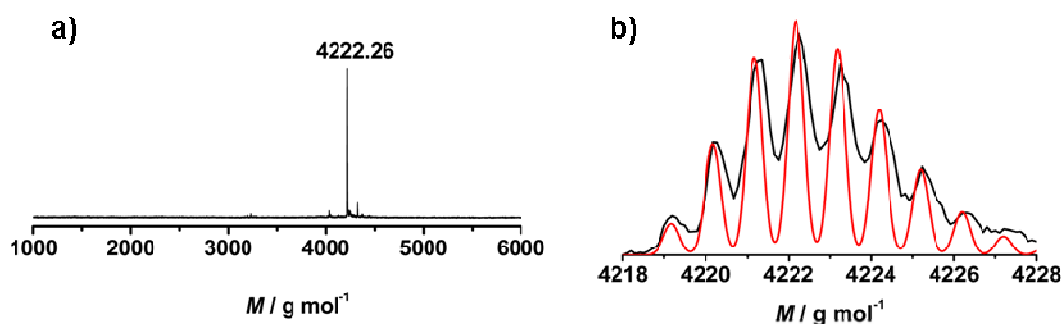


Abbildung 2.9: a) MALDI-TOF-Spektrum und b) Isotopen-Verteilung von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) (simuliert: rot; experimentell: schwarz).

Die C_4 -Symmetrie im Molekül **135** führte dazu, dass nur wenige Signalgruppen im NMR-Spektrum erschienen. Genau betrachtet waren drei Singulets und sechs Dubletts in der aromatischen Region des Spektrums auszumachen. Mit Hilfe der

Kenntnis über die Signallagen der Protonen im Trimer ließ sich nun eine Zuordnung der aromatischen Protonen im Makrozyklus durchführen.

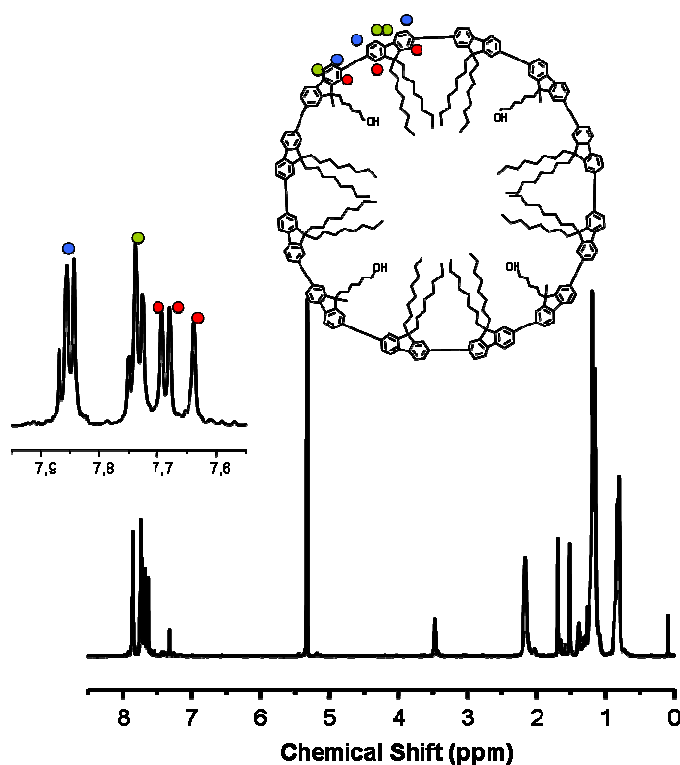


Abbildung 2.10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) in CD_2Cl_2 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **135** ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Die Singulets erschienen alle zwischen 7.6 – 7.7 ppm (rote Punkte). Die nachfolgenden Dubletts (7.7 – 7.8 ppm) gehörten zu den Protonen, die zur Mitte der Fluorene gerichtet waren (grün), während die Dubletts von 7.8 – 7.9 ppm zu den nach außen gerichteten Protonen (blau) gehörten. Das Integral der aliphatischen Protonen am Kohlenstoffatom mit der Hydroxygruppe (CH_2OH ; ~ 3.5 ppm) stand mit dem der aromatischen Signale in einem Verhältnis von 2 zu 18. Auch das korrekte Integral-Verhältnis (18:83) der aromatischen Protonen zu den aliphatischen wurde vorgefunden. Damit konnte eindeutig gezeigt werden, dass der Makrozyklus **135** dargestellt und als saubere Verbindung isoliert wurde.

Bevor auf die optischen Eigenschaften des Cyclododeca-2,7-fluorens (**135**) und die erhaltenen linearen Oligomere eingegangen wird, soll zunächst die zweidimensionale Ordnung der Makrozyklen besprochen werden.

Rastertunnelmikroskopie

Die Messungen konnten von Ali Rouhanipour am Rastertunnelmikroskop (STM) durchgeführt werden. Die Probenvorbereitung erfolgte durch Drehschleudern einer verdünnten THF-Lösung (10^{-5} mol/l) von **135**. Damit konnte eine Monolage der Zyklen auf eine pyrolysierte Graphitschicht (HOPG) aufgetragen werden. Der Tunnelstrom bei der STM-Messung (constant current mode) an der Grenzfläche Fest/Luft betrug 1,8 pA bei einer Biasspannung von 800 mV.

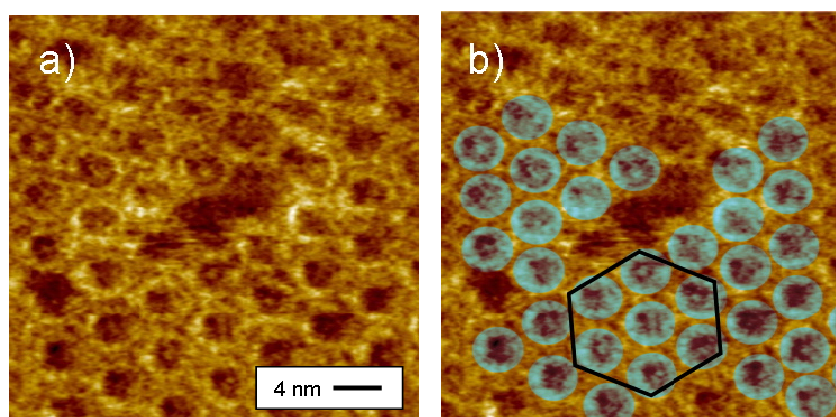


Abbildung 2.11: a) Rastertunnelmikroskopie einer Monolage von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) auf HOPG (U = - 0,8 V, I = 1,8 pA), b) hexagonale Anordnung mit blauen Schattierungen hervorgehoben.

In Abbildung 2.11 sind die erhaltenen Grafiken zu sehen. Die Bilder zeigten deutlich die erhaltene konjugierte Ringstruktur von **135**. Zudem war erkennbar, dass sich die Zyklen selbst untereinander zu einer hexagonal dichtesten Packung anordneten. Dies wurde auch schon bei dem Carbazol-Zyklus beobachtet.¹¹ Allerdings zeigte die Aufnahme auch, dass es nicht zu einer perfekten lokalen Anordnung kam, sondern dass auch Fehlstellen auftraten, an denen keine Zyklen zu finden waren. Der durchschnittliche Durchmesser der großen Ringe betrug in etwa 4 nm. Der Kontrast in den STM-Aufnahmen stammt vom konjugierten aromatischen π -System, da die Elektronen in diesem eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit aufweisen als in den aliphatischen Bestandteilen (löslichkeitsvermittelnden Alkylketten).¹³

Im nachfolgenden Kapitel sollen nun die optischen Eigenschaften von **135** und den linearen Oligomeren **136** - **139** betrachtet und diskutiert werden.

Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) und seiner linearen Fragmente **136** – **139**

Die Aufreinigung des Makrozyklus **135** mit der präparativen GPC ermöglichte nicht nur den Zugang zu einer reinen Probe des gewünschten Rings, sondern ergab zusätzlich noch die entstandenen, nicht vollständig geschlossenen Oligomere **136** - **139**. Diese Verbindungen waren für die Untersuchung der optischen Eigenschaften von **135** und deren Einordnung von hohem Interesse. Im Gegensatz zu bereits veröffentlichten Serien von Fluoren-Oligomeren trugen sie das gleiche Substitutionsmuster wie die Wiederholungseinheit im Ring.

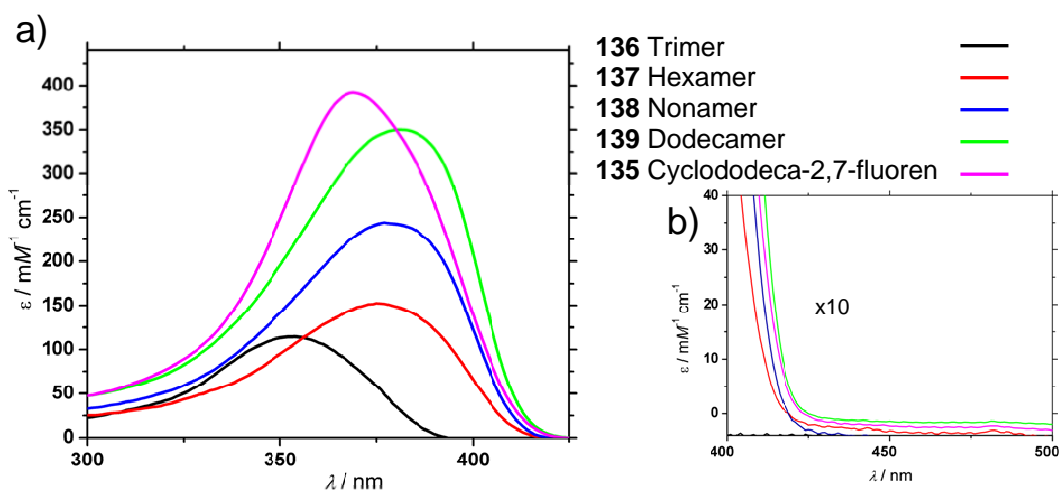


Abbildung 2.12: a) UV/Vis-Spektren von den linearen Oligomeren **136** – **139** und Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) in Chloroform bei einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l; b) Ausschnittsvergrößerung des Bereichs von 400 – 500 nm.

In Abbildung 2.12 ist das UV/Vis-Spektrum von Makrozyklus **135** sowie von seinen linearen Untereinheiten (Trimer **136**, Hexamer **137**, Nonamer **138**, Dodecamer **139**) zu sehen. Die Messungen wurden in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l aufgenommen. Das Spektrum zeigte, dass das Absorptionsmaximum der linearen Oligofluorene sich bathochrom mit zunehmender Anzahl an Fluoren-Einheiten verschob. Das Trimer **136** zeigte ein Maximum bei 353 nm. Für das Hexamer lag es bei 376 nm und stieg über das Nonamer (378 nm) hin zum Dodecamer (381 nm) weiter an. Verantwortlich war hierfür die Verlängerung des π -Systems und der damit verbundenen steigenden Konjugationslänge im Molekül. Dieser Trend deckte sich auch mit Arbeiten zu Serien von monodispersen Oligofluorenen.^{14,15} Der Makrozyklus **135** zeigte ein Absorptionsmaximum bei

369 nm sowie eine leichte Schulter, die bei den linearen Verbindungen nicht auftrat. Verglichen mit dem linearen Dodecamer **139** war das Maximum um 12 nm hypsochrom verschoben, was auf eine kürzere Konjugationslänge schließen ließ, wobei der onset der Absorption (Bandlücke) nahezu identisch war. Das Absorptionsmaximum von **135** lag zwischen dem des Fluoren-Hexamers (376 nm) und dem des Pentamers (366 nm), beschrieben von Geng et al.¹⁴ Aus diesen Daten ließ sich eine effektive Konjugationslänge von 5 – 6 Fluoren-Einheiten im Ring abschätzen. Die entsprechende Konjugationslänge im linearen System war deutlich länger, wie man bereits an der bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums vom Trimer hin zum Dodecamer erkennen konnte. Nach Klaerner und Miller liegt die effektive Konjugationslänge, abgeschätzt aus spektroskopischen Daten, bei etwa 12 Fluoren-Einheiten.¹⁶ Die Verkürzung der Konjugationslänge beim Übergang von linearen Strukturen zum Ringsystem kann mit der Anordnung der Fluoren-Einheiten erklärt werden. Im Cyclododeca-2,7-fluoren müssen die Ketten in der 9-Position aller Fluorene ins Innere des Rings weisen, also eine Art von *cis*-Stellung annehmen, damit der Ring überhaupt zustande kommt. Diese bei linearen Strukturen entropisch sehr unvorteilhafte und vermiedene Anordnung und deren Erhalt ist nur durch die Ringstruktur möglich.

In Tabelle 2.1 sind die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der linearen Oligomere und des Makrozyklus, ermittelt aus den Absorptionsspektren, zusammengefasst.

Verbindung	Molarer Extinktionskoeffizient ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max}
Trimer 136	112.600	353 nm
Hexamer 137	153.000	376 nm
Nonamer 138	237.000	378 nm
Dodecamer 139	347.800	381 nm
Makrozyklus 135	391.100	369 nm

Tabelle 2.1: Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der Verbindungen **135** – **139** in Chloroform.

Danach nahm die Intensität der Absorption, ausgehend vom Trimer **136** hin zum Dodecamer **139** stetig zu. Verglichen mit den linearen Strukturen zeigte **135** mit ϵ

= 391.100 L mol⁻¹ cm⁻¹ den höchsten Wert. Dieses Verhalten wurde bereits bei anderen Vergleichen von linearen und zyklischen Verbindungen beobachtet.¹⁷

Ein großes Problem bei der Verwendung von Polydialkylfluorenen als blau emittierende Materialien ist die Möglichkeit einer Oxidation des Kohlenstoffatoms in der 9-Position. Dieser sogenannte „Keto-Defekt“ führt nicht nur zu einer längerwelligen Absorption (bei rund 450 nm), sondern besonders nachteilig zu einer blau-grünen Emission.¹⁸⁻²² Der bathochrome Photolumineszenz-Peak, der häufig kurz als „g-Bande“ bezeichnet wird, stört den reinen Blau-Eindruck von einer organischen Leuchtdiode und reduziert die Photolumineszenz-Quantenausbeute. Die Oxidation tritt besonders leicht dann ein, wenn in der 9-Position nicht oder nur teilweise alkylierte Fluoren-Derivate verwendet werden.²³ Aber auch sorgfältig hergestellte Polydialkylfluorene lassen sich beispielsweise thermisch (bei 200 °C) in Gegenwart von Luft innerhalb von 24 h oxidieren.²³ Ebenso führen photo- oder elektrooxidative Prozesse zu Keto-Defekten.¹⁹ In den Absorptionsspektren in Abbildung 2.12 konnte für alle untersuchten Verbindungen in verdünnter Lösung, auch bei 10-facher Vergrößerung des Bereichs um 450 nm, keine zusätzliche Bande beobachtet werden. Das Ergebnis deckte sich mit den vorangegangenen Strukturbeweisen für **135** - **139** über ¹H-NMR-Spektroskopie und/oder MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Selbst die Yamamoto-Reaktion, die aufgrund ihrer drastischeren Bedingungen von der Suzuki-Reaktion zur Darstellung von Polyfluorenen für kommerzielle Display-Anwendungen abgelöst wurde,²³ erzeugte bei der Zyklisierung des Rings keine Defekte. Für bislang synthetisierte Homo- und Copolymere war die Yamamoto-Reaktion als eine mögliche Quelle für Fehlstrukturen angesehen worden.²³

Die Emissionsspektren der oben genannten Verbindungen **135** - **139** sind in Abbildung 2.13 dargestellt. Auch hier wurden die Messungen wieder in Chloroform bei einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l durchgeführt. Für alle untersuchten Verbindungen sind drei klar aufgelöste Fluoreszenzbanden zu erkennen.

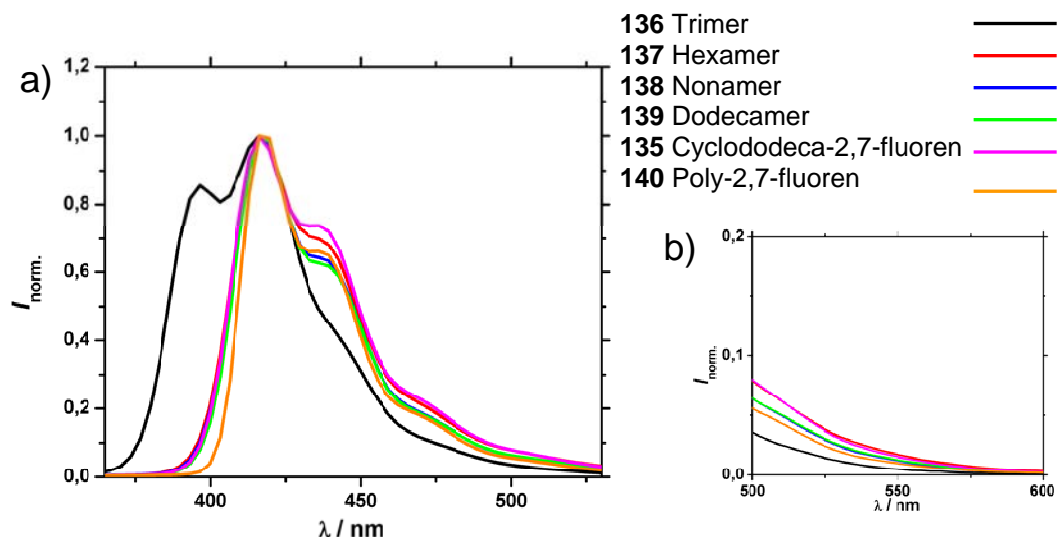


Abbildung 2.13: a) Photolumineszenzspektren von den linearen Oligomeren **136** – **139**, Cyclododeca-2,7-fluorene (**135**) und Poly-2,7-fluorene **140** ($M_n = 127.000$ g/mol, PPP-Standard) in Chloroform bei einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l; b) Ausschnittsvergrößerung des Bereichs von 500 – 600 nm.

Diese konnten den Singulettübergängen 0-0, 0-1 und 0-2 innerhalb der Kette zugeordnet werden.²⁴ Verglichen mit den Absorptionsspektren waren die Fluoreszenzspektren, abgesehen von Trimer **136**, fast identisch. Für das Hexamer **137**, Nonamer **138**, Dodecamer **139**, den Makrozyklus **135** und einem 2,7-Polyfluorene **140** ($M_n = 126.000$ g/mol, PPP Standard) wurde ein Emissionsmaximum bei 417 nm festgestellt, welches in guter Übereinstimmung zu bereits veröffentlichten Werten in der Literatur stand. Die starke Ähnlichkeit der Spektren wurde auf nahezu identische Anordnungen der angeregten Zustände zurückgeführt. Aufgrund der fehlenden Keto-Defekte zeigte keine der Verbindungen eine g-Bande im Bereich um 530 nm. Die Relaxationsprozesse nach der Anregung der Defektstruktur sind bislang trotz intensiver Forschung noch nicht abschließend verstanden. Einige Wissenschaftler schreiben die g-Bande direkt einem strahlenden intramolekularen π - π^* Ladungstransferzustand der Fluorenon-Einheiten zu.^{22,25} Damit würde die Intensität der g-Bande hauptsächlich davon abhängen, wie leicht der angeregte Fluorenon-Zustand über einen Energietransfer bevölkert werden kann. Eine Reihe von Hinweisen stützt diese Annahme, so zum Beispiel das Fortwähren der g-Bande in verdünnten Lösungen von oxidierten Oligo- und Polydialkylfluorenen²⁶ oder in Zeonex-Matrix (ein Cycloolefin-Polymer) dispergierten Dialkylfluorene/Fluorenon-Copolymeren.²⁷ Im Gegensatz dazu gibt es zahlreiche andere Beobachtungen, die sich nicht mit dem intramolekularen Ladungstransferzustand im Fluorenon in Einklang bringen lassen. Der über Photooxidation induzierte Ein-

bruch der Photolumineszenz –Quantenausbeute für stäbchenförmige Dialkylfluoren basierte Copolymere wird nicht von einer blau-grünen Emission begleitet.²⁸

Das gleiche Ergebnis tritt für in Polystyrol matrixisolierte Ketten von Poly(9,9-dihexylfluoren) auf.¹⁹

Weitere Hinweise für eine Emission durch das Vorliegen von Excimeren²⁹ (Excimer: Wenn ein elektronisch angeregtes aromatisches System in ausreichender Nähe ($\sim 3 \text{ \AA}$)³⁰ zu einem anderen System im Grundzustand ist und das Paar eine notwendige cofaciale Anordnung einnehmen kann, dann kann sich ein metastabiles, angeregtes Dimer bilden. Dieses erlaubt die Delokalisierung der Anregung über das gesamte Paar¹⁹) lieferten unabhängige Studien an kleinen Fluorenon enthaltenden Oligodialkylfluorenen.³¹⁻³³ Ein Teil dieser Verbindungen zeigte konzentrationsabhängige Emissions-Charakteristika, bei denen die blau-grüne strukturelle Emissionsbande in Gegenwart von Fluorenon-Einheiten auf Kosten der Fluoren-basierten blauen Emission wuchs. Solch ein Verhalten würde bei Pyrenen und anderen klassischen Excimer-bildenden Molekülen für ein dynamisches Gleichgewicht zwischen monomeren Dialkylfluorenen und auf Fluorenon gegründeten Excimer-Zuständen sprechen.³²

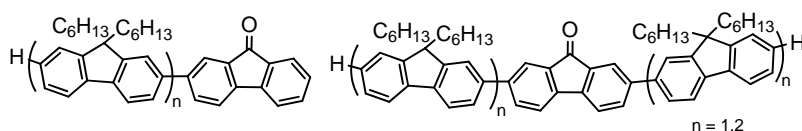


Abbildung 2.13a: Gemischte Fluoren/Fluorenon-Oligomere von Bradley et al. als Modellverbindungen zur Untersuchung der grünen Emission in oxidierten Poly(9,9-dialkylfluoren)en.²³

Neueste spektroskopische Untersuchungen von Bradley et al. an gemischten Fluoren/Fluorenon-Oligomeren (siehe Abbildung 2.13a) wiesen deutlich auf einen excimeren Ursprung der g-Bande hin.²³ Die dargestellten Materialien zeigten ein sehr ähnliches optisches Verhalten zu 9-Fluorenon, welches für Excimer-Emission bekannt ist. Der Abstand zwischen einzelnen Oligomeren wurde über Röntgendiffraktometrie ermittelt. Mit $3,5 \text{ \AA}$ lag der Wert in einem typischen Bereich für π -stapelnde und Excimer bildende Materialien.²³

In den folgenden Unterkapiteln 2.2 und 2.3 wird die Synthese von Makrozyklen (Carbazol und Fluoren) mit größerem Durchmesser gezeigt. Der Größenzuwachs resultierte dabei aus einem Wechsel der Kupplungsreaktion für die Zyklisierung. Statt der bislang verwendeten Yamamoto-Kupplung wurde nun die Kupferkatalysierte Glaser-Kupplung unter den Bedingungen von Breslow verwendet.³⁴ Dieser Schritt bedurfte der Einführung von terminalen Ethinyl-Funktionen an den Trimeren. Als Templat wurde erneut das Tetra(carboxyphenyl)porphyrin (**131**) genutzt.

2.2 Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**)

2.2.1 Synthese von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)carbazol (**147**)

Die folgenden Arbeiten zu den Diin-Kupplungen unter Vergrößerung der Ringstruktur erfolgten in Kooperation mit Dr. Bruno Schmaltz, wobei der Syntheschwerpunkt bei Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) bei ihm lag, während ich in Abschnitt 2.2 verstärkt in der Aufreinigung (insbesondere mit der Recycling-GPC) und Charakterisierung der Substanzen tätig war. In Kapitel 2.3 wird die Darstellung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)] (**158**), deren Arbeiten fast ausschließlich von mir durchgeführt wurden.

Ein wichtiger Ausgangspunkt für die Synthese war die Darstellung von 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxyhexyl)carbazol (**144**).

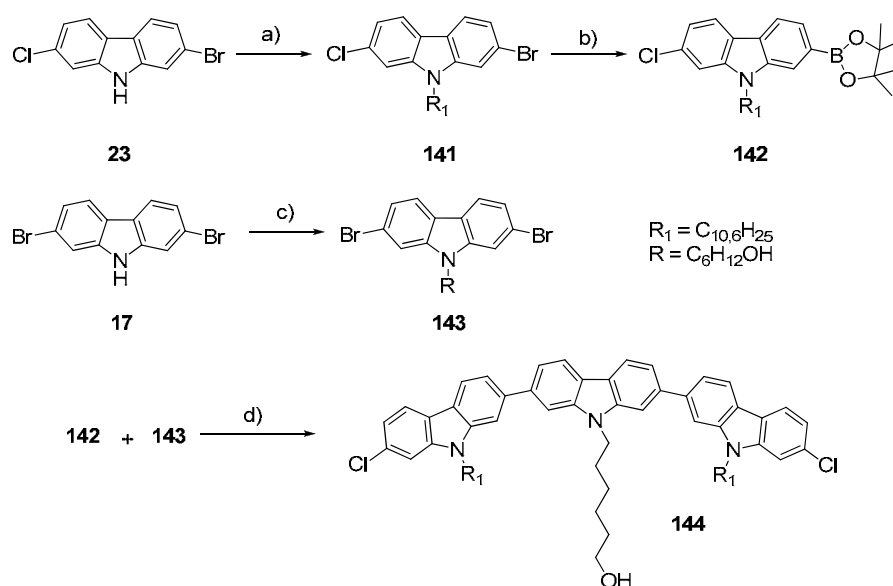


Abbildung 2.14: Synthese von 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxyhexyl)-carbazol (**144**); Reaktionsbedingungen: a) NaH, R_1 -Br, DMF, 60 °C, 94 %; b) $PdCl_2(dppf)$, bispin, KOAc, Dioxan, 100 °C, 55 %; c) 6-Bromhexanol, NaH, DMF, 60 °C, 50 %; d) K_2CO_3 , $Pd(PPh_3)_4$, Aliquat 336, Toluol/ H_2O , 85 °C, 45 %.

Der äußere Baustein von 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxyhexyl)-carbazol (**144**) konnte ausgehend von 2-Brom-7-chlorcarbazol (**23**) in zwei Schritten von mir synthetisiert werden. Die Alkylierung von **23** erfolgte mit sehr guter Ausbeute von 94 %. Der Monoboronsäureester **142** konnte anschließend durch Umsetzung von **141** mit Bispinacolatodiboron in Dioxan unter Zugabe von Kaliumacetat als Base und $PdCl_2(dppf)$ als Katalysator dargestellt werden (55 %). Die zentrale Carbazol-Einheit **143** wurde von Dr. Schmalz durch Alkylierung von **17** mit 6-Bromhexanol erhalten (50 %). Die Kupplung von **142** und **143** ergab 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxyhexyl)-carbazol (**144**) in einer geringen Ausbeute von 45 %.

Die Einführung der Ethinyl-Funktionen an den äußeren Carbazol-Einheiten des Trimers war unter den normalen Reaktionsbedingungen der Sonogashira-Reaktion³⁵ nicht möglich. Die Chlor-Aryl-Bindung ist in der Regel nicht reaktiv genug, um mit herkömmlichen Palladium-Katalysatoren wie $(Pd(PPh_3)_4)$, $PdCl_2(PPh_3)_2$, $Pd(OAc)_2$ durch eine Ethinyl-Einheit substituiert zu werden. Buchwald et al. entwickelten für solche Fälle ein neues Katalysatorsystem.³⁶ Als Palladium-Quelle fungierte Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), welches in Kombination mit dem Liganden 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl und Cäsiumcarbonat als Base in vielen Fällen den Chlor-Ethinyl-Austausch doch ermöglichte.³⁶

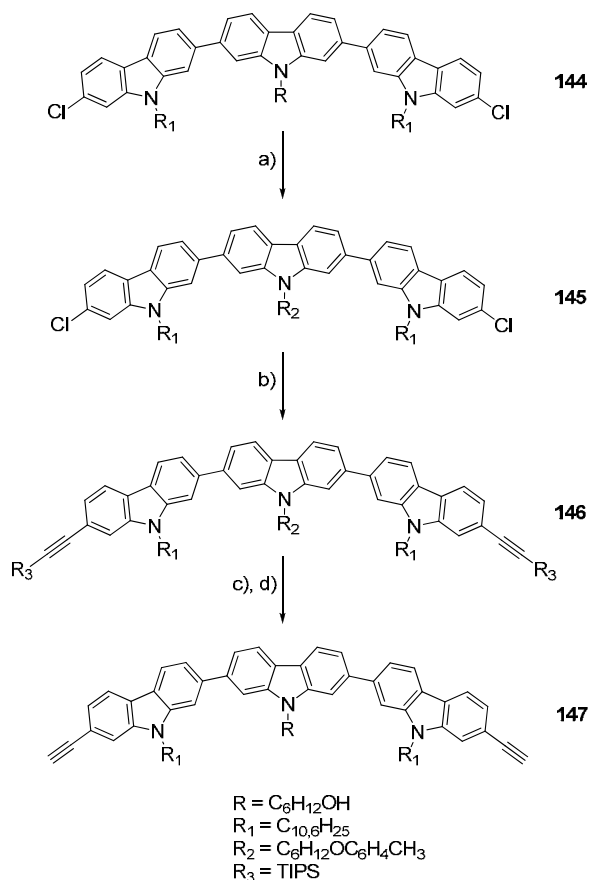


Abbildung 2.15: Synthese von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-carbazol **147**; Reaktionsbedingungen: a) 4-Methylbenzoylchlorid, THF, Pyridin, RT, 79 %; b) Triisopropylsilylacetylen, Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl, Cs₂CO₃, Dioxan, 90 °C, 55 %; c) KOH, THF, MeOH, H₂O, 60 °C, 76 %; d) TBAF, THF, RT, 98 %.

Um Nebenreaktionen bei der Sonogashira-ähnlichen Kupplung zu vermeiden, wurde die Ankergruppe (primärer Alkohol) von **144** zunächst noch einmal geschützt. Dies erfolgte mit 4-Methylbenzoylchlorid in einer Mischung aus THF und Pyridin (**145**, 79 %). Die Einführung der Acetylenfunktionen gelang unter den Buchwald-Bedingungen und Trimer **146** konnte nach chromatographischer Aufreinigung in 74 % Ausbeute erhalten werden. Vor der Anbindung des Carbazol-Trimers an das Porphyrin-Templat mussten im Anschluss noch die beiden Schutzgruppen am primären Alkohol und an den terminalen Acetylenen abgespalten werden. Hierbei war die Reihenfolge sehr wichtig.

Es zeigte sich, dass die Abspaltung der Triisopropylsilyl-Schutzgruppen zu Beginn nicht ratsam ist, da für die hydrolytische Esterspaltung starke Basen verwendet werden, die das Acetylen-Proton abstrahieren können und somit zu Neben-

reaktionen führen. Daher wurde zunächst die primäre Alkoholfunktionalität regeneriert. Die Esterhydrolyse verlief recht moderat unter Einsatz von KOH in einer Mischung aus THF, Wasser und Methanol (76 %). Die Silyl-Schutzgruppen konnten anschließend nahezu quantitativ mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF abgespalten werden (**147**, 98 %).

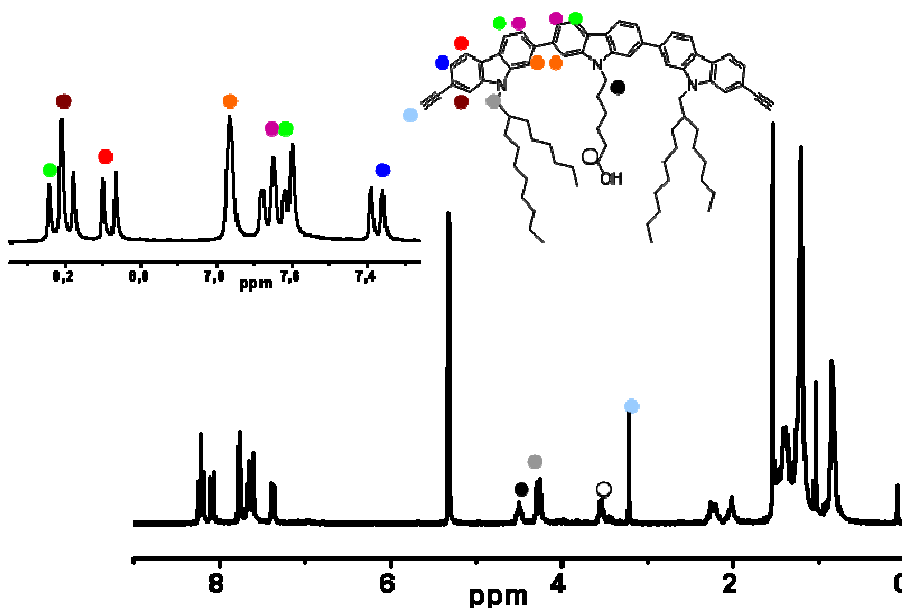


Abbildung 2.16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-carbazol (**147**) in CD_2Cl_2 .

In Abbildung 2.16 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-carbazol (**147**), aufgenommen in deuteriertem Dichlormethan, zu sehen. Die Vergrößerung zeigt den aromatischen Bereich. Aufgrund der Spiegelsymmetrie von **147** wurde die Zuordnung der Signale erleichtert. Die 6 Dubletts und 3 Singulets konnten farblich codiert ihrer Position im Molekül zugeordnet werden. Im Bereich von 4 – 5 ppm sind zudem die Methylen-Protonen in direkter Nachbarschaft zum Carbazol-Stickstoff zu erkennen. Die Methylen-Protonen in der Nähe des primären Alkohols sind bei 3.5 ppm zu finden. Das Singulett bei 3.2 ppm gehörte zu den terminalen Ethinyl-Protonen.

Die nächsten beiden Schritte wurden wieder in Analogie zur Darstellung der Makrozyklen **74** und **135** durchgeführt.

2.2.2 Die Synthese des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]-Precursors 149

Die vierfache Veresterung des 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-carbazols (**147**) mit dem Tetra(carboxyphenyl)porphyrin-Templat (**131**) gelang unter Mitsunobu-Bedingungen (Triphenylphosphin, Azodicarbonsäurediethylester) mit einer Ausbeute von 70 %. Um den unkontrollierten Einbau von unterschiedlichen Metallionen in das Porphyringerüst von **148** zu verhindern, wurden Zn^{2+} -Ionen (Zinkacetat) unter Rückfluss in THF komplexiert (82 %). Damit war der Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]-Precursor **149** für den Makrozyklus dargestellt.

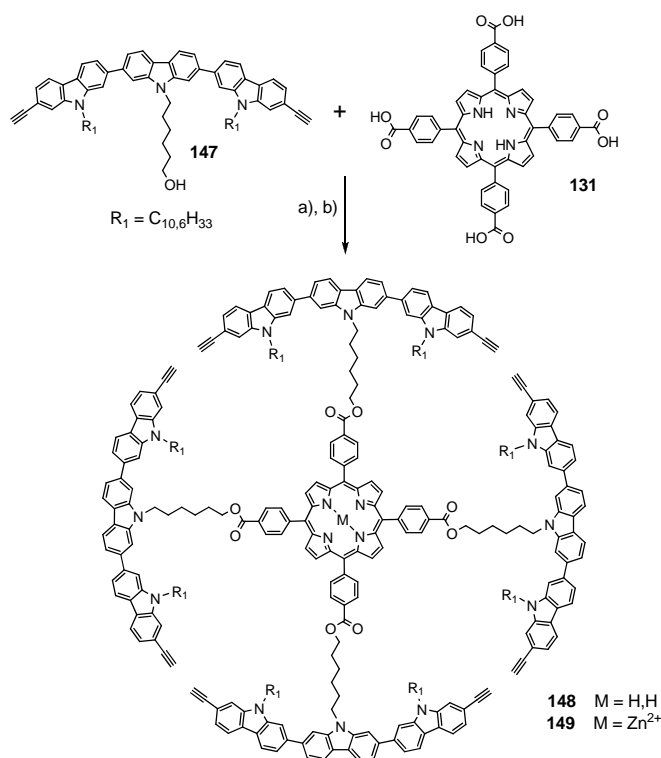


Abbildung 2.17: Mitsunobu-Reaktion von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-carbazol (**147**) und Tetra(carboxyphenyl)porphyrin (**131**) mit anschließender Zn^{2+} -Komplexierung; Reaktionsbedingungen: a) PPh_3 , DEAD, THF, 70 %; b) $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$, THF, MeOH, H_2O , 70 °C, 82 %.

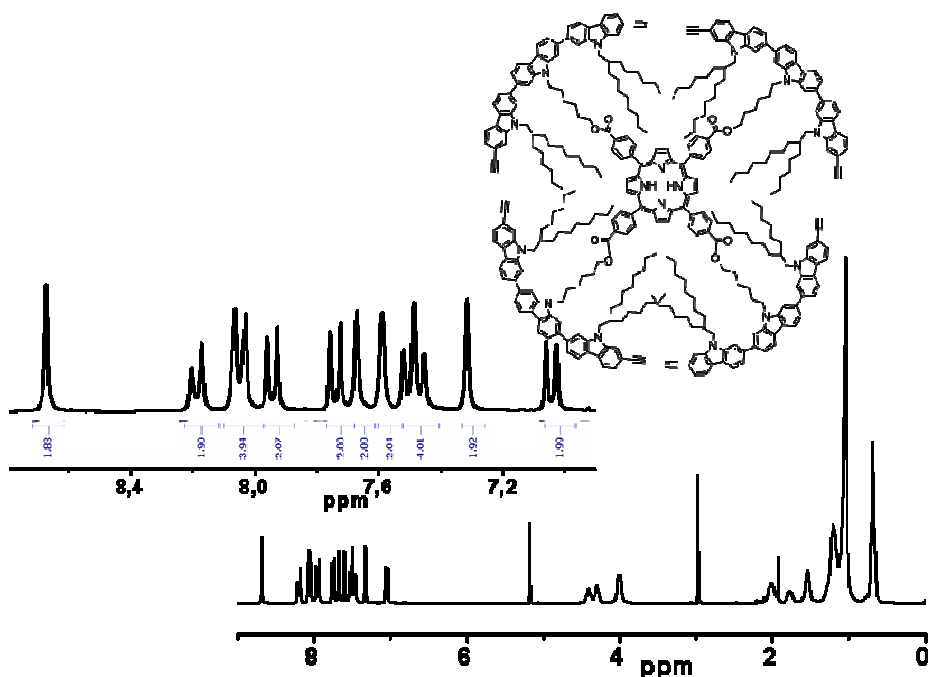


Abbildung 2.18: $^1\text{H-NMR}$ des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]-Precursors **148** in CD_2Cl_2 .

In Abbildung 2.18 ist das „saubere“ $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **148** zu sehen, das nach Aufreinigung mit der Recycling-GPC von mir erhalten wurde. Neben den aromatischen Protonen vom Carbazol-Trimer kamen durch die Kupplung von **147** an das Templat **131** noch weitere 6 Protonen je Wiederholungseinheit hinzu, 2 von den Pyrrol-Bausteinen des Porphyrins und 4 von den Phenylbrücken. Insgesamt ergaben sich 24 aromatische Protonen pro Teilabschnitt. Die Integrale im vergrößerten Bereich des NMR-Spektrums von ca. 7 – 8.8 ppm konnten diese Tatsache bestätigen. Die Singulets der Ethinyl-Protonen waren nur wenig verschoben im Vergleich zu **147**, bei 3 ppm deutlich zu erkennen. Zusätzlich wurde über MALDI-TOF-Massenspektrometrie Verbindung **148** nachgewiesen. Im Spektrum war nur ein Peak für das entstandene Produkt bei 5099 g/mol zu finden.

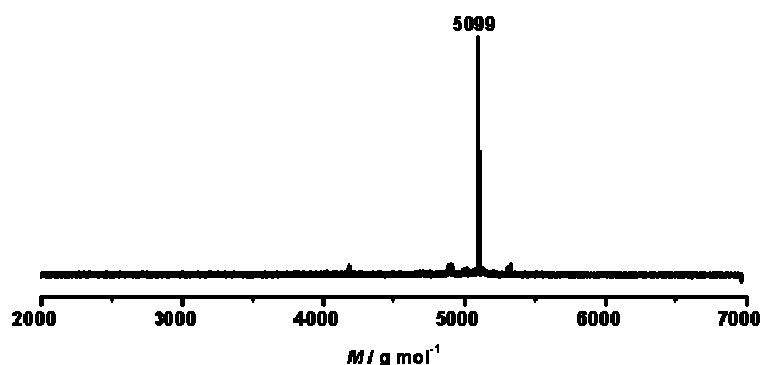


Abbildung 2.19: MALDI-TOF-Spektrum des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]-Precursors **148**.

2.2.3 Die Glaser-Breslow-Zyklisierung des Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltriscarbazol)]-Precursors 149

Im Gegensatz zu den Reaktionen unter Yamamoto-Bedingungen erwies sich die Glaser-Breslow-Reaktion als wesentlich einfacher in der Durchführung. Die extrem empfindliche Ni-katalysierte Reaktion war aufgrund der benötigten niedrigen Konzentration und der damit verbundenen hohen Menge an Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Störfaktoren (Feuchtigkeit, Sauerstoff, Licht) nur sehr schwer zu kontrollieren.

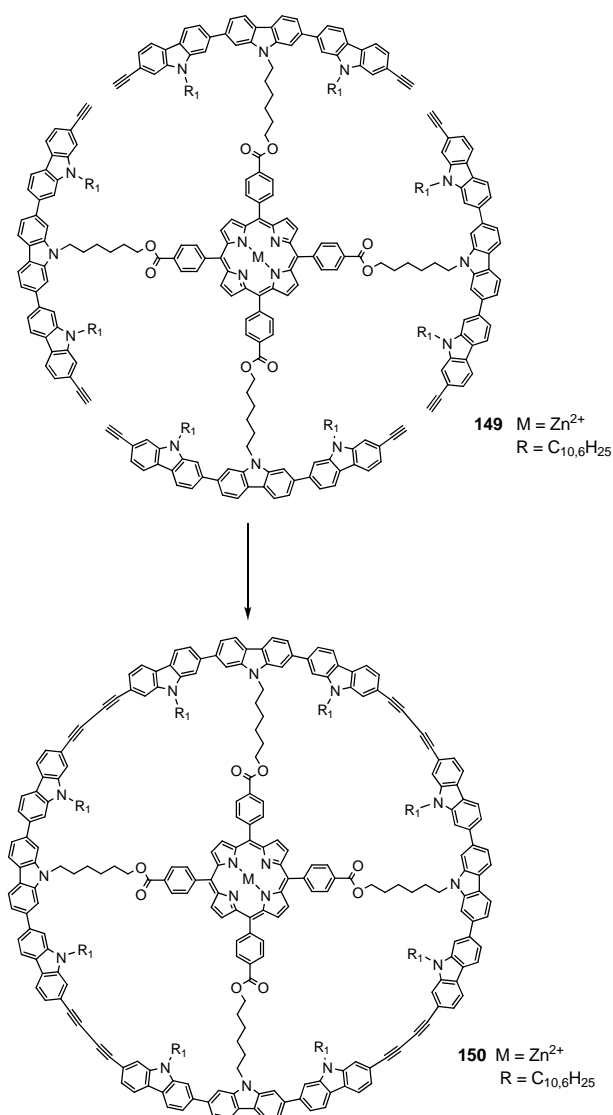


Abbildung 2.20: Zyklisierung des Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltriscarbazol)]-Precursors **149** unter Glaser-Breslow-Bedingungen; Reaktionsführung: CuCl, CuCl₂, THF, Pyridin, RT, 10 %.

Zwar mussten wir für die Ethinyl-Kupplung auch unter inerten Bedingungen (Argon als Schutzgas; Einsatz von trockenen Lösungsmitteln) arbeiten, doch die gesamte Vorbereitungszeit verkürzte sich durch das Umgehen der Glovebox und der Mikrowelle deutlich. Eine Mischung der Kupfersalze CuCl und CuCl₂ in einem Reaktionsmedium von THF und Pyridin ermöglichte die Kupplung der terminalen Dreifachbindungen unter Bildung des templatgebundenen Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]s (**150**). Die Zugabe von etwas THF, verglichen mit den ursprünglichen Bedingungen von Breslow,³⁴ war der begrenzten Löslichkeit der Vorstufe in reinem Pyridin geschuldet. Die Konzentration wurde berechnet für $c = 10^{-5}$ mol/l, wobei die Zugabe von **149** sehr langsam erfolgte, so dass von einer höheren Verdünnung zu Beginn der Reaktion ausgegangen werden konnte. Von besonderem Interesse für die spätere Charakterisierung der optischen Eigenschaften war die Tatsache, dass sich der geschlossene Zyklus mit Templat von mir über die präparative Recycling-GPC isolieren ließ. Dabei waren abhängig von der injizierten Konzentration bis zu 20 aufeinanderfolgende Zyklen mit zwischenzeitlicher Entfernung von Verunreinigungen notwendig. Die Ausbeute nach dem Trennungsverlauf wurde mit 10 % ermittelt. Verglichen mit der Yamamoto-Reaktion bedeutete der Anstieg eine Verbesserung um etwa den Faktor 10. Dieses gute Ergebnis war auf die wesentlich einfachere Handhabung der Reaktion und die Abwesenheit unerwünschter Nebenreaktionen wie Dehalogenierungen zurückzuführen. Zur Einordnung des Resultates gegenüber den gezeigten Zyklen in Kapitel 1 ist vorweg zu bemerken, dass sich ein direkter Vergleich nur sehr schwer ziehen ließ. Neben den Kriterien wie „mit Templat oder ohne“ bzw. die Art der Kupplungsreaktion ist auch immer die Anzahl an einzelnen Kupplungen zu betrachten, die für eine vollständige Zyklisierung notwendig ist. Für die Yamamoto-Methode zur Darstellung der Zyklen **74** und **135** gab es keine repräsentativen Vergleichsmöglichkeiten. Im Falle der Glaser-Reaktion lagen sie nur in eingeschränkter Form vor. Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**150**) konnte durch vier Glaser-Kupplungen dargestellt werden. Ohne die Verwendung eines Templats war er überhaupt nicht zugänglich. Aus der gleichen Anzahl an Glaser-Kupplungen wurde nur der Thiophen-Zyklus **47** von Bäuerle et al. dargestellt, wobei dieser ohne Templat aus einer Mischung unterschiedlichster linearer und zyklischer Verbindungen mit 2-12 % Ausbeute (einzelne Ausbeuten zu den Strukturen wurden nicht

angegeben) isoliert wurde.³⁷ Für ein Vergleich mit templatbasierten Synthesen dienten die Arbeiten von den Gruppen um Sanders,³⁸ Anderson³⁹ und Höger.⁴⁰ Während die beiden erstgenannten Arbeitskreise für drei Kupplungen Ausbeuten zwischen 33 – 50 % beobachteten (siehe **62** und **65**; Kap. 1), erzielten Höger et al. bei der Darstellung von **69** ein nahezu quantitatives Ergebnis (94 %). Dabei ist jedoch zu bemerken, dass hierbei eine ideale Geometrie der Bausteine (*meta*-Verknüpfung) vorlag, so dass auch ohne Templat der Zyklus in geringerer Ausbeute zugänglich gewesen wäre. Somit war die von uns erzielte Ausbeute zwar insgesamt nicht sehr hoch, doch stellte der Übergang von der Yamamoto-Reaktion zur Glaser-Breslow-Kupplung eine erfolgreiche Modifizierung des ursprünglichen Konzeptes dar, um eine größere Menge an zyklischer Verbindung zugänglich zu machen. Ein genauerer Vergleich der Reaktionsausbeute würde schließlich nach der Darstellung des entsprechenden Fluoren-Zyklus (siehe Kapitel 2.3) möglich sein.

2.2.4 Die Charakterisierung des templatgebundenen Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]s (**150**)

Das ¹H-NMR-Spektrum von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**150**) mit Porphyrin-Templat ist in Abbildung 2.21 gezeigt. Der aromatische Bereich des Spektrums veränderte sich leicht gegenüber der offenkettigen Form, was aufgrund der vollständig mit dem Stickstoff-Atom nach innen gerichteten Carbazol-Einheiten auch erwartet werden konnte. Besonders wichtig im NMR-Spektrum war der Bereich von 2.5 – 3.5 ppm, wo sich bei der Vorstufe noch die Ethinyl-Protonen befanden. Das nicht vorgefundene Singulett war hierbei ein klarer Beweis für den gelungenen Ringschluss von Precursor **149** zum Zyklus **150**.

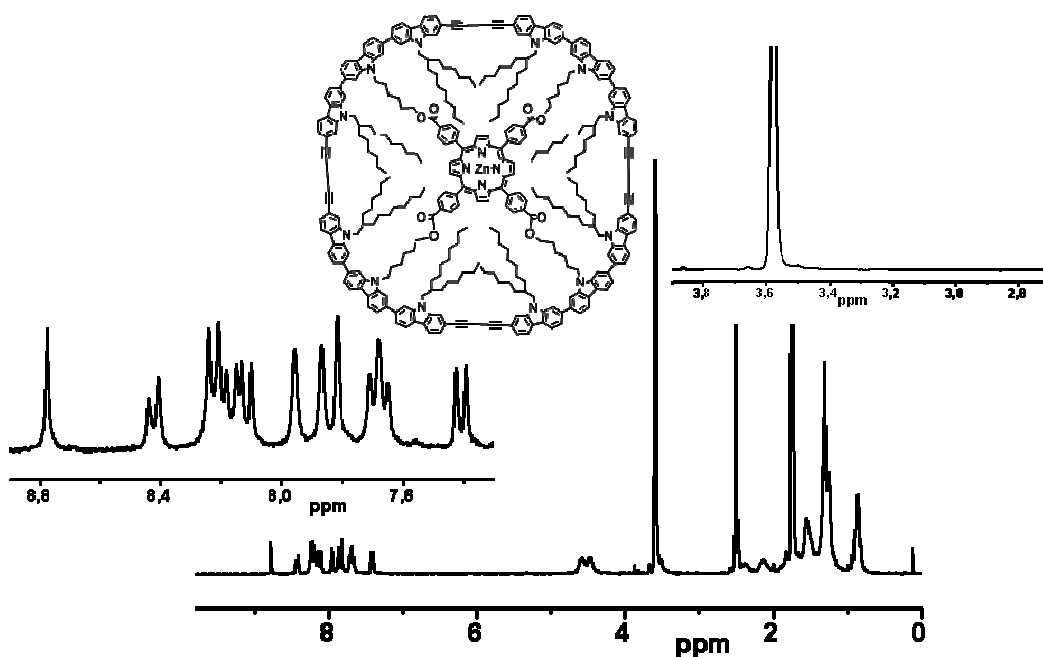


Abbildung 2.21: $^1\text{H-NMR}$ von Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltriscarbazol)] mit Porphyrin-Templat **150** in THF-d_8 . Abgebildet ist neben dem vollständigen Protonenspektrum eine Ausschnittsvergrößerung des aromatischen (links oben) sowie des aliphatischen Bereichs (rechts oben).

Das Ergebnis wurde durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestätigt. Die Messung erfolgte mit Luftmann als Matrix. Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltriscarbazol)] mit Porphyrin-Templat **150** hat eine Summenformel von $\text{C}_{360}\text{H}_{408}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Zn}$. Daraus ergibt sich eine Molmasse von 5152,6 g/mol. In Abbildung 2.22 ist das Spektrum gezeigt, wobei nur ein intensives Signal bei 5153 g/mol entsprechend der zyklischen Verbindung zu sehen war.

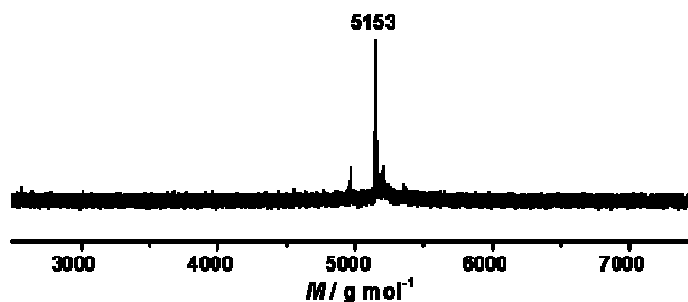


Abbildung 2.22: MALDI-TOF-Spektrum des templatgebundenen Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltriscarbazol)]s **150** mit Luftmann-Matrix.

2.2.5 Die Entfernung des Templats zur Darstellung des reinen Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]s (**151**)

Um den Makrozyklus ohne Templat zu untersuchen, wurde im Anschluss die alkalische Hydrolyse in THF und Methanol mit KOH durchgeführt. Die Aufreinigung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) erfolgte wieder von mir über die präparative GPC, da hiermit eine hohe Reinheit für die weiteren Charakterisierungen erzielt werden konnte. Die Ausbeute an der reinen Ringstruktur lag bei 42 mg (85 %). Lineare Oligomere wie beim Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) konnten als reine Fraktionen nicht isoliert werden.

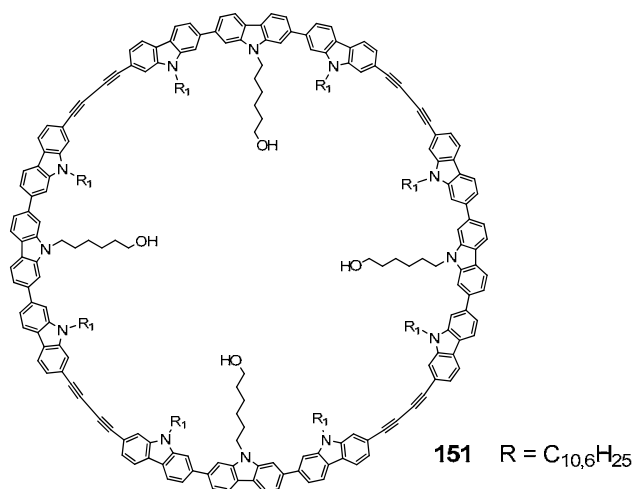


Abbildung 2.23: Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) nach der basischen Hydrolyse zum Entfernen des Templats.

Nachfolgend wird nun die Charakterisierung der neuen zyklischen Verbindung besprochen. Neben dem Strukturbeweis durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie wurden Proben von **151** mit Rastertunnelmikroskopie und 2D-WAXS-Messungen untersucht. Die optischen Eigenschaften von **151** wurden mit UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen bestimmt.

2.2.6 Die Charakterisierung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**)

Der Strukturbeweis und die Charakterisierung des neuen, durch Glaser-Breslow-Kupplung generierten, Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]s (**151**) erfolgten über NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Wie bereits bei den voran gegangenen Ringstrukturen besaß auch **151** eine C_4 -Symmetrie. Die Betrachtung des Moleküls zeigte, dass insgesamt 9 verschiedene Signalgruppen im Spektrum auftreten mussten: drei Singulets für die inneren Protonen im Ring sowie 6 Dubletts für die äußeren Wasserstoffatome.

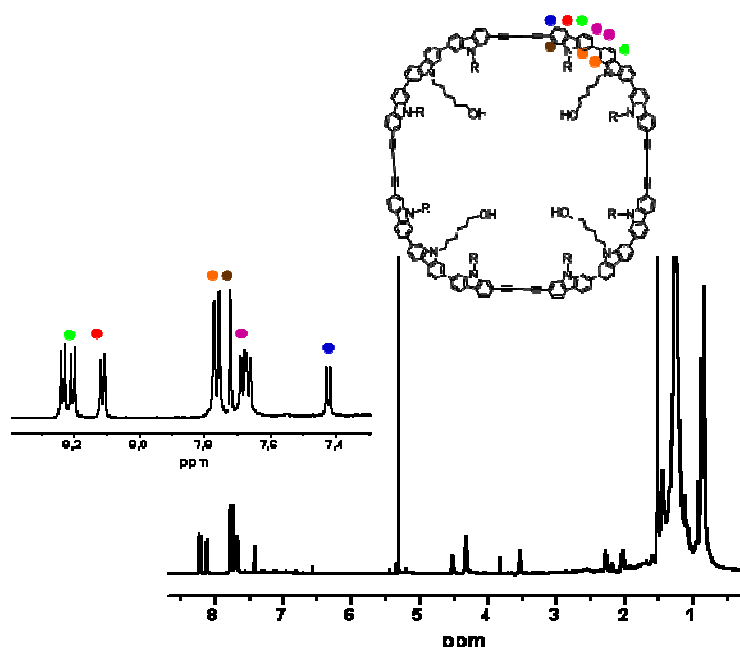


Abbildung 2.24: ^1H -NMR-Spektrum von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) in CD_2Cl_2 ; die Ausschnittsvergrößerung links oben zeigt den aromatischen Bereich des Spektrums.

In Abbildung 2.24 sind das ^1H -NMR-Spektrum von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) sowie eine Ausschnittsvergrößerung des aromatischen Bereichs zu sehen. Die Zuordnung der einzelnen Signale ist dabei farblich dargestellt.

Die MALDI-TOF-Messung mit Luftmann-Matrix bestätigte neben dem eindeutigen NMR-Spektrum die Ausbildung der Ringstruktur. Nur ein einziger Peak war in dem Spektrum in Abbildung 2.25 bei 4370 g/mol zu sehen, entsprechend dem Molgewicht des Zyklus **151**.

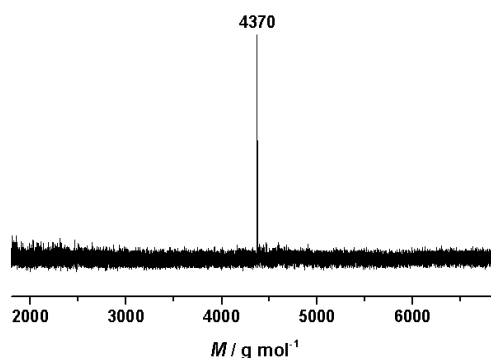


Abbildung 2.25: MALDI-TOF-Spektrum von Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltriscarbazol)] (**151**).

Informationen über die 3D-supramolekulare Organisation von **151** wurden mit zweidimensionaler Weitwinkel-Röntgenstreuung (2D-WAXS) an bei höheren Temperaturen extrudierten Fasern der Verbindung untersucht.⁴¹ Die Messungen wurden von Dr. Wojtech Pisula durchgeführt. Über diese Methode lässt sich unter anderem bestimmen, wie sich die Zyklen im Material anordnen und welche Abstände sie zueinander haben. Hierbei sei vor allem an das Motiv des Koaxialkabels auf Nanometer-Ebene erinnert,⁴ dass ein wichtiges Motiv in der Materialwissenschaft darstellt.⁴² Es würde einen unabhängigen Energie- und Ladungstransport entlang der kolumnaren Überstrukturen erlauben. Häufig ordnen sich ringförmige Makrozyklen, die über einen engen π - π -Abstand miteinander wechselwirken können, tatsächlich selbständig übereinander an und bilden dabei kolumnare Anordnungen. Darüber hinaus richten sich diese Röhrenstrukturen gewöhnlich in einer vorgegebenen Richtung, also hier entlang der extrudierten Fasern, aus. In diesem Fall jedoch deuteten die Messungen darauf hin, dass sich die röhrenförmigen Ausbildungen von **151** senkrecht zur Faser orientierten. Die Aufnahmen der untersuchten Probe sind in Abbildung 2.26a dargestellt. Maßgebend hierfür waren die äquatorialen Weitwinkel-Reflexionen, die dem intrakolumnaren π -Stapelungsabstand von 0,45 nm entsprachen. Verglichen mit dem Cyclododeca-2,7-carbazol **74** (0,4 nm) konnte hier eine leichte Vergrößerung der Distanz zwischen den Carbazol-Einheiten festgestellt werden.⁴ Zusätzlich erschienen zwei äquatoriale Kurzwinkel-Reflexionen (erster und zweiter Ordnung), die einen Abstand von 2,74 nm markierten. Auch eine meridionale Kurzwinkel-Reflexion wurde beobachtet, die zu einem Abstand von 4,24 nm korrelierte. Alle Kurzwinkel-Reflexionen wurden intrakolumnaren Abständen zugeordnet.

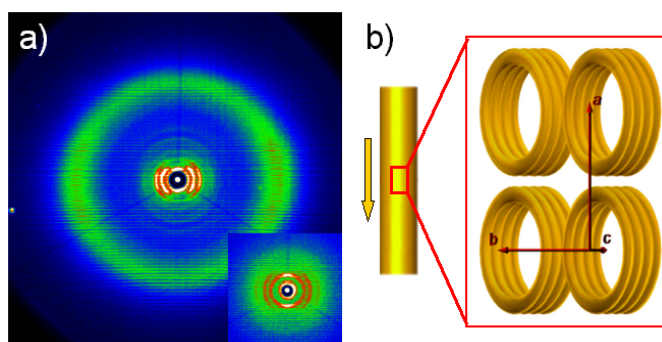


Abbildung 2.26: a) 2D-WAXS-Messung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltriscarbazol)] (**151**) (kleines Bild: Kurzwinkel-Bereich) und b) schematische Darstellung der Anordnung der ovalen Zyklen von **151** entlang der extrudierten Faser.

Die Distanz von 4,24 nm zwischen kolumnaren Strukturen entlang der vorgegebenen Ausrichtung konnte nur durch eine Verzerrung der Makrozyklen in eine ovale Form erklärt werden, wie es in Abbildung 2.26b grafisch angedeutet wurde. Diese Beobachtung wurde schon in einer Publikation von Schmaltz und Müllen für einen Makrozyklus mit hydrophoben Alkylketten an der Außenseite der Zyklen beobachtet (siehe Abbildung 2.43J).⁴³ Erklärt wurde dies mit der erhöhten Flexibilität des Rings infolge der Einführung der Diin-Struktur.⁴³ Das Auftreten der Verzerrung in Verbindung **151** zeigte aber auch, dass die Veränderung der Form nicht durch die Position der Alkylketten hervorgerufen wurde, sondern tatsächlich mit den Dreifachbindungen zusammenhängt. Für andere Zyklen mit Diin-Struktur wie beispielsweise Verbindung **29** in Abbildung 1.15 wurde eine ovale Form nicht berichtet, was eventuell mit der *meta*-Verknüpfung und der Größe des Rings zusammenhängen könnte, die eine Verformung verhindert. Die einzelnen Parameter der Packung für Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltriscarbazol)] (**151**) waren wie folgt: $a = 4,24$ nm, $b = 2,74$ nm und $c = 0,45$ nm. Der Durchschnittswert von a und b stimmte dabei recht gut mit der theoretisch zu erwarteten molekularen Größe überein. Die Ausrichtung von Molekülen mit ihrer Molekülebene in Richtung der extrudierten Faser wird üblicherweise beispielsweise in konjugierten Polymeren oder bei kovalenten oder nicht-kovalenten Wechselwirkungen beobachtet. Im Falle von **151** stammte die eigentümliche Ausrichtung von der ovalen Form. Die Zyklen orientierten sich daher mit ihrer längeren Molekülachse entlang der Extrusionsrichtung. Um zu prüfen, ob die Verzerrung des Rings auch in einer Monolage auf der Oberfläche beobachtet werden kann, wurde Cyc-

lo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) anschließend mit Rastertunnelmikroskopie untersucht.

Die STM-Messungen an der Fest/Luft-Grenzfläche wurden von Ali Rouhanipour am Max-Planck-Institut für Polymerforschung durchgeführt. Eine Monolage von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) wurde durch Drehschleuder-Beschichtung einer THF-Lösung (10^{-5} mol/l) auf HOPG aufgetragen. Durch den Einbau von 16 weiteren Ringatomen hatte der Zyklus nun eine größere Ausdehnung erreicht. Der Durchmesser wurde mit etwa 5 nm ermittelt. Für Cyclododeca-2,7-carbazol (**72**) hatte er noch 4 nm betragen.⁴ Ringe ähnlicher Ausdehnung sind in der Literatur nur wenige beschrieben worden.^{44,45} Wie in Abbildung 2.27b zu sehen ist, ordneten sich auch die größeren Zyklen wieder auf der Oberfläche in einer hexagonal dichtesten Packung an. Eine Bestätigung der ovalen Strukturen ergab sich durch die Untersuchung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) mit der Rastertunnelmikroskopie nicht. Ungeklärt bleibt daher, ob die unterschiedlichen Packungsparameter a und b , ermittelt über die 2D-WAXS-Messungen, eine Folge der Extrusion sein können. Dies ließe sich möglicherweise über eine Verringerung der Extrusionsgeschwindigkeit überprüfen. Auch die Betrachtung des templatgebundenen Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]s **150** unter 2D-WAXS könnte weitere Informationen bezüglich der ovalen Verformung liefern. Verbindung **150** sollte durch seine Bindung an das Porphyrin-Templat weitaus schwieriger zu deformieren sein.

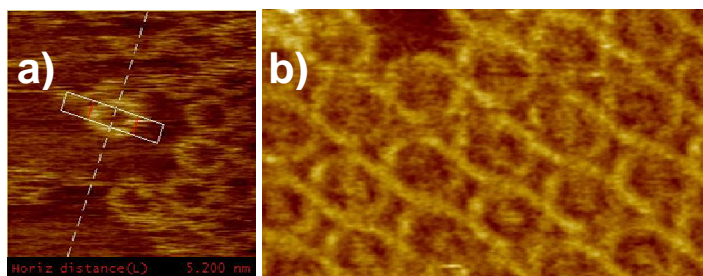


Abbildung 2.27: Rastertunnelmikroskopie einer Monolage von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) auf HOPG ($U = -0,8$ V, $I = 1,8$ pA), a) Bestimmung der Größe des Zyklus b) hexagonale Anordnung der Ringe.

Nicht zu vernachlässigen ist auch die Tatsache, dass die STM-Messungen an einer Monolage der Zyklen auf einer Oberfläche bei Raumtemperatur erfolgten. Somit können keine π - π -Wechselwirkung entlang einer Röhre wie im 2D-WAXS-

Experiment beobachtet werden. Hier gilt es durch weitere Messungen dem Entstehen der unterschiedlichen Packungsparameter nachzugehen.

Die optischen Eigenschaften wurden mit UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 2.28 sind die kombinierten Spektren zu sehen. Dargestellt sind die Absorptions- und Emissionsspektren von **150** (Makrozyklus mit Porphyrin-Templat) und **151** (ohne Templat). Die Messungen wurden in Dichlormethan mit einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l durchgeführt. Verbindung **150** (schwarz) absorbierte aufgrund seiner Zusammensetzung in zwei Bereichen des sichtbaren Lichts. Das Absorptionsmaximum bei 390 nm stammte vom π - π^* -Übergang des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)]s, während die zusätzliche Bande bei 417 nm von der Soret-Bande des mit Zink komplexierten Porphyrins verursacht wurde. Darüber hinaus waren die Q-Banden bei 548 nm und deutlich schwächer bei 587 nm sichtbar. Makrozyklus **151** (rot) zeigte zwei Absorptionsmaxima bei 386 und 406 nm. Verglichen mit **150** war der π - π^* -Übergang nur um 4 nm hypsochrom verschoben. Dies konnte mit einer eingeschränkten Torsion und einer resultierenden leichten Planarisierung des mit dem Porphyrin kovalent verbundenen Carbazol-Zyklus erklärt werden.⁴ Zudem deutete es darauf hin, dass sich die Konformation des Rings nach dem Entfernen des Templats nicht sehr stark änderte.

Wenn die über 2D-WAXS-Messung beobachtete ovale Form des Zyklus nicht messbedingt hervorgerufen wurde, dann liegt aufgrund der ähnlichen Bandenlage in den Absorptionsspektren die Vermutung nahe, dass die Verzerrung des Ringes **151** bereits im templatgebundenen Zustand auftritt. Bezogen auf den rein Phenylen-verknüpften Cyclododeca-2,7-carbazol (**74**) mit einem Absorptionsmaximum bei 363 nm führte der Einbau von 4 Diin-Bindungen zu einer bathochromen Verschiebung um 27 nm. Damit konnte gezeigt werden, dass die Diethinyl-Funktionen nicht die Konjugation im Ring unterbrechen. Des weiteren ließ sich daraus qualitativ ableiten, dass aufgrund der Vergrößerung des Ringdurchmessers um ca. 1 nm die Konjugationslänge im Ring deutlich zugenommen hatte.

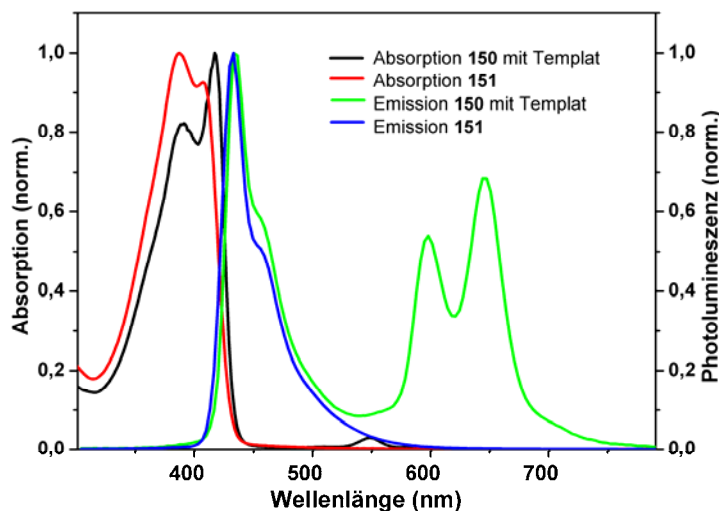


Abbildung 2.28: Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltriscarbazol)]s **150** (mit Templat) und **151** (ohne) in Dichlormethan bei einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l.

Vergleicht man die bathochrome Verschiebung beispielsweise mit den linearen Fluoren-Oligomeren und deren Zunahme der Absorptionsmaxima, so entsprechen die 27 nm einem Übergang von Trimer **136** (353 nm) zum Dodecamer **139** (381 nm).⁶ Serien von 2,7-verknüpften Carbazol-Oligomeren wurden bislang nicht dargestellt. Um zu überprüfen, ob ein Energietransfer von der äußeren Peripherie (Carbazol als Donor) auf das Templat (Porphyrin als Akzeptor) erfolgte, wurde Verbindung **150** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 317$ nm angeregt. An dieser Position absorbierte ausschließlich der Carbazol-Makrozyklus. Das Emissionsspektrum zeigte neben einem Peak bei 434 nm, welcher dem äußeren Ring zugeordnet werden kann, noch zwei weitere lokale Maxima bei 598 und 646 nm. Die Überlappung zwischen der Emission des Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltriscarbazol)]s und der Absorption des Porphyrin-Templats war ein eindrücklicher Beleg,⁴⁶ dass ein resonanter Fluoreszenzenergietransfer vom peripheren Carbazol- π -System (Donor) auf den zentralen Porphyrin-Kern (Akzeptor) stattfand.⁴

Das Konzept der Glaser-Breslow-Bindungsknüpfung wurde im Folgenden noch auf einen Makrozyklus mit Fluoren übertragen. Anhand dieses Transfers würde sich unter anderem bestimmen lassen, ob die Verbesserung der Ausbeute über die oxidative Ethynylkupplung lediglich bei Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltriscarbazol)] (**151**) auftrat oder auch für andere Bausteine Gültigkeit hat. Die Besprechung der Synthese und der Charakterisierung erfolgt im nächsten Abschnitt.

2.3 Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)] (158)

2.3.1 Synthese des 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluorens (154)

Die Synthese des benötigten 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluorens **154** mit Ethinyl-Einheiten als spätere Reaktionspartner wurde ausgehend vom Fluoren-Trimer **129** (siehe Kapitel 2.5.1) begonnen. Da von der Synthese des Cyclododeca-2,7-fluorens (**135**) nur noch eine geringe Menge an **129** vorlag, wurde die Substanz erneut dargestellt. Der äußere Baustein **128** (siehe Kapitel 2.1) wurde dafür von Dr. Bruno Schmaltz bereitgestellt. Alle folgenden Schritte wurden von mir durchgeführt.

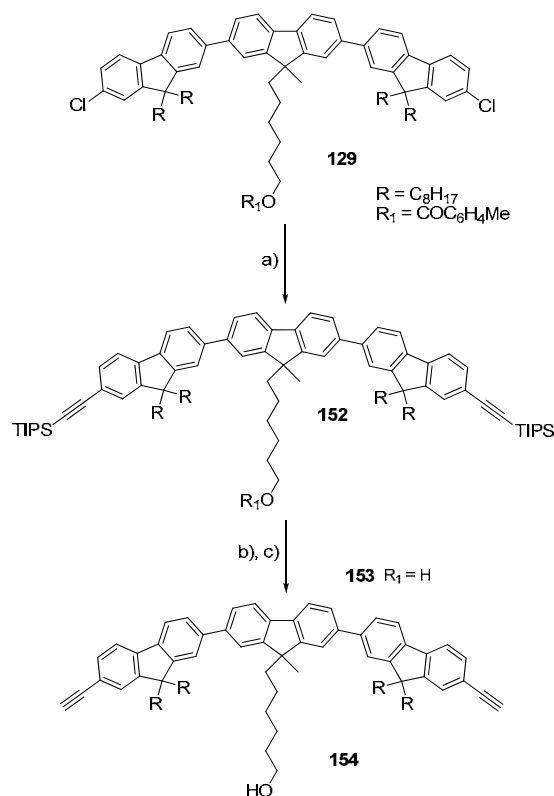


Abbildung 2.29: Synthese von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**154**); Reaktionsbedingungen: a) Bis(acetonitril)dichlor-palladium(II), 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl, Cs_2CO_3 , Triisopropylsilylacetylen, Dioxan, 90 °C, 55 %; b) KOH, THF, MeOH, H_2O , 60 °C, 76 %; c) TBAF, THF, RT, 98 %.

Über eine Sonogashira-Reaktion mit dem Katalysator-System von Buchwald et al.,³⁶ bestehend aus Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) und dem Liganden 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl, konnten unter basischen

Bedingungen (Cs_2CO_3) die terminalen Dreifachbindungen in das Molekül eingeführt werden.⁴³ Die chromatographische Aufreinigung der Reaktionsmischung war im Vergleich zur Carbazol-Variante deutlich schwieriger. Die Polarität des monosubstituierten Nebenprodukts, das während der Reaktion durch weitere Zugabe von Triisopropylsilylacetylen nicht vollständig zu **152** überführt werden konnte, war fast identisch. Erst nach drei aufeinanderfolgenden Säulen konnte eine saubere Fraktion isoliert werden. Die Ausbeute an **152** betrug 55 %. Anschließend wurden nacheinander die Schutzgruppen entfernt, wobei wie im Fall von Cyclo-tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol) auf die Reihenfolge geachtet werden musste, damit keine Nebenreaktionen an den freien Ethinylgruppen erfolgten. Somit ergab die Esterhydrolyse mit KOH in einer Mischung aus THF, Methanol und Wasser **153** in 76 %. Durch Rühren von **153** in THF unter Zugabe von Tetra-butylammoniumfluorid konnten danach die Triisopropylsilyl-Gruppen abgespalten werden (**154**, 98 %).

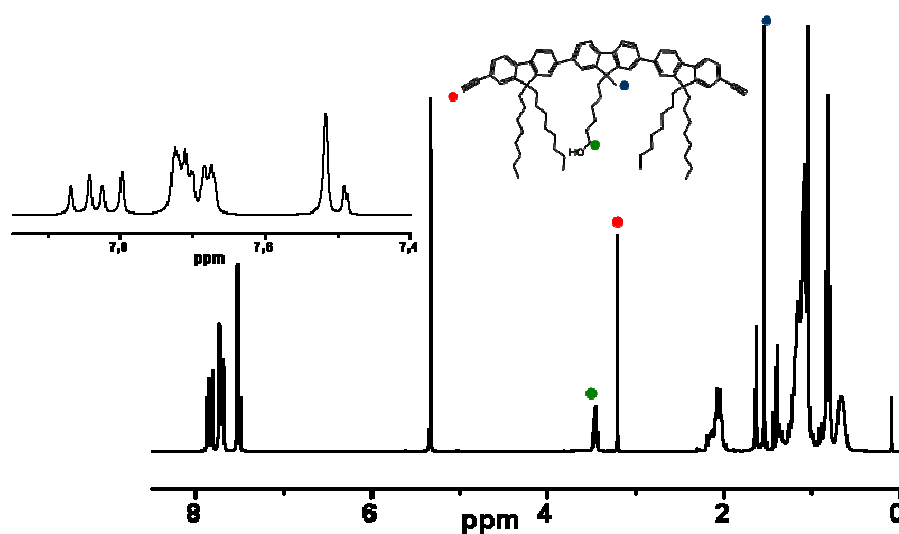


Abbildung 2.30: ^1H -NMR-Spektrum von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**154**) in CD_2Cl_2 .

Verbindung **154** wurde nach der Aufreinigung mit NMR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 2.30 ist das ^1H -NMR-Spektrum zu sehen. Im Gegensatz zu den Carbazol-Trimeren war die Zuordnung hier schwieriger. Zwar waren im Spektrum aufgrund der Spiegelsymmetrie nur 3 Singulets und 6 Dubletts zu erwarten, doch es wurden keine klar aufgelösten Signale gefunden, sondern hauptsächlich ein großes Multiplett im Bereich von 7.65 – 7.75 ppm, welches viele unterschiedliche Protonen beinhaltete. Das Integral über diesen Bereich ergab aber

in Relation zu den aliphatischen Signalen die benötigen 18 Protonen für den aromatischen Teil des Trimers. Des Weiteren wurden einige charakteristische Signale farblich den aliphatischen Protonen zugeordnet. Hierbei war wieder die verlängerte Relaxationszeit der Ethinylprotonen zu beachten, so dass die Messung von Dr. Manfred Wagner durchgeführt wurde.

2.3.2 Die Synthese des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)]-Precursors (156)

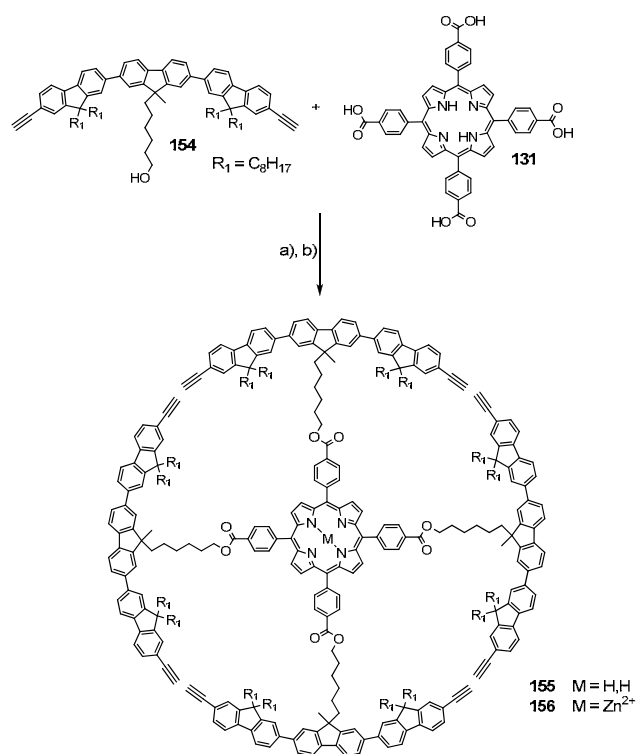


Abbildung 2.31: Mitsunobu-Reaktion von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**154**) und Tetra(carboxyphenyl)porphyrin (**131**) mit anschließender Zn²⁺-Komplexierung; Reaktionsbedingungen: a) PPh₃, DEAD, THF, 68 %; b) ZnOAc₂·H₂O, THF, MeOH, H₂O, 70 °C, 85 %.

Die Anbindung von vier Äquivalenten 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**154**) an das Porphyrin-Templat **131** erfolgte erneut unter Mitsunobu-Bedingungen⁸ mit Triphenylphosphin und Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) (68 %). Der anschließende Einbau von Zn²⁺-Ionen (Zinkacetat) in das Porphyrin-Gerüst von **155** zum Schutz vor unkontrollierten Komplexierungen gelang mit einer Ausbeute von 85 %.

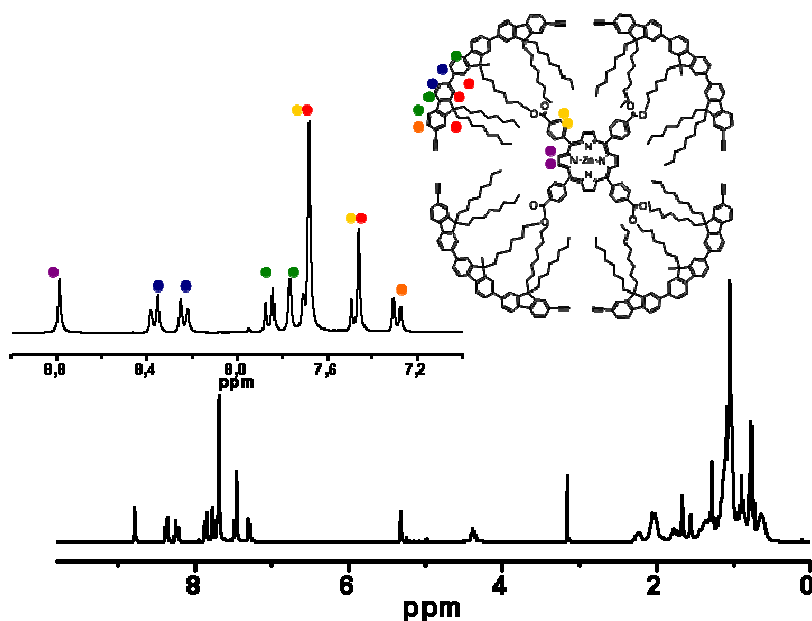


Abbildung 2.32: ¹H-NMR-Spektrum des Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltrisfluoren)]-Precursors (**156**) in CD₂Cl₂.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **156** ist in Abbildung 2.32 dargestellt. Trotz der vierfachen Kupplung von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**154**) an das Porphyrin-Templat zeigte das NMR-Spektrum eine wesentlich besser aufgelöste Darstellung der aromatischen Protonen im Vergleich zu dem Spektrum von **154** alleine. Die Zuordnung der Singulets und Dubletts konnte für diese komplexe Verbindung aufgrund der C₄-Symmetrie vorgenommen werden und ist farblich dargestellt. Das Singulett für die Ethinyl-Protonen befand sich bei 3.2 ppm. Das integrierte Signal entsprach genau 2 Wasserstoffatomen. Damit konnte sichergestellt werden, dass bereit in diesem Stadium noch zu keinen unerwünschten Nebenreaktionen an den Ethinyl-Funktionen gekommen war.

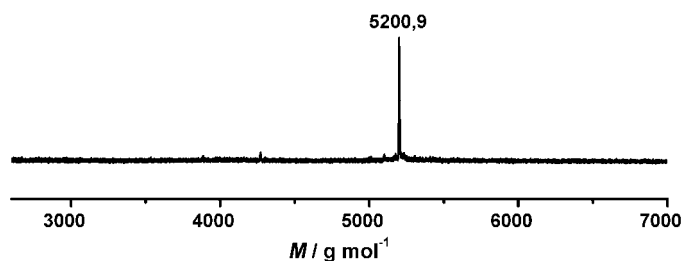


Abbildung 2.33: MALDI-TOF-Spektrum von Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltrisfluoren)]-Precursors (**156**) mit Luftmann-Matrix.

Direkt bestätigt werden konnte dies über MALDI-TOF-Massenspektrometrie nicht. In Abbildung 2.33 findet sich für den Cyclo[tetrakis(2,7-

diethynyltrisfluoren)]-Precursors (**156**) mit der Molmasse 5204,9 g/mol nur ein intensives Signal bei 5200,9 g/mol. Da jedoch teilweise auftretende oxidative Kupplungen der Ethinyl-Gruppen auch zu zusätzlichen Multipletts im aromatischen Bereich geführt hätten, war die Abweichung in der Molmasse wohl eher messbedingt und nicht auf Reaktionen zurückzuführen. Somit konnte von einer sauberen Ausgangsverbindung für die Zyklisierung ausgegangen werden.

2.3.3 Die Glaser-Breslow-Zyklisierung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltrisfluoren)]-Precursor (**156**) und anschließende alkalischer Hydrolyse zur Entfernung des Templats

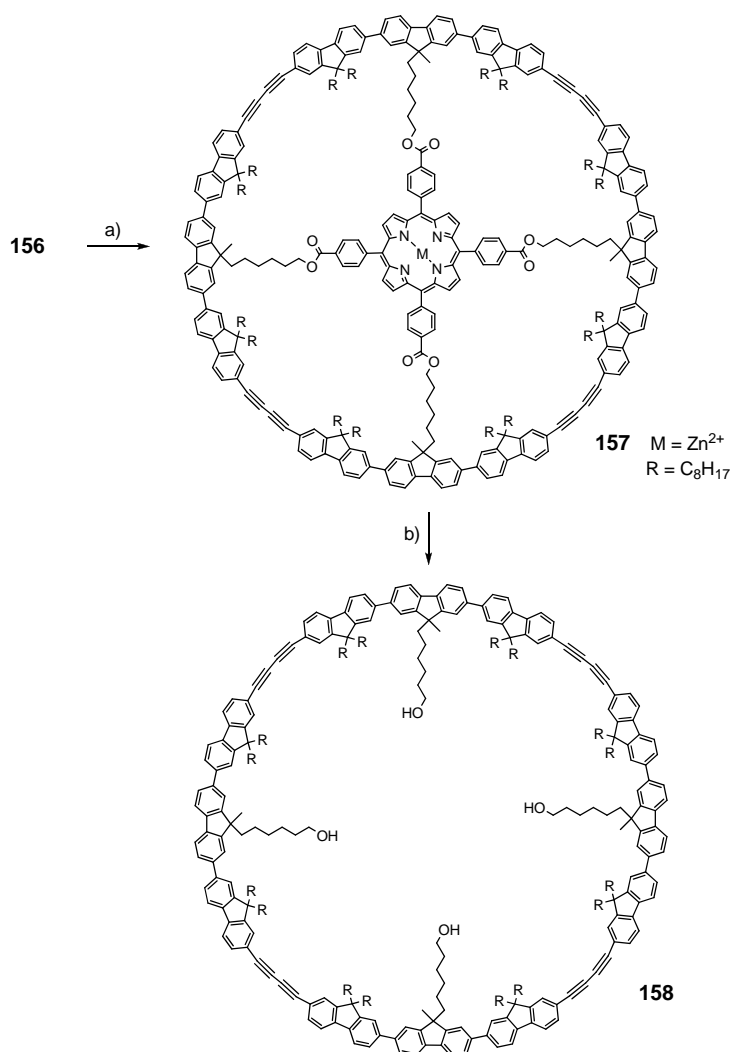


Abbildung 2.34: Glaser-Breslow-Reaktion zur Zyklisierung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltrisfluoren)]-Precursor (**156**) mit anschließender alkalischer Hydrolyse von **157** (Templat-Entfernung); Reaktionsführung: a) CuCl, CuCl₂, Pyridin, THF, RT; b) KOH, THF, Methanol, H₂O, 60 °C, 12 % (für die letzten beiden Schritte).

Die Glaser-Breslow-Reaktion von **156** zur Schließung des Rings erfolgte unter Zugabe von CuCl und CuCl₂ in einer Mischung aus Pyridin und THF (10⁻⁵ M) unter Schutzgas. Im Gegensatz zum templatgebundenen Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] **150** konnte in diesem Fall der geschlossene Ring samt Porphyrin über GPC-Aufreinigung nicht rein isoliert werden. Daher wurde wie bei der Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) direkt die Esterhydrolyse zur Entfernung des Templats angeschlossen. Diese erfolgte alkalisch mit KOH in einer Mischung aus THF, Methanol und Wasser. Die Aufreinigung der neuen Verbindung wurde mit der präparativen, rezyklisierenden GPC-Anlage mit Chloroform als Lösungsmittel bei einer Flussrate von 3,5 ml/min durchgeführt. Auch hier war es wieder notwendig, eine Vortrennung mit 8 Zyklen durchzuführen und die produktenthaltende Fraktion mehrmals in die Anlage zu injizieren. Für die letzten beiden Schritte (Zyklisierung und Hydrolyse) wurde eine Ausbeute von 12 % ermittelt, wobei für die Hydrolyse eine hohe Ausbeute von über 85 % angenommen werden konnte. Damit gab es hinsichtlich der Effizienz zur Darstellung der Makrozyklen mit Glaser-Breslow-Kupplung keinen größeren Unterschied zwischen Carbazol und Fluoren. Im Gegensatz zur Synthese des Cyclododeca-2,7-fluorens (**135**) konnten bei der Aufreinigung selbst mit der GPC keine sauberen Fraktionen von linearen Oligomeren erhalten werden. Die Charakterisierung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)] (**158**) erfolgte mit den gewohnten Methoden und wird nachfolgend besprochen.

2.3.4 Die Charakterisierung des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)]s (**158**)

Das MALDI-TOF-Massenspektrum von **158** zeigte nach der Aufreinigung nur den erwarteten Peak bei 4414,1 g/mol. Höhermolekulare Signale (Hinweis auf intermolekulare Reaktionen) wurden auch direkt nach der Synthese in einer genommenen Probe nicht beobachtet. Die experimentell bestimmte Isotopenverteilung von **158** stimmte mit der simulierten für eine Substanz mit der Summenformel C₃₂₈H₄₀₈O₄ (4414,8 g/mol) sehr gut überein.⁴⁷

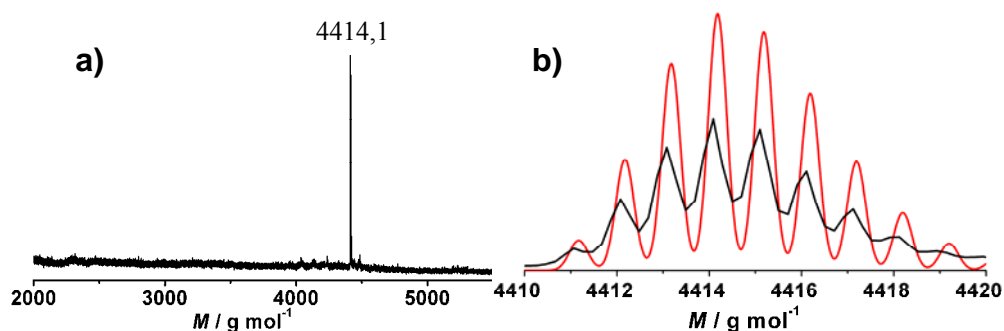


Abbildung 2.35: a) MALDI-TOF-Spektrum von Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltrisfluoren)] (**158**); b) Isotopen-Verteilung von **158** (simuliert: rot; experimentell: schwarz).

Die ^1H -NMR-Spektroskopie von **158**, gemessen in deuteriertem Dichlormethan, ergab das in Abbildung 2.36 gezeigte Spektrum. Wie bei den anderen Zyklen lag auch hier eine C_4 -Symmetrie vor. Die notwendigen drei Singulets und sechs Dubletts, entsprechend den aromatischen Protonen, ließen sich durch Vergleiche mit dem Spektrum von Zyklus **135** und dem der Vorstufe **156** zuordnen. Auch hier diente die Hydroxyl-Gruppe tragende Methylen-Einheit ($-\text{CH}_2\text{OH}$) mit ihrem Triplett bei rund 3.5 ppm als guter Indikator zum Vergleich der Integrale. Das benötigte Verhältnis von 18 aromatischen zu 2 aliphatischen Protonen wurde vorgefunden.

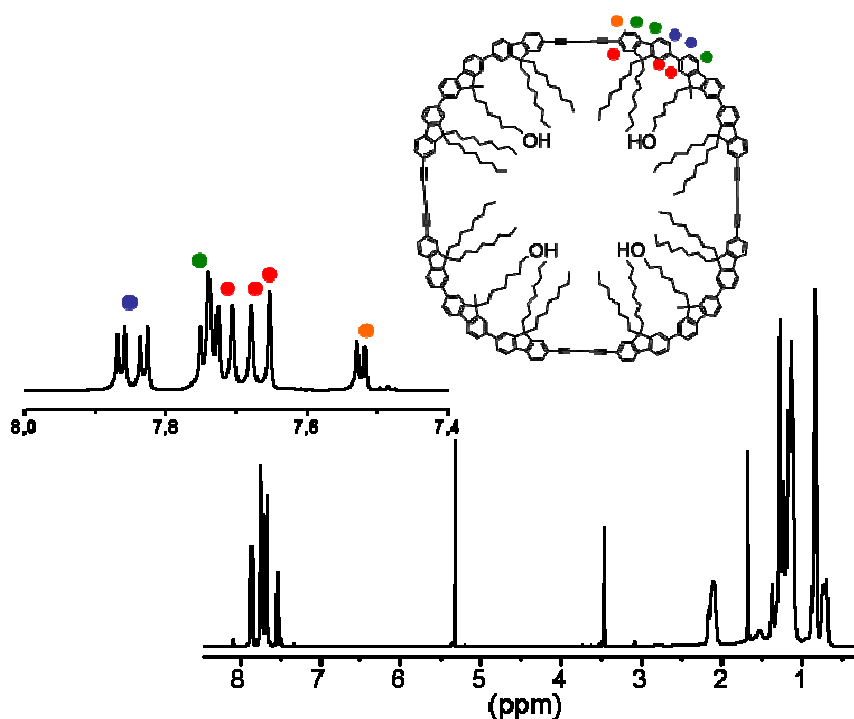


Abbildung 2.36: ^1H -NMR-Spektrum von Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltrisfluoren)] (**158**) in CD_2Cl_2 .

Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)] (158)

Die optischen Eigenschaften von **158** wurden mit UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Messungen wurde bei einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l aufgenommen, als Lösungsmittel diente Dichlormethan. Das Absorptionsspektrum von **158** ähnelte dabei sehr stark dem Spektrum von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**). Auch hier wurden zwei Absorptionsbanden bei 382 und 404 nm detektiert (Carbazol: 386 und 406 nm). Da sich die Spektren der Phenylen-gekuppelten Ringe (Carbazol und Fluoren) ebenfalls sehr in ihrer Struktur und Lage ähnelten, konnte vermutet werden, dass **158** die gleiche Form wie **151** besitzt. Verglichen mit 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**154**) war das Absorptionsmaximum um 18 nm bathochrom verschoben. Eine Rotverschiebung wurde auch relativ zu Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) (369 nm) beobachtet. Wie schon für Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) lässt sich dies mit der Ringvergrößerung des Zyklus erklären, die eine geringe Torsion erfordert und damit eine größere Konjugation erlaubt. Das Fluoreszenzspektrum von **158** zeigte ein Maximum bei 456 nm und eine Bande bei 439 nm.

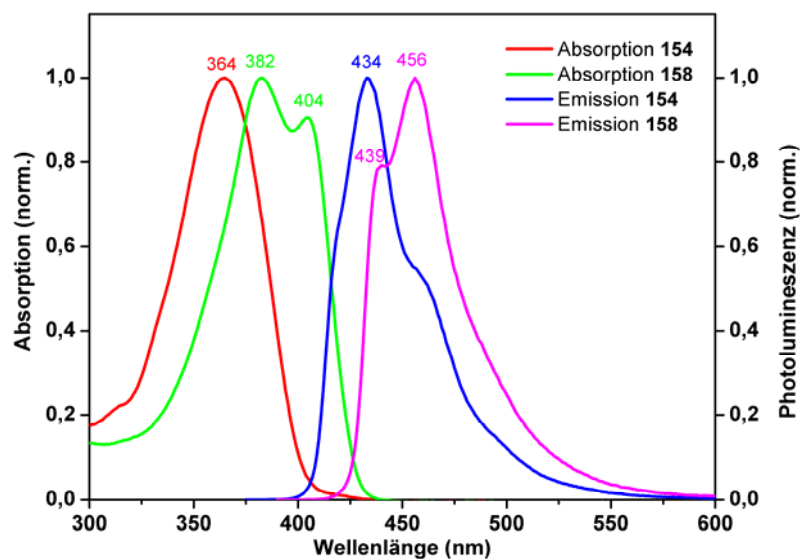


Abbildung 2.37: Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)]s (**158**) und des 2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluorens (**154**) in Dichlormethan; Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l.

2,7-Bis[2'-ethinyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (**154**) hingegen zeigte ein Maximum bei 434 nm und eine Schulter bei 456 nm. Damit war der Singulettübergang 0-0 bei **154** dominant, während im Zyklus der 0-1-Übergang eine starke Bande zeigte. Dass das Fluoreszenzspektrum von **154** noch eine unterschiedliche Form zu **158** aufwies, deckte sich auch mit den Beobachtungen bei Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**). Dort hatte auch das Trimer **136** kurzweiliger absorbiert und emittiert, und erst ab dem Hexamer **137** gab es übereinstimmende Bandenlagen der Emission.

Rastertunnelmikroskopie

Nach den Bestimmungen der optischen Eigenschaften wurde **158** auch mit Rastertunnelmikroskopie untersucht. Eine frische THF-Lösung (10^{-5} mol/l) der Verbindung wurde durch Drehschleuderbeschichtung auf eine Graphitschicht (HOPG) aufgetragen. Die damit erzeugte Monolage wurde anschließend im CC-Modus (constant current) an der Grenzfläche Fest/Luft vermessen. Der Tunnelstrom betrug dabei 1,8 pA. In Abbildung 2.38 sind die Aufnahmen zu sehen, wobei der Kontrast von den Elektronen des π -konjugierten aromatischen System stammte, da die Elektronen in den aliphatischen Anteilen eine wesentlich geringere Tunnelwahrscheinlichkeit aufweisen.¹³ Die STM-Messungen bestätigten damit die perfekte zyklische Struktur von **158**. Im Bereich kleiner Domänen ließ sich eine hexagonale Selbstorganisation der Makromoleküle auf der Substratoberfläche beobachten. Der durchschnittliche Durchmesser von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)] (**158**) betrug rund 5 nm und ist damit vergleichbar mit dem entsprechenden Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**).

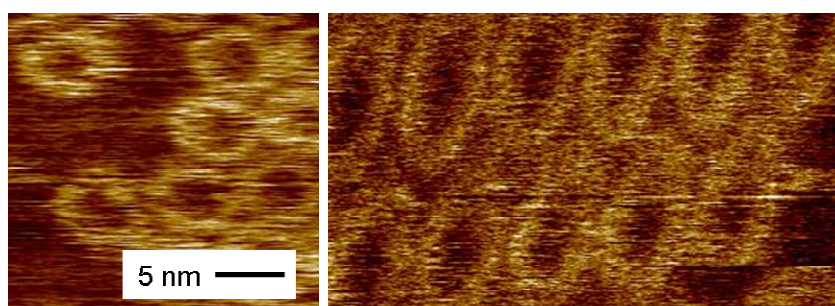


Abbildung 2.38: Rastertunnelmikroskopie einer Monolage von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)] (**158**) auf HOPG (U = - 0,8 V, I = 1,8 pA).

Die ovale Form des Zyklus **151**, die über 2D-WAXS-Messungen im Material beobachtet wurde aber mit Rastertunnelmikroskopie auf der HOPG-Oberfläche nicht bestätigt werden konnte, zeigte sich auch bei **158** hier nicht. Untersuchungen zur Röntgenstreuung an **158** konnten bislang aufgrund der nur geringen verfügbaren Probenmenge nicht durchgeführt werden.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Makrozyklen stellen in der Chemie ein faszinierendes Themengebiet dar. Sie nehmen eine Position zwischen linearen Oligomeren und Polymeren ein. Aufgrund ihrer Form haben sie gegenüber den linearen Verbindungen unterschiedliche Eigenschaften, auf die nachfolgend noch eingegangen wird. In dieser Arbeit konnten drei neue, formstabile Zyklen dargestellt werden. Sie besitzen alle ein komplett π -konjugiertes Rückgrat. Die Darstellung erfolgte über eine Templat unterstützte Synthese nach dem ursprünglichen Konzept von Höger et al.,⁴⁸ angewendet von Müllen et al. auf Carbazol mit einem Porphyrin als zentraler Einheit.¹¹ Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**), der ausschließlich über die 2- und 7-Positionen verknüpft ist, war bislang ohne eine „molekulare Schablone“ nicht realisierbar. Die Synthese erfolgte zunächst wieder über die Darstellung eines Trimers (2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methyl-fluoren (**130**)). Über eine Mitsunobu-Reaktion wurden vier Äquivalente davon an das Tetra(carboxyphenyl)porphyrin-Templat **131** gekuppelt, welches anschließend mit einem Zn^{2+} -Salz (Zinkacetat) komplexiert wurde. Die Zyklisierung fand unter hochverdünnten Bedingungen (10^{-5} M) sowie Licht- und Feuchtigkeitsausschluss statt. Als Homokupplungsmethode diente dabei die Yamamoto-Reaktion. Nach alkalischer Hydrolyse zur Entfernung des Templats und Aufreinigung der Reaktionslösung über eine präparative Recycling-GPC konnte Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) als Reinsubstanz erhalten werden. Die geringe Ausbeute von rund 1 % (3 mg), berechnet für die letzten beiden Reaktionsschritte (Zyklisierung und Hydrolyse), war bedingt durch Dehalogenierungen unter den Yamamoto-Bedingungen. Während bei Dimerisierungen oder Polymerisationen unter der Nickel(0)-katalysierten Reaktion in konzentrierten Lösungen gearbeitet wird und die Kuppelungen recht schnell erfolgen da immer ein entsprechender Reaktionspartner in

der Nähe ist, verändert sich das Bild bei den Makrozyklen. Finden sich trotz intramolekularer Reaktion die reaktiven Endgruppen nach oxidativer Addition an den Ni-Katalysator nicht in einem gewissen Zeitfenster, so scheitert die Darstellung des Zyklus.

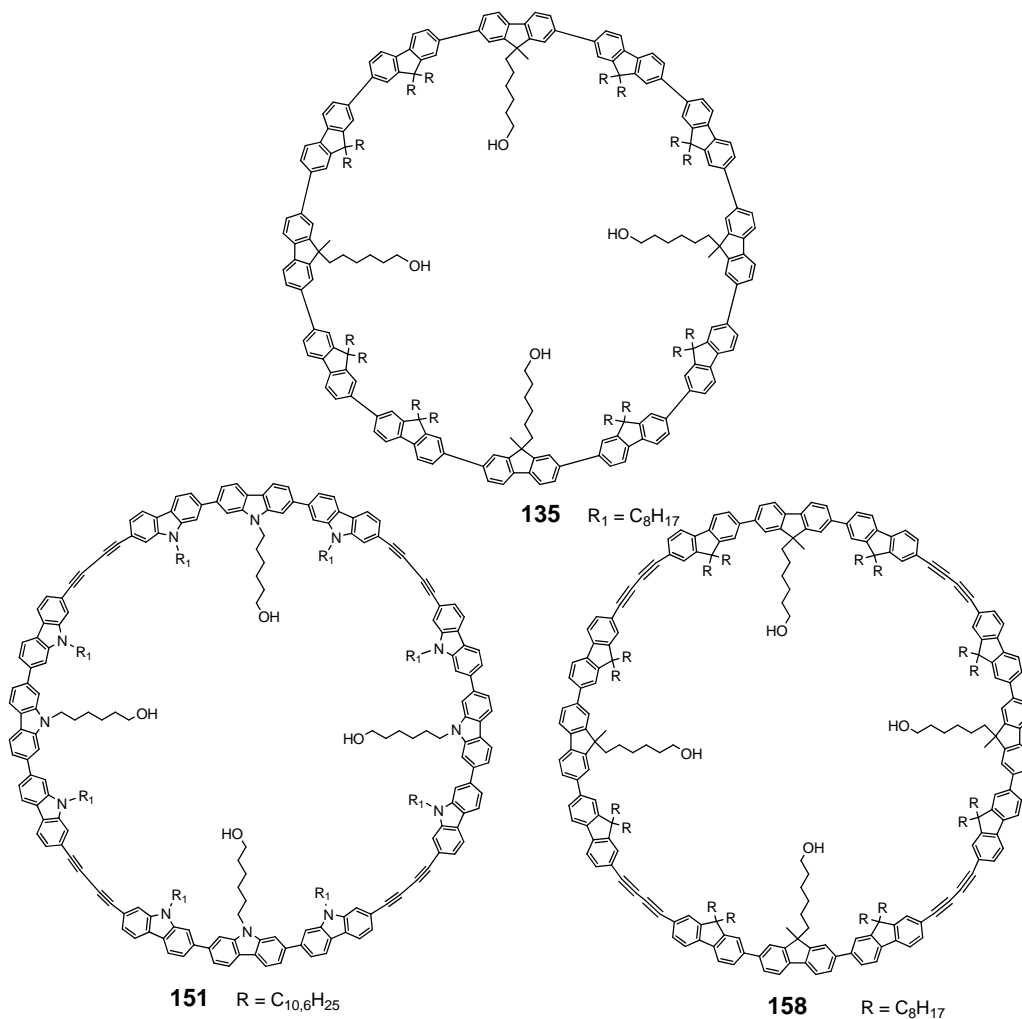


Abbildung 2.39: Dargestellte Makrozyklen: Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**), Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltriscarbazol)] (**151**) und Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltrisfluorene)] (**158**).

Dies wird zusätzlich über die hohe Verdünnung und dem damit steigenden Einfluss von Verunreinigungen wie auch Feuchtigkeit verstärkt. Der Erhalt einer Serie von linearen Oligomeren (**136** - **139**) ohne Chlor-Funktionalitäten nach der Aufreinigung mit der Recycling-GPC bestätigte dies. Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) sowie **136** - **139** zeigten, dass sich die Verlängerung des π -konjugierten Systems, welche einhergeht mit einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums, nicht von

den linearen Verbindungen auf den Zyklus übertragen lässt. Vergleicht man nur die Lage der Maxima, so erstreckt sich die Konjugationslänge von **135** bedingt durch die Ringkrümmung auf 5-6 Fluoren-Einheiten.⁶ Das Emissionsspektrum von **135** glich dagegen mit Ausnahme des Trimers **136** den höheren linearen Homologen ($\lambda_{\text{max,em}} = 417 \text{ nm}$). Die hexagonale Selbstanordnung von Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**) auf einer Oberfläche (HOPG) konnte über Rastertunnelmikroskopie beobachtet werden.

Die geringe erzielte Ausbeute an zyklischer Verbindung war Ausgangspunkt für Überlegungen, wie sich die Darstellung optimieren ließe. Der Übergang zu Heterokupplungsreaktionen (Suzuki, Stille, etc.) hätte erheblich mehr synthetischen Aufwand erfordert, sowohl auf das Trimer als auch das Templat bezogen. Stattdessen wurde nach einer alternativen Strategie zur Homokupplung gesucht. Die vielen beschriebenen Beispiele der Glaser-Reaktion zur Herstellung von Makrozyklen waren Inspiration, über die Einführung von terminalen Ethinyl-Gruppen eine höhere Ausbeute zu erzielen. Damit verbunden war gleichzeitig auch eine deutliche Erweiterung des Zyklus.

Die Darstellung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) erfolgte in Kooperation mit Dr. Bruno Schmaltz, wobei der Syntheschwerpunkt bei ihm lag, während ich verstärkt in der Aufreinigung und Charakterisierung der Substanzen tätig war. Ausgangspunkt war für den benötigten Baustein **147** war 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxyhexyl)carbazol (**144**).⁴ Die Glaser-Breslow-Zyklisierung von **149** unter hochverdünnten Bedingungen ermöglichte in Abwesenheit unerwünschter Nebenreaktionen eine Steigerung der Ausbeute (10 %) um den Faktor 10. Der vergrößerte Ring (~ 5 nm) ordnete sich auf HOPG in einer hexagonal dichtesten Packung an (siehe STM). 2D-WAXS-Untersuchungen an einer extrudierten Faser von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (**151**) deuteten aufgrund unterschiedlicher Packungsparameter (a und b) darauf hin, dass der Makrozyklus in einer kolumnaren Überstruktur eine ovale Form einnimmt, was für den rein Phenylen-gekuppelten Zyklus **74** nicht beobachtet wurde.⁴

Ein Transfer der Glaser-Breslow-Kupplung auf die Darstellung von Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltrisfluoren)] (**158**) ermöglichte nicht nur den direkten Vergleich der optischen Eigenschaften mit Cyclododeca-2,7-fluoren (**135**), son-

dern bestätigte auch die deutlich verbesserte Ausbeute bei **151**. Hier konnte **158** in knapp über 10 % Ertrag isoliert werden.

In Abbildung 2.40 ist eine schematische Darstellung eines Koaxialkabels auf Nanometer-Skala gezeigt. Das Strukturmotiv, welches bereits anhand von substituierten scheibenähnlichen Verbindungen wie Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC, Abb. 2.43 **H**) in der Gruppe von Müllen untersucht wurde,⁴² ließe sich auch auf die Makrozyklen anwenden. Ausgangspunkt dafür wäre ein metallkomplexiertes Porphyrin-Templat, dessen Zentralion eine oktaedrische Koordination wie Platin (Pt^{4+}) oder Eisen (Fe^{2+}) erlauben würde. Die Stapelung sollte dann mit Hilfe eines Liganden erfolgen. Ähnliche Polymere ohne einen zusätzlichen äußeren Zyklus wurden bereits von Hanack,^{49,50} Wegner,⁵¹ Baumgarten⁵² und Zimmerman⁵³ beschrieben. Um weiterhin einen π - π -Wechselwirkung der aromatischen Ringe zu gewährleisten, die ohne Komplexbildung einen Abstand von 0,4 – 0,45 nm aufwies (siehe 2D-WAXS), wäre ein möglichst kleiner Ligand wie zum Beispiel Pyrazin zu wählen.

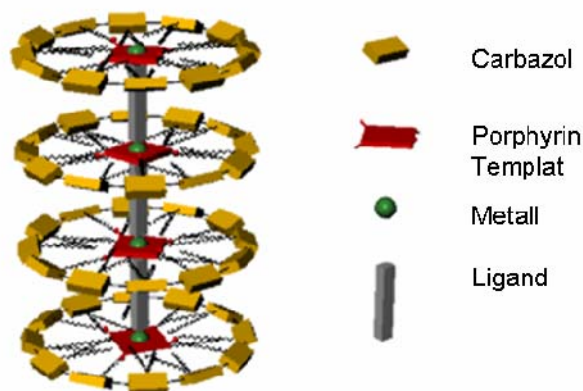


Abbildung 2.40: Schematische Darstellung eines Koaxialkabels auf Nanometer-Skala.

Eine alternative kovalente Templat-Synthese, die einen Zugang zu größeren Substanzmengen an Zyklen ohne zentrales Porphyrin, dafür aber mit neuen Bausteinen erlauben würde und erst kürzlich zur Darstellung von großen Thiophen-Ringen mit bis zu 35 Einheiten führte,⁵⁴ ist in Abbildung 2.41 gezeigt. Dieser Ansatz basierte auf der Wechselwirkung von (Cycloocta-1,5-dien)platindichlorid $[\text{Pt}(\text{COD})_2\text{Cl}_2]$ mit Aryltrimethylstannanen.⁵⁵

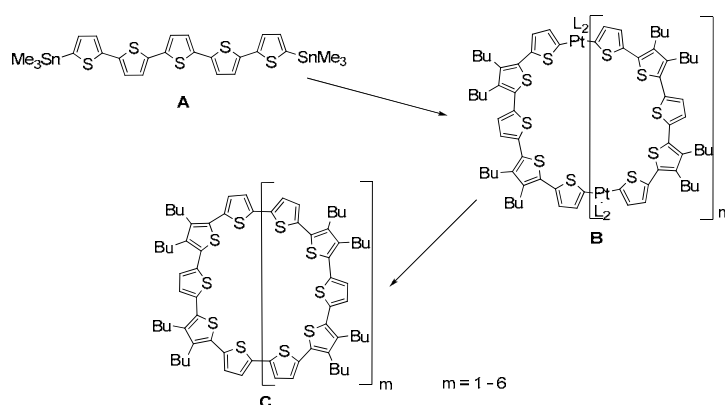


Abbildung 2.41: Thiophen-Makrozyklen mit Platin-Komplex als Templat nach Bäuerle et al.⁵⁴

Der Platin-Komplex diente dabei als Templat (verursacht den Knick) und Baustein im Rückgrad der Zyklen **B** und konnte später reduktiv unter Freisetzung der reinen Thiophen-Zyklen **C** eliminiert werden.

Das Prinzip, über einen vorgebildeten Trimer-Block zu gehen, könnte aus den bisherigen Arbeiten übernommen werden. Eine Unterscheidung von äußeren und inneren Bausteinen im Trimer würde entfallen, und alle Carbazol- bzw. Fluoren-Untereinheiten könnten nur mit Löslichkeit vermittelnden Gruppen ausgestattet werden.

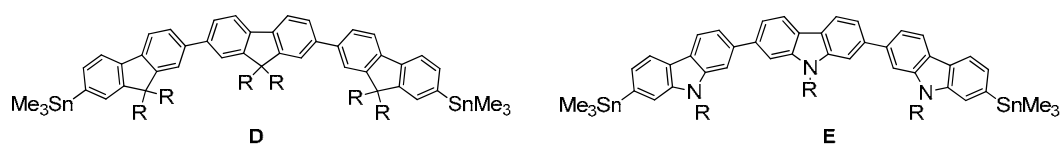


Abbildung 2.42: Mögliche Organozinn-Ausgangsverbindungen von Fluoren und Carbazol für die Darstellung von Makrozyklen nach dem Ansatz von Bäuerle.⁵⁴

Die Realisierung der benötigten Stannane wäre zumindest im Fall von Fluoren aufgrund seiner direkten Möglichkeit zur Bromierung in den 2,7-Positionen mit weniger Arbeitsaufwand machbar. Für Carbazol müsste erneut einen Umweg über einen Platzhalter wie TMS und entsprechendem Austausch mit Iod oder Brom in Kauf genommen werden. Mit dem Platin-Komplex als Templat ließen sich eventuell auch noch andere Ringgrößen mit mehr als 12 Carbazol- bzw. Fluoren-Einheiten verwirklichen.

Wesentlich spannender könnte nach dem obigen Konzept ein Makrozyklus mit gemischten neuen Bausteinen sein. Während Verbindung **150** aus einem nicht konjugierten Donor-Akzeptor-System (Carbazol-Zyklus/Porphyrin) bestand, ließen sich Donor- und Akzeptor-Einheiten auch in einem Ring kombinieren. Entsprechende Bausteine **F**⁵⁶ und **G**^{57,58} aus Thiophen und Benzothiadiazol (BTZ), wie sie in Abbildung 2.43 gezeigt sind, wurden bereits als Modellverbindungen und Monomere für Polymerisationen dargestellt.

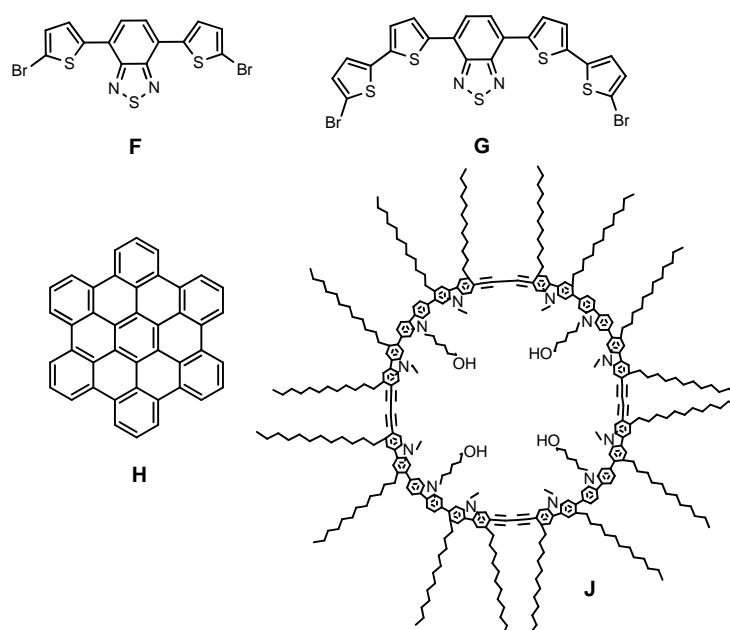


Abbildung 2.43: Mögliche Bausteine **F** und **G** für Donor-Akzeptor-Makrozyklen; **H** Hexa-peri-hexabenzocoronene, **J** Cyclo[tetrakis(2,7-diethyltriscarbazol)] mit löslichkeitsfördernden Alkylketten außerhalb des Rings.

Diese neuartigen Zyklen sollten ähnlich ihren linearen hochmolekularen Gegenteilen über eine verringerte Bandlücke verfügen. Aufgrund ihrer Synthese ergäben sich jedoch nur Ringverbindungen, die über ein vielfaches Molekulargewicht des verwendeten aromatischen Bausteins verfügen würden und als monodisperse Substanzen mit einer präparativen Recycling-GPC zu isolieren wären. Damit ließen sich die Eigenschaften direkt mit der Struktur in Relation setzen. Zudem konnten Mena-Osteritz und Bäuerle 2006 zeigen, dass C_{60} auf einer Monolage von Cyclothiophen als Nanotemplat in Form eines 1:1 π -Donor- π -Akzeptor-Adduktes komplexiert.⁵⁹ Die Tendenz von Zyklen, sich zu kolumnaren Überstrukturen anzuordnen sowie der richtige Ringdurchmesser könnten möglicherweise dazu führen, dass man Strukturen wie in Abbildung 2.44 erhalten könnte. Das

Auffüllen der Kavität im Ring wurde auf der Oberfläche mit kleineren Akzeptoren wie HBC (**H**) bereits von Schmaltz und Müllen et al. demonstriert.⁴³

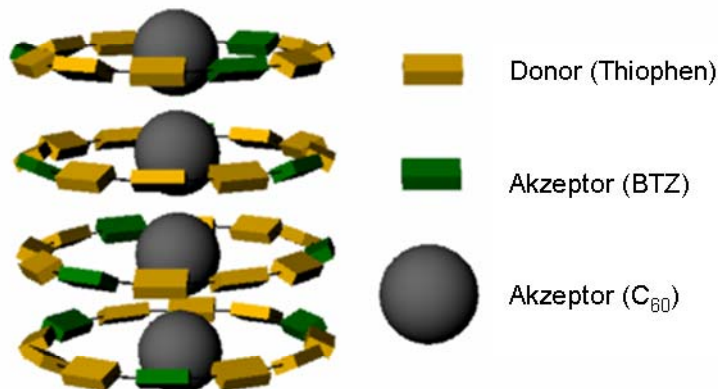


Abbildung 2.44: Schematische Darstellung eines Donor-Akzeptor-Makrozyklus mit einem zusätzlichen Akzeptor im Inneren der kolumnaren Überstruktur.

Im Falle einer dreidimensionalen Kolumne würde sich außen das zyklische lichtabsorbierende Donor-Akzeptor-Oligomer befinden und in seinem Inneren der notwendige Akzeptor zur Trennung der Exzitonen. Damit wären hochorganisierte, von einander unabhängige Perkulationspfade für Elektronen und Löcher geschaffen. Das Konzept würde ein interessantes Forschungsthema hinsichtlich der Nutzung solcher Systeme in organischen Solarzellen darstellen.

2.5 Literaturverzeichnis

- (1) Fomina, N.; Bradforth, S. E.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6440-6447.
- (2) Fomina, N.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3765-3768.
- (3) wikipedia.de.
- (4) Jung, S.-H.; Pisula, W.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Jacob, J.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4685-4690.
- (5) Hreha, R. D.; Haldi, A.; Domercq, B.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7169-7176.
- (6) Simon, S. C.; Schmaltz, B.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 83-85.
- (7) Pedersen, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *89*, 7017-7036.
- (8) Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, *1981*, 1-28.

- (9) Rucareanu, S.; Schuwey, A.; Gossauer, A. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3396-3413.
- (10) Höger, S. *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 2685-2698.
- (11) Jung, S.-H.; Pisula, W.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Jacob, J.; Müllen, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4801-4806.
- (12) Schlüter, A. D.; Grave, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3075-3098.
- (13) De Feyter, S.; Gesquiere, A.; Abdel-Mottaleb, M. M.; Grim, P. C. M.; De Schryver, F. C.; Meiners, C.; Sieffert, M.; Valiyaveetil, S.; Müllen, K. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 520-531.
- (14) Geng, Y.; Trajkovska, A.; Katsis, D.; Ou, J. J.; Culligan, S. W.; Chen, S. H. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8337-8347.
- (15) Jo, J.; Chi, C.; Höger, S.; Wegner, G.; Yoon, D. Y. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2681-2688.
- (16) Klaerner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007-2009.
- (17) Bäuerle, P.; Ammann, M.; Wilde, M.; Götz, G.; Mena-Osteritz, E.; Rang, A.; Schalley, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 363-368.
- (18) Lee, J.-I.; Klaerner, G.; Miller, R. D. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 1083-1088.
- (19) Sims, M.; Bradley, D. D. C.; Ariu, M.; Koeberg, M.; Asimakis, A.; Grell, M.; Lidzey, D. G. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 765-781.
- (20) Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Klarner, G.; Miller, R. D.; Miller, D. C. *Macromolecules* **1998**, *32*, 361-369.
- (21) Abbel, R.; Wolffs, M.; Bovee, R. A. A.; Dongen, J. L. J. v.; Lou, X.; Henze, O.; Feast, W. J.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 597-602.
- (22) List, E. J. W.; Guentner, R.; Freitas, P. S. d.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374-378.
- (23) Chan, K. L.; Sims, M.; Pascu, S. I.; Ariu, M.; Holmes, A. B.; Bradley, D. D. C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2147-2154.
- (24) Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *J. Polym. Sci. Part A* **1993**, *31*, 2465-2471.
- (25) Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477-487.
- (26) Lupton, J. M.; Craig, M. R.; Meijer, E. W. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 4489-4491.
- (27) Becker, K.; Lupton, J. M.; Feldmann, J.; Nehls, B. S.; Galbrecht, F.; Gao, D. Q.; Scherf, U. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *16*, 364-370.
- (28) Chocho, C. L.; Kallitsis, J. K.; Gregoriou, V. G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8755-8760.
- (29) Stevens, B.; Hutton, E. *Nature* **1960**, *186*, 1045-1046.
- (30) Conwell, E. M. *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 995-999.
- (31) Kulkarni, A. P.; Kong, X.; Jenekhe, S. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 8689-8701.
- (32) Jaramillo-Isaza, F.; Turner, M. L. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 83-89.
- (33) Zhou, X.-H.; Zhang, Y.; Xie, Y.-Q.; Cao, Y.; Pei, J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3830-3840.
- (34) O'Krongly, D.; Denmeade, S. R.; Chiang, M. Y.; Breslow, R. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5544-5545.
- (35) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Letters* **1975**, *16*, 4467-4470.

- (36) Gelman, D.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5993-5996.
- (37) Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhrmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481-3486.
- (38) Anderson, H. L.; Sanders, J. K. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1400-1403.
- (39) Hoffmann, M.; Kärnbratt, J.; Chang, M.-H.; Herz, L. M.; Albinsson, B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5071-5074.
- (40) Höger, S.; Meckenstock, A.-D.; Pellen, H. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 4556-4557.
- (41) Pisula, W.; Tomovic, Z.; Simpson, C.; Kastler, M.; Pakula, T.; Müllen, K. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4296-4303.
- (42) Wu, J.; Baumgarten, M.; Debije, M. G.; Warman, J. M.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5331-5335.
- (43) Schmaltz, B.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 720-724.
- (44) Mayor, M.; Didschies, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3176-3179.
- (45) Hoffmann, M.; Wilson, C. J.; Odell, B.; Anderson, H. L. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3183-3186.
- (46) Förster, T. *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55-75.
- (47) Spartan '08, Version 1.2.0.
- (48) Höger, S.; Meckenstock, A.-D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1686-1691.
- (49) Schneider, O.; Hanack, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 392-393.
- (50) Schneider, O.; Hanack, M. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2088-2108.
- (51) Orthmann, E.; Wegner, G. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, *7*, 243-247.
- (52) Pawlik, J.; Kautz, C.; Baumgarten, M. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1994**, *4*, 237-250.
- (53) Kim, Y.; Mayer, M. F.; Zimmerman, S. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1121-1126.
- (54) Zhang, F.; Götz, G.; Winkler, H. D. F.; Schalley, C. A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6758-6762.
- (55) Eaborn, C.; Odell, K. J.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc.* **1978**, 357.
- (56) Yamashita, Y.; Suzuki, K.; Tomura, M. *Synthetic Metals* **2003**, *133-134*, 341-343.
- (57) Mullekom, H. A. M. v.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1235-1243.
- (58) Sun, M.; Wang, L.; Cao, Y. *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 556-560.
- (59) Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 447-451.

3 Auf dem Weg zum 2D-Polymer – Carbazol-Doppelstrang-Polymere

In Abbildung 3.1 ist zur Einführung in das dritte Kapitel ein Schema der Zielverbindung gezeigt. Welche Vorteile die Darstellung eines maskierten zweifachen Monomers für die Realisierung eines zweidimensionalen Polymers mit sich bringt, wird ausführlich diskutiert. Darüber hinaus erfolgt die Vorstellung der Synthese und Charakterisierung von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) sowie dessen Polymerisation.

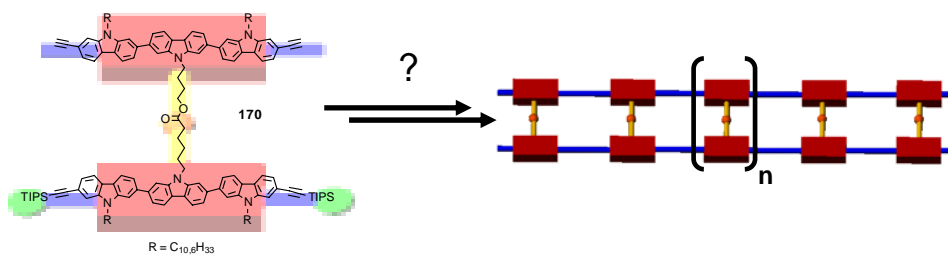


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des angestrebten zweisträngigen Polymers.

3.1 Vorbemerkungen

Zunächst bedarf es einer genaueren Definition, welche Strukturen tatsächlich zu einem Doppelstrang-Polymer zu zählen sind. Die Strukturen **96** – **100** gehören alle zur Klasse der mehrsträngigen Polymere. Allerdings geht die zweite oder dritte Bindung jeweils von dem gleichen Grundgerüst (Aryl-Baustein) aus. Daher werden die Verbindungen in Abbildung 3.2 oft auch Leiterpolymere genannt.

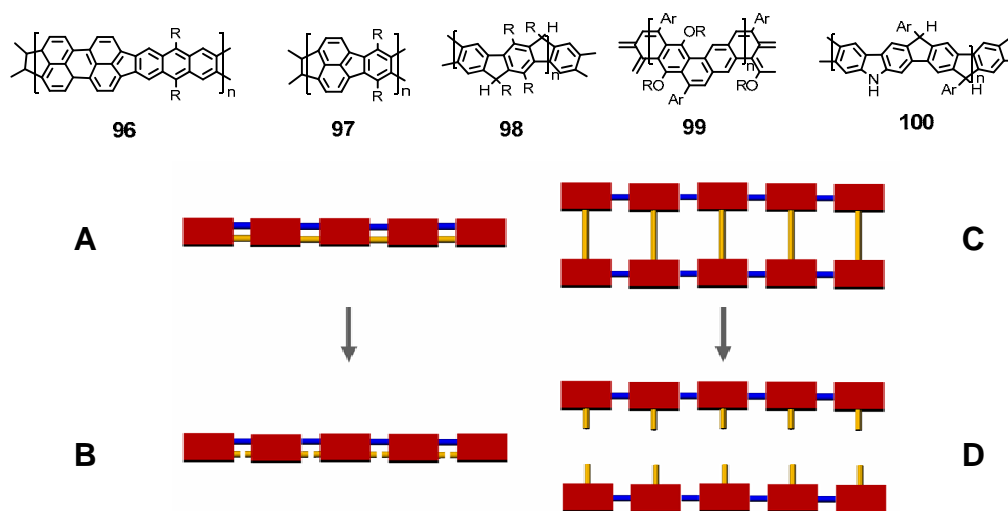


Abbildung 3.2: Oben: Mehrsträngige Polymere; Unten: Schematische Darstellung von zwei unterschiedlichen Doppelstrang-Polymeren und deren Teilung.

Das Doppelstrang-Polymer **A** repräsentiert die Verbindungen **96** – **100**. Beim Spalten der Verknüpfungen (gelb) zwischen Polymerstrang 1 und 2 müssten für ein zweisträngiges Polymer zwei identische Polymerstränge entstehen (siehe **D**). Dies ist für die betreffenden Verbindungen aber nicht möglich. Sie bestehen grundsätzlich nur aus einem aromatischen Grundgerüst. Eine Spaltung der Brückenbindungen (gelbe Bindungen) führt nicht zu zwei Polymersträngen, sondern nur zu einer modifizierten Form des ursprünglichen Polymers. Es ist daher fraglich, ob solche Verbindungen tatsächlich als *n*-strängige Polymere bezeichnet werden sollten. Eine bessere Bezeichnung wäre vielleicht der Begriff „mehrfach verbrücktes Polymere“. Die Benennung „Leiterpolymere“, die in diesem Kontext auch häufig verwandt wird, ist im Bezug auf mehrsträngige Polymere ebenfalls irreführend. Auch eine Leiter würde bei der Teilung der Sprossen zwei identische Latten ergeben.

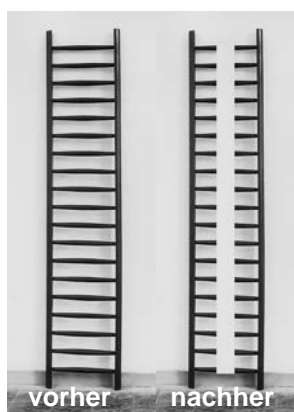


Abbildung 3.3: Darstellung einer Leiter, stellvertretend für ein Leiterpolymer, vor und nach der Teilung.

Unter Berücksichtigung der nachfolgenden Fragen wurde ein Konzept entwickelt, dass den Weg zu einem zweisträngigen Polymer eröffnen sollte.

- Welche Kupplungsreaktion eignet sich am besten für den Aufbau der Polymerstränge?
- Wird zunächst ein Polymerstrang aufgebaut, polymeranalog das zweite Monomer eingeführt und anschließend der zweite Strang entwickelt? Oder ist es günstiger, ein „Doppelmonomer“ zu synthetisieren?
- Wie werden die beiden Monomere miteinander verbunden?
- Wie lässt sich die Struktur am Ende möglichst einfach beweisen?

Um ein möglichst langes Polymer mit vielen Wiederholungseinheiten zu bekommen, benötigt man eine hocheffiziente Kupplungsmethode. Da das Monomer auf beiden Seiten zur Vereinfachung die gleiche Funktionalität tragen sollte, lag der Schwerpunkt auf Homokupplungsreaktionen. Viele Polymere mit aromatischem Grundkörper wurden unter Yamamoto-Bedingungen aufgebaut. Die Synthese eines entsprechenden Carbazol-Trimers wurde bereits in Kapitel 2 vorgestellt. Gehen wir für die folgenden Betrachtungen davon aus, dass wir zunächst einen Polymerstrang aufbauen und das zweite Monomer später einführen würden (Weg A, Abbildung 3.4).

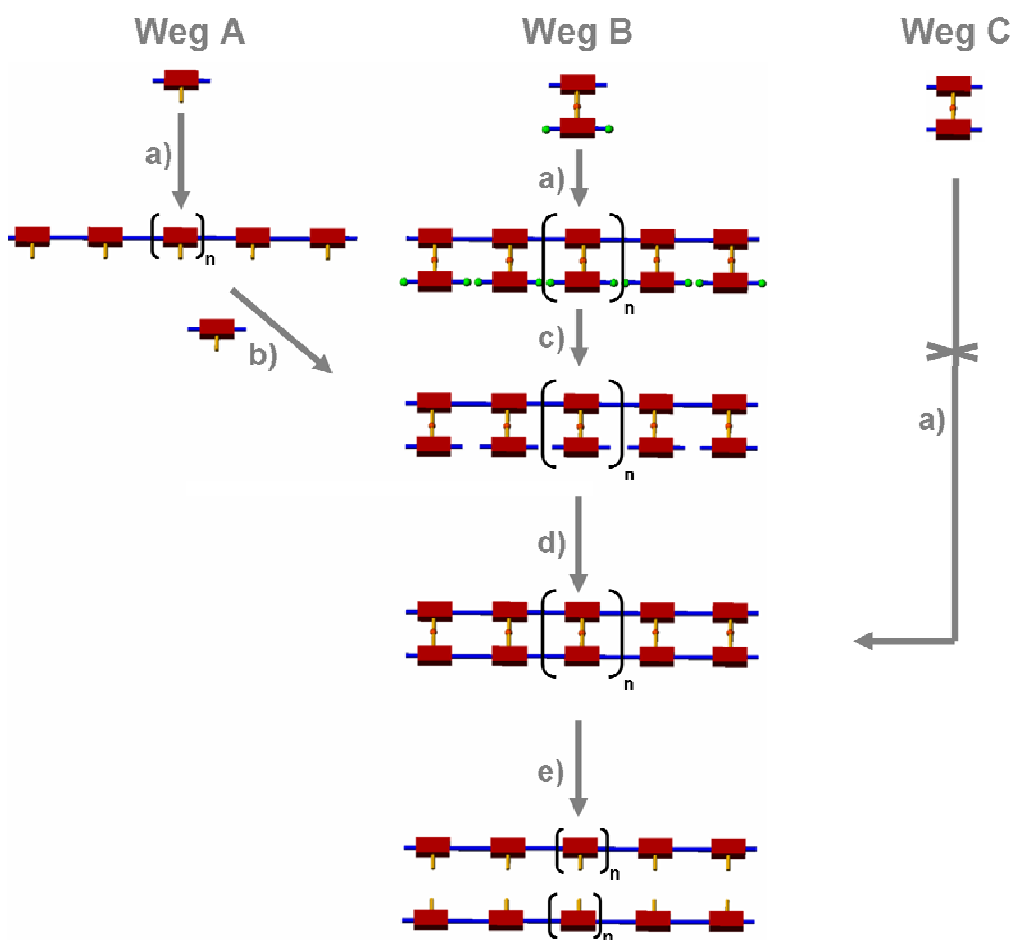


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung von der Synthese des Doppelstrang-Polymeren, ausgehend von einem einfachen Monomer oder einem Doppelmonomer. a) 1. Polymerisation, b) polymeranaloge Anbindung des zweiten Monomers, c) polymeranaloge Abspaltung der Schutzgruppe am zweiten Monomer, d) 2. Polymerisation, e) Spaltung des Doppelstrangs.

Zunächst läge das Interesse im Erhalt hochmolekularer Polymerketten. Unter der Voraussetzung, dass sich das zweite Monomer zu 100 % einführen ließe (b), stände anschließend die zweite Polymerisation zur Darstellung des zweiten Strangs an (d). Diese Polymerisation würde dabei der Entstehung der Makrozyklen ähneln. Unter einer sehr starken Verdünnung zum Unterdrücken von intermolekularen Kupplungen würde man versuchen, die intramolekularen Bindungen selektiv zu schließen. Dabei ist davon auszugehen, dass die Komplexität aufgrund von mehr als vier Kupplungen (siehe Makrozyklen; hier entsprechend der Anzahl an Wiederholungseinheiten) überproportional steigt. Da die Ausbeuten bei den Phenylen-basierten Zyklen bereits äußerst gering waren, konnte man nicht davon auszugehen, dass die Yamamoto-Kupplung zum angestrebten Doppelstrang führen würde. Das bereits oben erwähnte

„Doppelmonomer“ (Weg C) wäre für die Darstellung noch ungünstiger, da man bereits im ersten und einzigen Polymerisationsschritt vier reaktive Stellen ohne Selektivität im Molekül hätte, welche bei einer Polymerisation ein vernetztes Polymer ergeben würden. Der Einsatz von Schutzgruppen (keine Schutzgruppe für Chlor) oder die nachträgliche Bromierung (reaktive Stellen nur in 3,6-Position von Carbazol) schlossen sich von vornherein aufgrund ihrer geringen Praktikabilität aus. Eine Alternative, die auch zu einer Verbesserung der Ausbeuten bei den Makrozyklen geführt hatte, war die oxidative Kupplung von endständigen Ethinyl-Gruppen unter Ausbildung von Diin-Bindungen.

Auch hier wäre zu überlegen, ob man mit zwei Monomeren oder mit einem Doppelmonomer arbeiten würde. Um diese Frage beantworten zu können, war zu prüfen, ob sich eine polymeranaloge Reaktion finden ließe, die unter 100 %iger Perfektion das nachträgliche Einführen des zweiten Monomers erlauben würde. In dieser Hinsicht gibt es nur wenige Möglichkeiten. Bei dem Aufbau von Dendrimeren in der Müllen-Gruppe wurde häufig auf die Diels-Alder-Reaktion¹ zurückgegriffen, da sie sich als sehr effizient im Aufbau auch von größeren Generationen erwiesen hat, bei den oft mehr als 20 Reaktionen an einem Molekül erfolgen mussten.

Ein großer Nachteil dieser Reaktion ist die dafür verwendete hohe Temperatur von mehr als 180 °C sowie die Tatsache, dass sich bereits bei der Verwendung der Glaser-Kupplung Ethinyl-Einheiten im Polymer-Rückgrat befänden und diese ebenfalls reagieren würden. Eine weitere Reaktion mit bekanntlich hohen Ausbeuten (häufig bis zu 100 %) ist die von Huisgen² systematisch erforschte 1,3-dipolare-Cycloaddition³, die ihren Ursprung schon in den frühen Arbeiten von Curtius⁴ und Buchner⁵ hat. Sie firmiert heute, wie die Diels-Alder-Reaktion¹, unter dem Begriff „Klick-Chemie“^{6,7}, den Sharpless et al. geprägt haben. Dabei kommt es zu einer Reaktion zwischen einem Azid und einer Dreifachbindung. Auch hier bestand wieder die Gefahr von Nebenreaktionen aufgrund der Diinstrukturen im Rückgrat des ersten Polymerstrangs. Im Zusammenhang mit der polymeranalogen Reaktion war auch zu bedenken, wie man die Charakterisierung einer äußerst anspruchsvollen und komplexen Verbindung wie

die eines Doppelstrang-Polymers realisieren würde. Eine Methode, die auf der Basis der GPC-Analytik erfolgen könnte, wäre die Spaltung des Doppelstrangs. Dies ist in Schritt e) in Abbildung 3.4 angedeutet. Vorausgesetzt, der Doppelstrang wäre vollständig ausgebildet, würde man in der GPC-Analyse eine Verteilungskurve bei einer Elutionszeit t_1 registrieren. Nach der Teilung des Doppelstrangs würde man die Kurve zu einem späteren Zeitpunkt bei t_2 detektieren. Eine in der Form gleich bleibende Verteilungskurve würde als Indiz für die erfolgreiche Darstellung des Doppelstrangs gelten. Eine deutlich verflachte Kurve hin zu noch späteren Elutionszeiten t_3 würde für ein nicht vollständiges Doppelstrang-Polymer mit Oligomeren-Bildung (siehe auch Abbildung 3.5) sprechen.

Für diese GPC-Analytik wäre es allerdings notwendig, dass man die Bindung zwischen den beiden Polymersträngen auch nachträglich spalten könnte.

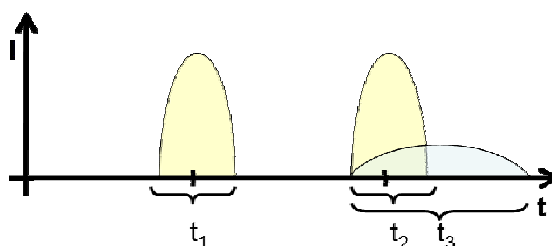


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der zu erwartenden GPC-Kurven für das Doppelstrang-Polymer und für das geteilte Polymer.

Sowohl für die Diels-Alder-Reaktion als auch die 1,3-dipolare-Cycloaddition wäre dies, wenn überhaupt, nur unter sehr drastischen Bedingungen möglich. Somit eigneten sich beide Reaktionen nicht. Die Verwendung einer Reaktion, die lediglich mit einer Ausbeute zwischen 90 bis 100 % die Anbindung des zweiten Monomers (Schritt c, Abb. 3.4) erlauben würde, wäre nicht sinnvoll. In Abbildung 3.6 ist zu sehen, was passieren würde, wenn man dennoch eine solche Reaktion nutzen würde.

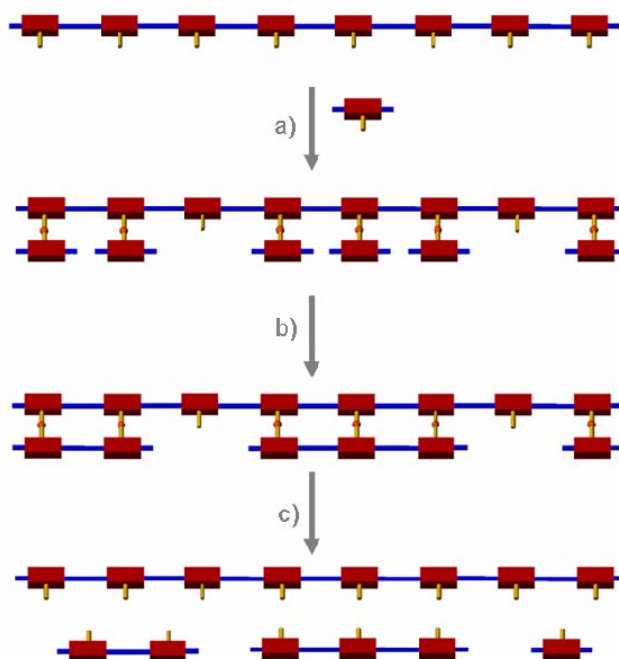


Abbildung 3.6: Problematik bei der nicht vollständig polymeranalogen Anbindung des zweiten Monomers; dargestellt ist ein Polymerabschnitt; a) Anbindung des zweiten Monomers, b) 2. Polymerisation, c) Spaltung des Doppelstrangs mit Polymer und Oligomeren-Gemisch.

Bei der Kupplung des zweiten Monomers an das Polymer käme es zu Defektstellen, die im zweiten Polymerisationsschritt zur unvollständigen Darstellung des Doppelstrangs führten. Es würden lediglich unterschiedlich lange Oligomere entstehen, die nach der Spaltung (Schritt c) mit der GPC-Analytik durch eine breite Verteilungskurve nachgewiesen werden könnten.

Unter Berücksichtigung der vorangegangenen diskutierten Aspekte schloss sich Weg A, d. h. die polymeranaloge Reaktion zur Anbindung des zweiten Monomers, praktisch aus.

Es war daher zu klären, auf welche Art und Weise ein geeignetes Doppelmonomer aufgebaut werden konnte. Eine Möglichkeit, die beiden Monomere kovalent aneinander zu binden und später wieder auf einfachem Wege wieder zu spalten, griff zurück auf die Templat-Synthese der Makrozyklen. Dort konnte über eine Esterbindung das Carbazol-Trimer an das Porphyrin-Templat gebunden werden und nach erfolgter Zyklisierung wieder getrennt werden. Dieses Konzept sollte auch für den Doppelstrang anwendbar sein, wobei hier kein echtes Templat existiert. Einen gewissen Templat-Charakter hätte allerdings der erste generierte Polymerstrang schon, da er dafür sorgen würde, dass sich die zweiten Monomere in einem wohl definierten Abstand zueinander befänden und dass einer

Präorganisation gleich käme. Zudem wäre über den Doppelmonomer-Ansatz sichergestellt, dass sich nach der ersten Polymerisation in regelmäßigem Abstand ein zweites Monomer befinden würde, was einer 100%igen polymeranalogen Reaktion gleichkäme.

In Abbildung 3.7 sind die zwei Carbazol-Trimere sowie das daraus zusammengefügte Doppelmonomer gezeigt, die für den Weg B zu synthetisieren waren.

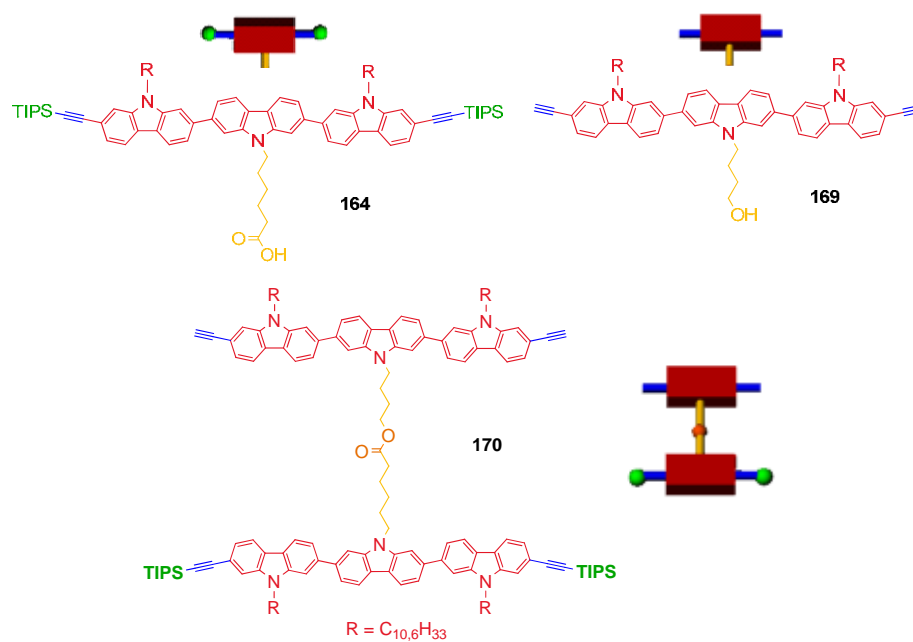


Abbildung 3.7: 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(5-carboxypentyl)-carbazol (**164**) und 2,7-Bis[2'-ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxybutyl)-carbazol (**169**) für die Darstellung des Doppelmonomers 4-(2,7-Bis[2'-ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropyl-silyl)ethynyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**); entsprechend den Abbildungen 3.1ff. eingefärbt.

3.2 Die Darstellung eines Doppelstrang-Polymers unter Verwendung der Glaser-Breslow-Kupplung

3.2.1 Die Synthese von 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)-carbazol (161) und 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(ethoxycarbonylpentyl)carbazol (162)

Die Synthese der Carbazol-Trimere für das Doppelmonomer 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)hexanoat (**170**) begann mit der Darstellung von 2,7-Dibromcarbazol (**17**) nach der in Kapitel 2 gezeigten Route. Die erzielte Ausbeute entsprach dabei der Literaturangabe. Anschließend wurde **17** für die mittleren Bausteine der Carbazol-Trimere mit unterschiedlichen Ketten am Stickstoff alkyliert. Somit konnten eine geschützte Carboxylgruppe bzw. Alkoholfunktionalität eingeführt werden. Dies geschah mit NaH in DMF und den entsprechenden Alkylhalogeniden mit ähnlich guten Ausbeuten verglichen mit der verzweigten Alkylkette (**159** = 84 % bzw. **160** = 80 %). Der äußere Carbazol-Baustein **142** wurde entsprechend Abbildung 2.14 dargestellt.

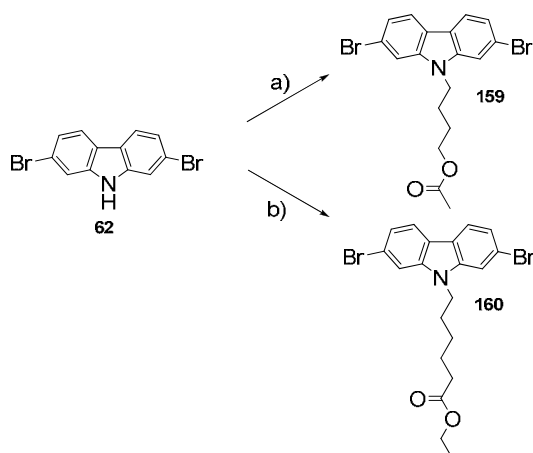


Abbildung 3.8: Darstellung von 2,7-Dibrom-9-(4-(1-acetoxybutyl)carbazol (**159**) und 2,7-Dibrom-9-(ethoxycarbonylpentyl)carbazol (**160**); Reaktionsführung: a) NaH, DMF, 4-Brombutylacetat, 60 °C, 80 %; b) NaH, DMF, Ethyl-6-bromhexanoat, 60 °C, 84 %.

Nach dem Erhalt der beiden wichtigen Carbazol-Bausteine **159** und **160** erfolgte der Aufbau der Trimere durch Suzuki-Reaktionen. Dabei reagierten zwei Äquivalente 2-Chlor-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-hexyldecyl-carbazol (**142**) mit einem Äquivalent **159** bzw. **160** zu 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)-carbazol (**161**) und 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(ethoxycarbonyl-pentyl)carbazol (**162**).

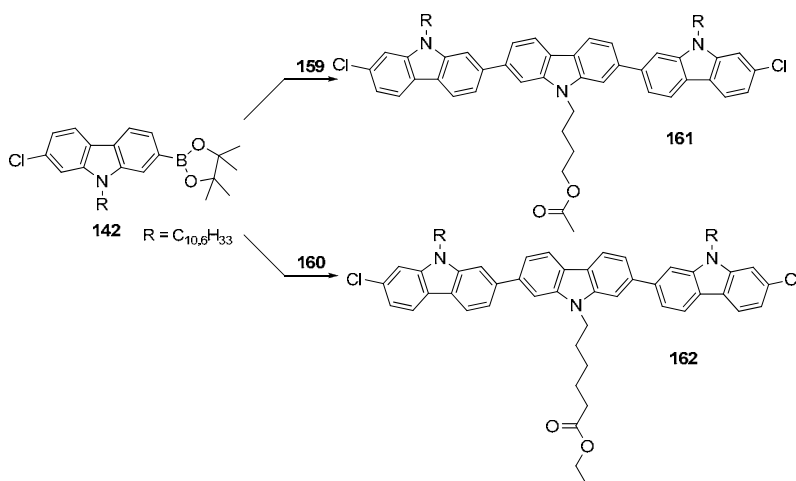


Abbildung 3.9: Darstellung von 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)-carbazol (**161**) und 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(ethoxycarbonyl-pentyl)-carbazol (**162**); Reaktionsführung: K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 90 °C, a) 2,5 g, 44 %; b) 5,7 g, 56 %.

Die Reaktionsverläufe wurden über Dünnschichtchromatographie begleitet, um zu sehen, wann die Edukte **159** bzw. **160** verbraucht waren (**142** wurde im Überschuss eingesetzt). Die erzielten Ausbeuten waren relativ gering für Suzuki-Reaktionen, aber vergleichbar mit denen für das Carbazol-Trimer bei den Makrozyklen (45 %).

3.2.2 Die Synthese von 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(5-carboxypentyl)-carbazol (**164**)

Bevor die beiden Trimere **161** und **162** zusammengefügt wurden, bedurfte es jeweils noch der weiteren Funktionalisierung. Wie schon bereits im Kapitel 2 über die Makrozyklen zu sehen war, lassen sich die Chloratome unter Verwendung des Katalysatorsystems von Buchwald et al.⁸ gegen Ethinyl-Gruppen austauschen. Dieses System bestand aus Cs_2CO_3 als Base, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ als Katalysator und 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl als Ligand. Nach einer Reaktionsdauer von 24 Stunden und säulenchromatographischer Aufreinigung wurde **163** in hoher Ausbeute von 87 % erhalten.

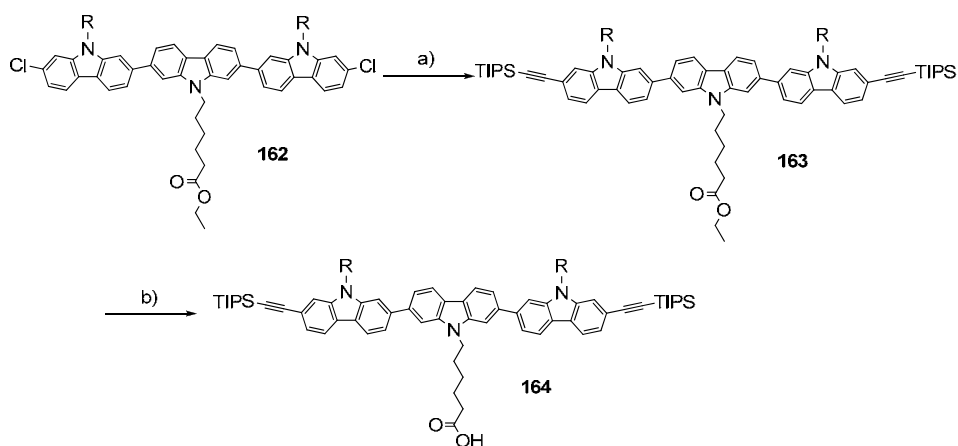


Abbildung 3.10: Darstellung von 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(5-carboxypentyl)-carbazol (**164**); Reaktionsführung: a) Cs_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl, Triisopropylsilyl-acetylen, Dioxan, 80 °C, 1,73 g, 87 %; b) KOH, THF, H_2O , 60 °C, 1,12 g, 81 %.

Anschließend erfolgte die Esterhydrolyse von **163** in einem Gemisch von KOH in THF und Wasser. Dabei wurden keine Abspaltungen der TIPS-Schutzgruppen an **164** beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.11) waren keine Ethinyl-Protonen bei 2.5 – 4 ppm zu sehen.

Diese Tatsache war für den weiteren Verlauf der Synthese extrem wichtig, da ansonsten der Unterschied und die Selektivität zwischen den beiden unterschiedlichen Dreifachbindungen im Doppelmonomer **170** verloren gegangen wären.

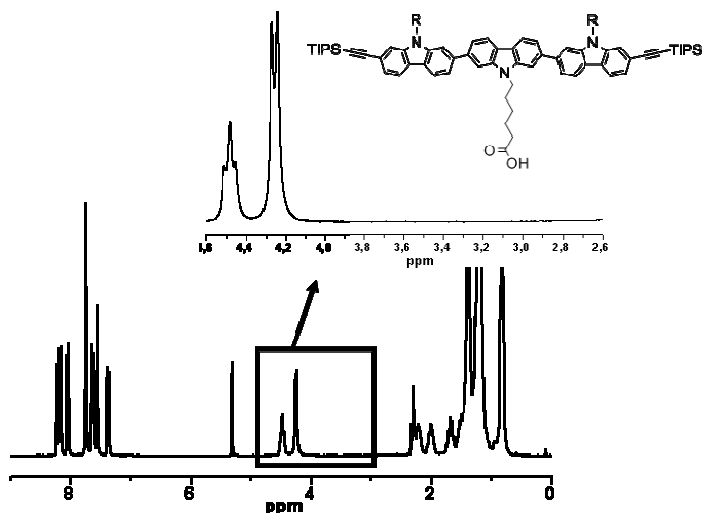


Abbildung 3.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(5-carboxypentyl)-carbazol (**164**) in CD_2Cl_2 .

3.2.3 Die Synthese von 2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxybutyl)-carbazol (**169**)

Als nächstes wird die Modifizierung des 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)-carbazols (**161**) mit der späteren Alkohol-Funktionalität vorgestellt. In Abbildung 3.12 ist der Verlauf der Synthese gezeigt. Bis zum fertigen Trimer **169** schlossen sich hier weitere fünf Stufen an.

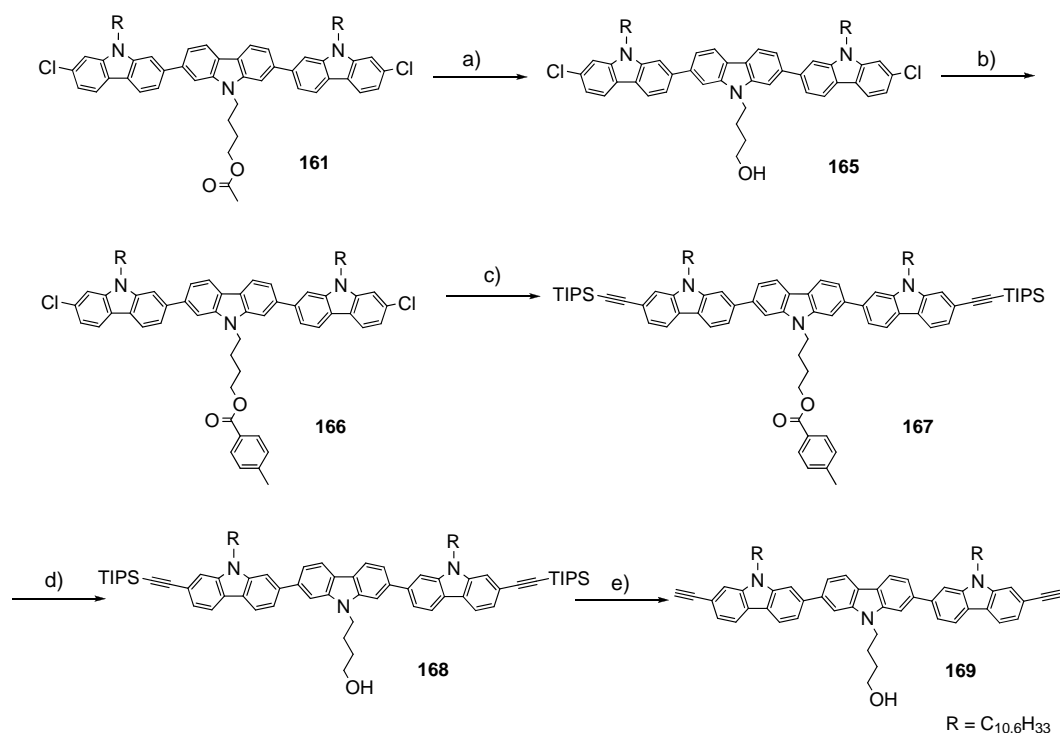


Abbildung 3.12: Darstellung von 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)-carbazol (169); Reaktionsführung: a) KOH, THF, H₂O, 60 °C, 1,12 g, 83 %; b) 4-Methylbenzoylchlorid, Pyridin, THF, RT, 0,7 g, 79 %; c) Cs₂CO₃, Pd(CH₃CN)₂Cl₂, 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl, Triisopropylsilylacetylen, Dioxan, 80 °C, 1,26 g, 90 %; d) KOH, THF, H₂O, 60 °C, 0,88 g, 76 %; e) Tetrabutylammoniumfluorid, THF, RT, 0,74 g, 99%.

In den ersten beiden Schritten wurde eine Umesterung an der späteren Ankergruppe des Trimers vorgenommen. Unter Verwendung von KOH in einem Gemisch aus THF und Wasser wurde der Ester von **161** gespalten. Danach erfolgte die erneute Veresterung von **165** mit 4-Methylbenzoylchlorid in THF und Pyridin. Dieser Schritt war notwendig geworden, da sich an **161** nicht direkt die Dreifachbindungen einführen ließen. Größtenteils wurde vermutlich der Acetylerster gespalten, und die freigesetzte Hydroxylgruppe führte unter den basischen Reaktionsbedingungen zu Nebenreaktionen mit großen Ausbeuteverlusten. Die Einführung der Ethynylfunktionen an **166** dagegen gelang mit hoher Ausbeute von 90 % nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Die Reihenfolge der letzten zwei Schritte hin zum anvisierten Carbazol-Trimer **169** war entscheidend. Wie in Kapitel 2 bereits darstellt, führte zunächst eine Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen zu Nebenreaktionen (Acidität des Ethynyl-Protons) bei der alkalischen Hydrolyse des Esters und damit zu hohen Substanzverlusten. Von daher musste erst unter basischen Bedingungen die

Esterbindung von **167** gespalten werden, um **168** zu erhalten. Dies gelang in ähnlich moderaten Ausbeuten (76 %) wie in den Fällen zuvor. Daraufhin konnte in THF mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) die TIPS-Schutzgruppe abgespalten werden (**169**, 99 %). Berechnet man die Gesamtausbeute für 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(5-carboxypentyl)-carbazol (**164**) und 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)-carbazol (**169**) anhand der Einzelausbeuten über die 10 bzw. 13 Stufen, so erhält man für **164** (Säure) einen Wert von 4 % und für **169** einen Wert von 1,9 %.

In Abbildung 3.13 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **169** zu sehen. Die Integrale im aromatischen Bereich ergaben genau die benötigte Zahl von 18 Protonen. Das Singulett für die Ethinyl-Protonen lag bei 3,2 ppm.

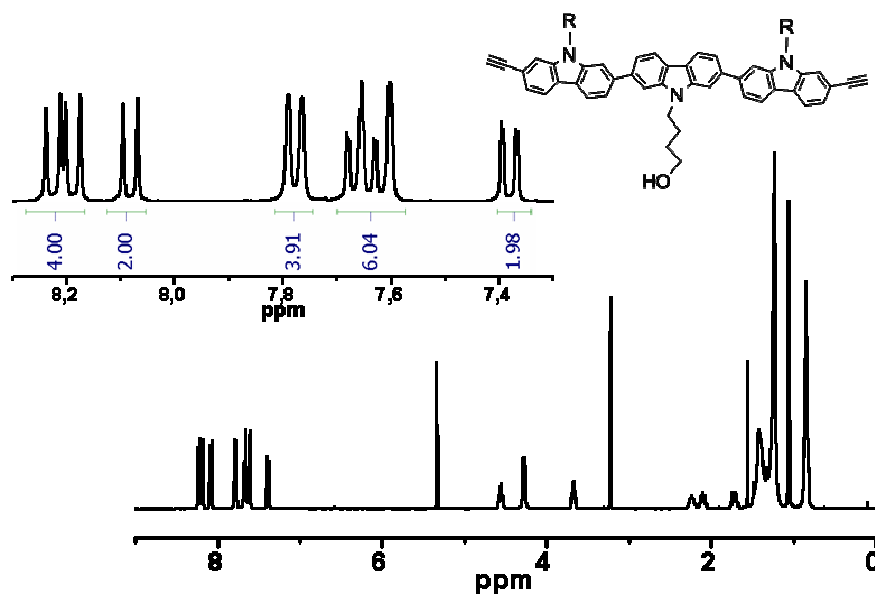


Abbildung 3.13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)-carbazol (**169**) in CD_2Cl_2 .

3.2.4 Die Synthese von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (170)

Nach der Darstellung der beiden Carbazol-Trimere **164** und **169** erfolgte die gemeinsame Veresterung.

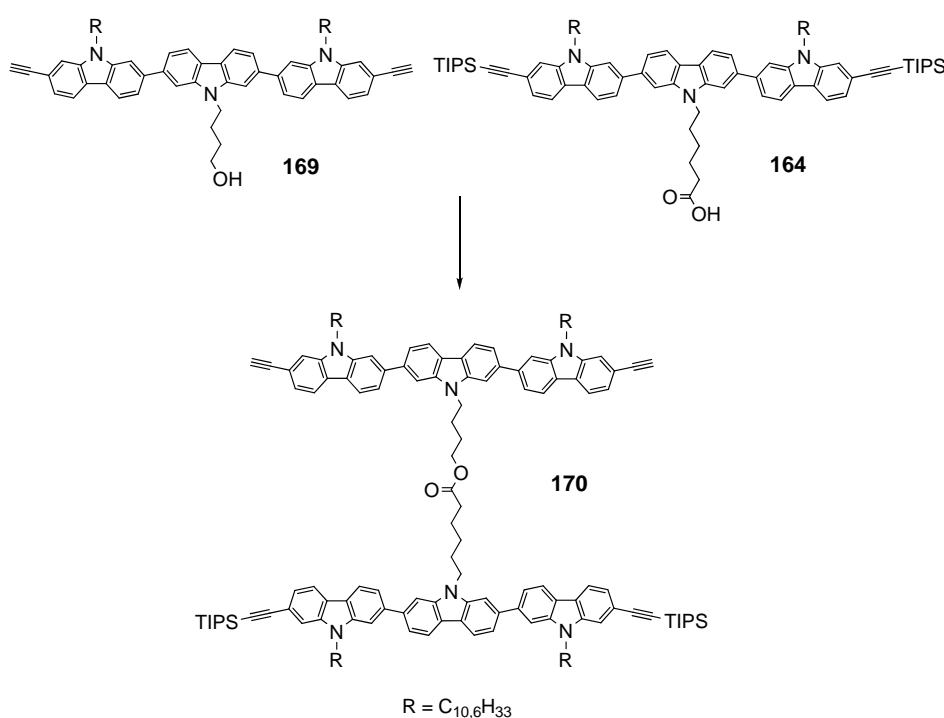


Abbildung 3.14: Die Mitsunobu-Reaktion von **164** und **169** zur Darstellung von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**); Reaktionsführung: PPh₃, DEAD, THF, RT, 0,81 g, 74 %.

Die Veresterung wurde über einen Zeitraum von 96 Stunden durchgeführt. Erst danach war **164**, welches im Unterschuss vorgelegt worden war, per Dünnschichtchromatographie nicht mehr nachweisbar. Nach wässriger Aufarbeitung konnte durch Säulenchromatographie das 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) in 74 %iger Ausbeute erhalten werden.

Die Charakterisierung der Schlüsselverbindung **170** für die späteren Polymerisationsschritte wird im folgenden Abschnitt besprochen. Dabei werden nicht nur die eindimensionalen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diskutiert, sondern auch eine genaue Zuordnung der Signale mittels 2D-NMR-Spektroskopie durchgeführt.

3.2.5 Die Charakterisierung von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)hexanoat (**170**)

Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindung **170** erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Da eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_{172}\text{H}_{430}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_2$ trotz Spiegelebene (siehe Abbildung 3.15) viele Signale erwarten ließ und auch schon die einzelnen Trimere **164** und **169** komplexere Spektren zeigten, wurden die Messungen am 700-MHz-NMR-Gerät von Dr. Manfred Wagner vorgenommen. Neben den klassischen eindimensionalen Protonen- und Kohlenstoffspektren wurden zudem zweidimensionale Korrelationen vorgenommen, um die Auswertung zu vereinfachen. Über das homonukleare *H,H-COSY*-Experiment ließ sich bestimmen, welche Protonen direkt miteinander benachbart waren. Wie im Folgenden zu sehen sein wird, waren die vicinalen 3J -Protonenkopplungen sehr hilfreich, um die Zuordnung der Protonen zu den entsprechenden Kohlenstoff-Atomen zu ermöglichen.

Zunächst werden die eindimensionalen Protonen- und Kohlenstoffspektren besprochen. Die gesamte Auswertung der Spektren erfolgte eigenständig mit hilfreichen Zusatzinformationen bezüglich den *HMOC*- und *HMBC*-Messungen von Dr. Manfred Wagner.

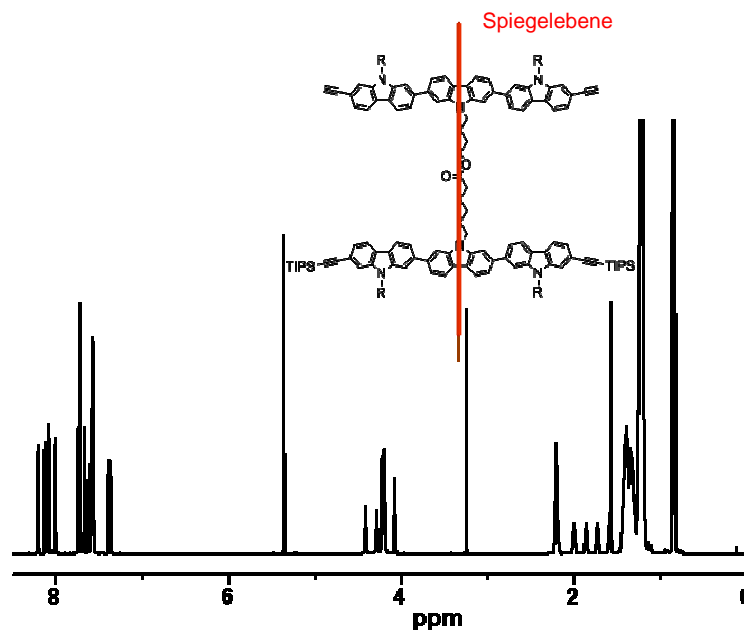


Abbildung 3.15: 1D- ^1H -NMR-Spektrum von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) in CD_2Cl_2 .

In Abbildung 3.15 ist das 1D- ^1H -NMR-Spektrum von **170** zu sehen. Es ließen sich drei verschiedene Gruppen von Signalen unterscheiden. Im Bereich von 0 – 2.5 ppm lagen die aliphatischen Protonen, die in ihrer Nachbarschaft nur Kohlenstoffatome hatten. Anschließend folgten von 4 – 4.5 ppm Signale von Protonen, deren C-Atom direkt an ein Heteroatom wie Stickstoff oder Sauerstoff grenzt. Der aromatische Bereich erstreckte sich dann von 7 – 8.5 ppm. Zusätzlich waren noch die zwei Ethinyl-Protonen bei 3.2 ppm zu erkennen. Als deuteriertes Lösungsmittel wurde Dichlormethan- d_2 verwendet. Dessen nicht deuterierte Anteil ist bei 5.32 ppm zu sehen sowie der Restgehalt an Wasser bei 1.5 ppm (Teil des Multipletts).

Aufgrund der Spiegelsymmetrie in Verbindung **170** reduzierte sich die Anzahl der zu erwartenden Signale im NMR-Spektrum. Es gab insgesamt sechs unterschiedliche aromatische Systeme (die jeweils doppelt auftraten), welche im Folgenden mit A – F gekennzeichnet werden. Insgesamt mußten 36 aromatische Protonen zugewiesen werden, je aromatischen Benzolring ein Singulett und zwei Dubletts. In Abbildung 3.16 ist eine Vergrößerung des aromatischen Bereichs zu sehen.

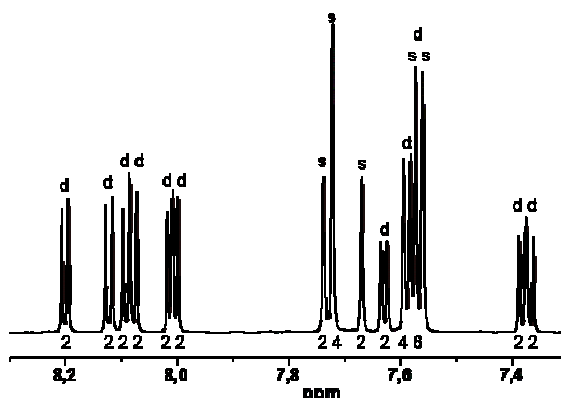


Abbildung 3.16: Ausschnittsvergrößerung des aromatischen Bereichs vom 1D- ^1H -NMR-Spektrum von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl) hexanoat (**170**) in CD_2Cl_2 .

Es ließen sich auf den ersten Blick 9 Dubletts à 2 Protonen und 3 Singulets mit insgesamt 8 Protonen erkennen. Demnach musste der Bereich von 7.50 – 7.57 ppm noch 10 Protonen beinhalten. Das abgebildete Multipllett musste also noch aus zwei Dubletts mit 6 Protonen und zwei Singulets mit je 2 Protonen zusammengesetzt sein. Somit wurde die benötigte Anzahl von 36 Protonen mit 6 Singulets und 12 Dubletts erhalten.

Als nächstes sollte die Zuordnung der Dubletts und Singulets untereinander erfolgen, d.h. welche Protonen befanden sich an einem gemeinsamen aromatischen System. Dafür ist in Abbildung 3.17 das H,H -COSY-Spektrum des aromatischen Bereichs von **170** gezeigt.

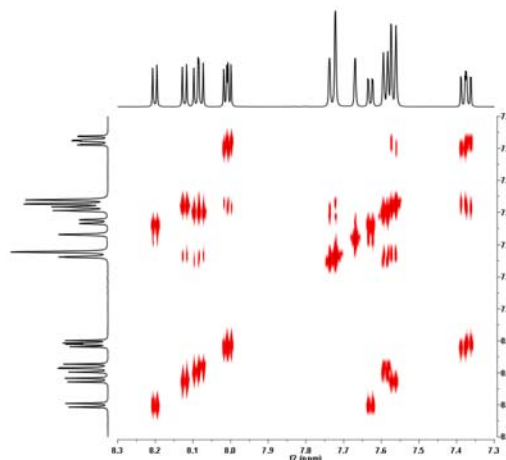


Abbildung 3.17: Ausschnittsvergrößerung des aromatischen Bereichs des H,H -COSY-Spektrums von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl) hexanoat (**170**) in CD_2Cl_2 .

Um die Übersichtlichkeit in der Grafik zu wahren, sind in Abbildung 3.18 die Quadrate zwischen den Diagonal- und Kreuzsignalen eingezeichnet. Dass es sich hierbei größtenteils nicht exakt um Quadrate sondern um Rechtecke handelt, ist der längeren horizontalen Achse geschuldet.

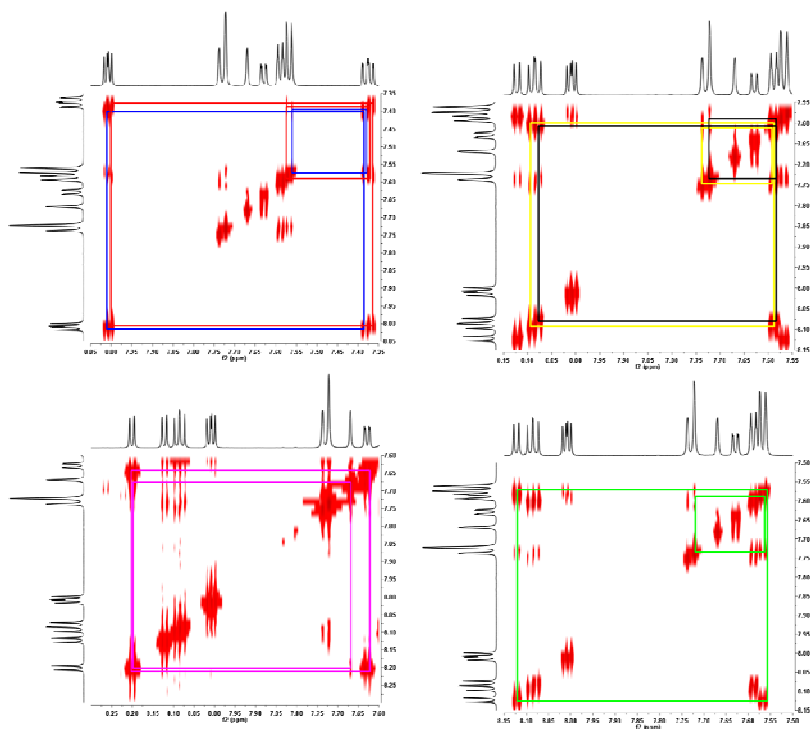


Abbildung 3.18: Ausschnittsvergrößerungen des aromatischen Bereichs des H,H-COSY-Spektrums von Verbindung **170** in CD_2Cl_2 mit den dazugehörigen Diagonal- und Kreuzsignalen (Achsen in ppm).

Es ergab sich daraus folgende Verteilung für die Dubletts und Singulets, farblich codiert von A – F.

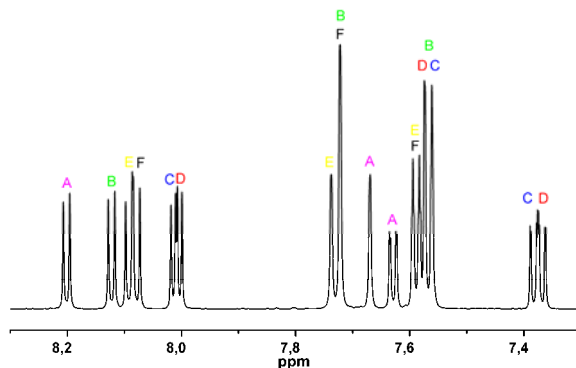


Abbildung 3.19: Zuordnung der Protonen zu den sechs aromatischen Systemen A – F im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **170**.

Mit diesem Wissen wurden nun die aliphatischen Protonen und deren Diagonal- und Kreuzsignale betrachtet. Auf diese Weise ließ sich nicht nur die Brücke zwischen den zwei Carbazol-Trimeren eindeutig bestimmen, sondern in Kombination mit den aromatischen Signalen ergab sich direkt, welches Carbazol sich mit den entsprechenden Protonen jeweils in der Mitte der Trimere befand.

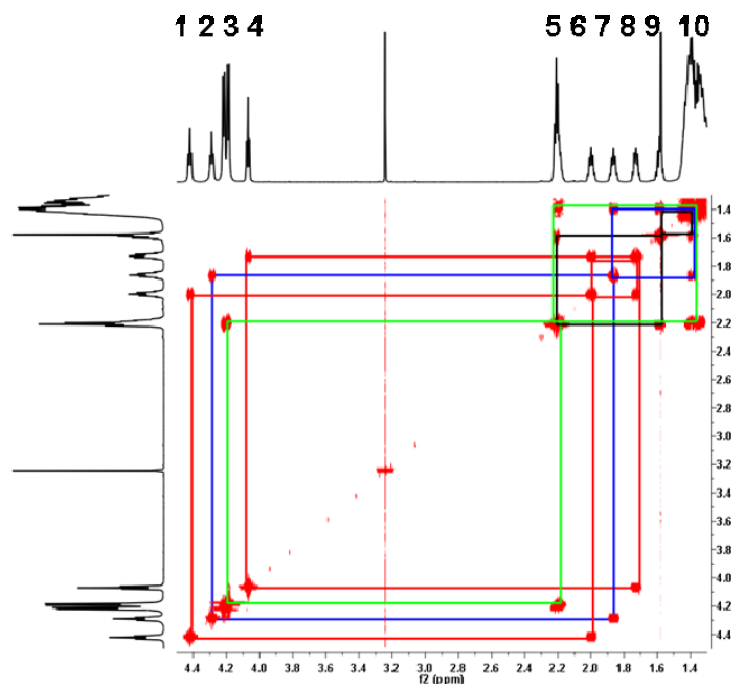


Abbildung 3.20: Ausschnittsvergrößerung des aliphatischen Bereichs des H,H -COSY-Spektrums von Verbindung **170** in CD_2Cl_2 mit den dazugehörigen Diagonal- und Kreuzsignalen.

Wenn man von den Protonen (1) ausging, so zeigten diese ein Kreuzsignal mit den Protonen (6). Diese H-Atome hatten in ihrer Nachbarschaft zusätzlich noch die Protonen bei (8). Letztere zeigten abschließend noch eine Nähe zu den Protonen (4) (rote Quadrate).

Die Wasserstoffatome (2) wiesen ein Kreuzsignal mit den Protonen (7) auf, die ihrerseits ein Kreuzsignal in das große Multiplett (10) bildeten (blaue Quadrate). Die Protonen (3) zeigten eine Kopplung zu den Protonen (5) und diese in das Multiplett bei (10) (grüne Quadrate). Unter dem Multiplett (5) verbargen sich zwei verschiedene Signalgruppen. Diese wurden über die schwarzen Quadrate erkennbar. (5) wies ein Kreuzsignal zu dem Multiplett (9) auf, welches ebenfalls in direkter Nachbarschaft zu Protonen aus dem großen Multiplett (10) lag. Die ersten drei beschriebenen Kopplungen (rote Quadrate) mußten, da sie sonst keine

weiteren Kopplungen zeigten, zu der Kette mit der ehemaligen Hydroxylgruppe gehören.

Die blauen Quadrate in der Reihenfolge 2, 7, 10 entsprachen den Protonen vom anderen zentralen Carbazol ausgehend. Die schwarzen Kopplungen bezogen sich entsprechend auf die restlichen zwei CH₂-Gruppen in der Kette. Für die Alkylketten an den äußeren Carbazolen bestand nur die Zuordnungsmöglichkeit der CH₂-Gruppe (am Stickstoff) zu dem Proton an der Verzweigung der Alkylketten (grüne Quadrate). Weitere Zuordnungen waren nicht möglich. Wie oben schon erwähnt, ließ sich nun durch die Festlegung der Protonen in der Kette zwischen den Trimern auch nachweisen, welche Protonensignale zu den Carbazolen in der Mitte gehörten. Dafür musste man sich anschauen, welche CH₂-Protonen mit Singulett im aromatischen Bereich ein Kreuzsignal ergaben.

Zur besseren Übersicht wird nur ein Paar der Kreuzsignale gezeigt (siehe Abbildung 3.21)

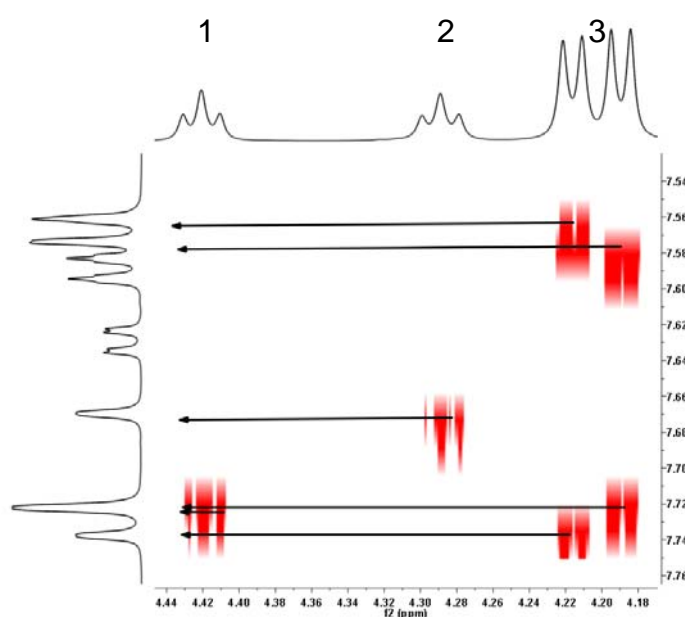


Abbildung 3.21: Ausschnittsvergrößerung des aliphatischen (x-Achse) und aromatischen (y-Achse) Bereichs des *H,H*-COSY-Spektrums von Verbindung **170** in CD₂Cl₂ mit den dazugehörigen Korrelationen.

Von Interesse waren die Kreuzsignale von (1) und (2). (1) zeigte eine Kopplung zu dem Singulett bei 7.68 ppm, während (2) mit den Protonen bei 7.63 ppm ein Kreuzsignal bildete. Dadurch waren die Singulett-Protonen an den Carbazolen in

der Mitte bestimmt. Durch die vorangegangenen Singulett-Dublett-Paarungen A - F standen zu dem die dazugehörigen Dubletts fest.

Für die weitere Bestimmung der Protonenzugehörigkeit bedurfte es zusätzlich der ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Eine größere Aussagekraft gewinnt das ^{13}C -NMR-Spektrum, wenn man es in Korrelation zum ^1H -NMR-Spektrum betrachtet. Solche zweidimensionalen Spektren können durch spezielle Impulsfolgen erhalten werden. Da zunächst nur die direkte Kopplung zwischen den Protonen und den dazugehörigen Kohlenstoffkernen von Interesse war, empfahl sich das *HSQC*- (Heteronuclear Single Quantum Coherence) Experiment. In Abbildung 3.23 ist das Spektrum sowie ein vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Bereichs gezeigt. Auf der horizontalen Achse ist das Protonenspektrum gezeigt, auf der vertikalen Achse das ^{13}C -NMR-Spektrum von **170**.

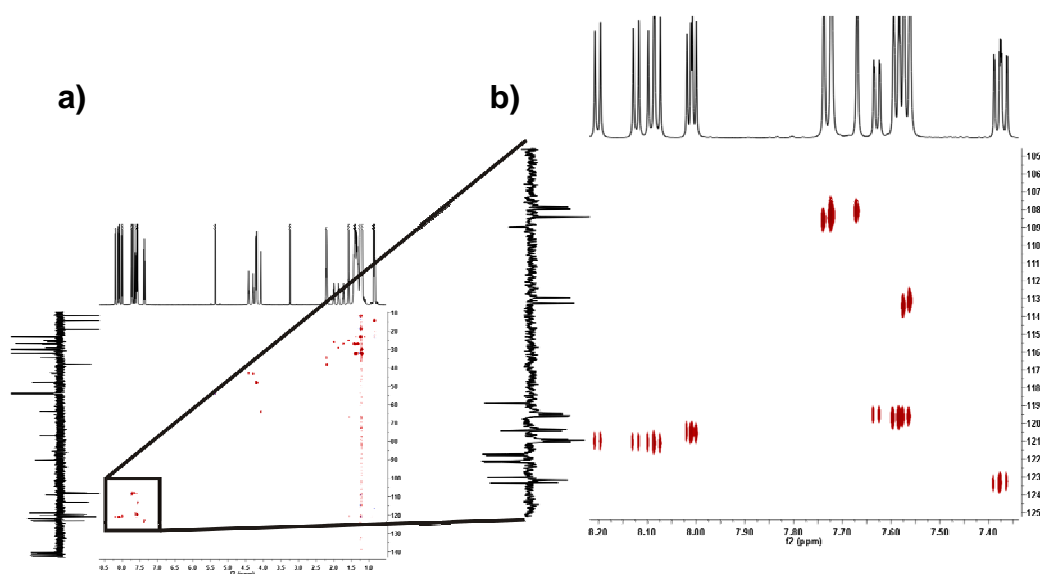


Abbildung 3.23: a) *HSQC*-Spektrum von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) in CD_2Cl_2 ; b) Ausschnittsvergrößerung des aromatischen Bereichs.

Wie schon die einzelnen Spektren hatte auch das *HSQC*-Spektrum eine hohe Auflösung dank der Messung am 700-MHz-NMR-Spektrometer. Neben der Zuordnung der Protonen zu ihrem Heterokern ließ sich nun auch in Kombination mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum im Spin-Echo-Modus feststellen, welche Signale nicht zu quartären Kohlenstoffatomen gehörten, also zu solchen, die kein Proton tragen.

Die Bestimmung der Protonen an den Aromaten **C** – **F** wurde ermöglicht, als nach dem *HSQC*-Experiment mit den direkten Kopplungen ein *HMBC*- (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) Spektrum hinzugezogen wurde. Insbesondere der Bereich der Kopplungen der Ethinyl-Protonen zu den weiter entfernten Kohlenstoffatomen war dort zu Betrachten.

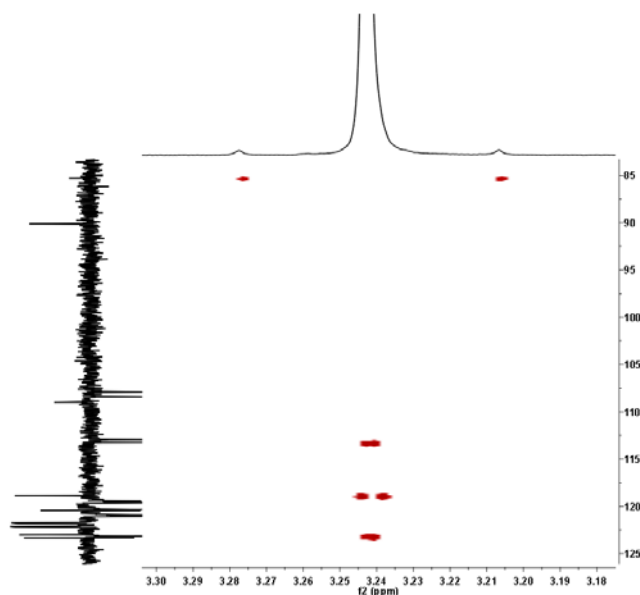


Abbildung 3.24: *HMBC*-Spektrum von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) in CD_2Cl_2 .

Neben den Kopplungen zu den Ethinyl-Kohlenstoffatomen (hier sieht man nur die Kopplung der Satelliten der Protonen; im *HSCQ*-Spektrum sieht man die direkte Kopplung) konnten noch drei weitere Kopplungen beobachten werden.

1. zu dem Kohlenstoffatom bei 113.25 ppm, dazugehöriges Proton bei 7.54 ppm (s)
2. zu dem quartären Kohlenstoffatom bei 118.85 ppm
3. zu dem Kohlenstoffatom bei 123.31 ppm, dazugehöriges Proton bei 7.34 ppm (d)

Sie entsprachen in Ihrer Reihenfolge den Kohlenstoffatomen 3, 4 und 14 in Abbildung 3.25. Damit waren die Protonen der äußeren Aromaten ebenfalls bestimmt. Zur Seite mit den Ethinyl-Protonen gehörte die Protonengruppe **C** und wegen ihrer Ähnlichkeit der Signallage entsprach **D** der gegenüberliegenden Seite

mit TIPS-Schutzgruppe. Damit blieben noch **E** und **F** übrig. Deren Position ergab sich durch Vergleich der Lage der Signale im ^1H -Spektrum von **170** zu denen der einzelnen Trimere **164** und **169**.

Nach der vollständigen Auswertung kam die folgende Zuordnung zustande.

^1H (multiplett)	Position	^1H (multiplett)	Position
8.05 (d)	10	3.20 (s)	1
8.08 (d), 8.04 (d)	17	4.03 (t)	24
8.16 (d)	49	4.15 (d), 4.18 (d)	51 (4x)
7.96 (d)	35	4.25 (t)	30
7.98 (d)	13	4.38 (t)	21
7.70 (s), 7.68 (s)	7, 41	2.17 (m)	52
7.68 (s)	20	2.17 (m)	52
7.63 (s)	46	2.17 (m)	26
7.55 (d)	39	1.69 (m)	23
7.55 (d)	9	1.82 (m)	29
7.53 (d)	16	1.55 (m)	27
7.53 (s)	44	1.96 (m)	22
7.53 (s)	4	1.28 (m)	53
7.34 (d)	14	0.81 (m)	54
7.33 (d)	34	0.81 (m)	54

Tabelle 3.1: Auflistung der Protonen von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) und ihre Zuordnung (siehe Abbildung 3.25).

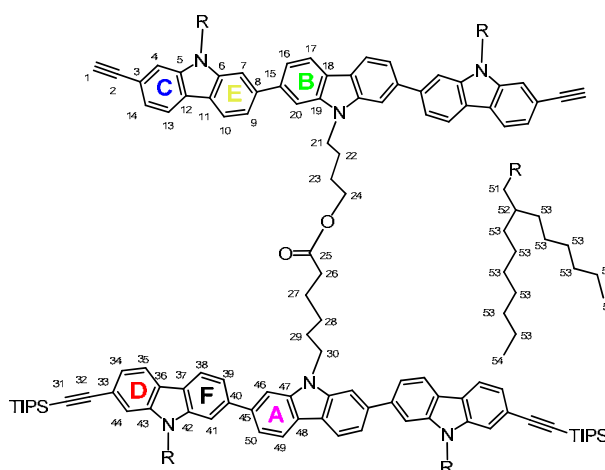


Abbildung 3.25: 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) mit der Zuordnung der Protonen zu ihren Kohlenstoffkernen.

Neben dem Strukturnachweis über die NMR-Spektroskopie wurde Verbindung **170** auch über MALDI-TOF-Massenspektrometrie mit Dithranol als Matrix nachgewiesen. Nach der Summenformel $C_{172}H_{430}N_6O_2Si_2$ ergab sich ein Molekulargewicht von 2468,77 g/mol. Das Spektrum ist in Abbildung 3.26 zu sehen und zeigte genau ein Signal für 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**).

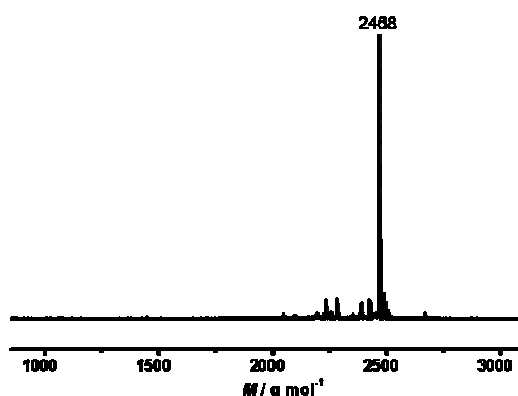


Abbildung 3.26: MALDI-TOF-Spektrum von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) mit Dithranol-Matrix.

3.2.6 Die Darstellung des ersten Polymerstrangs Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol]-2',7'-diethinyl (**171**) über Glaser-Breslow-Kupplung

Die Synthese des Monomers **170** wurde wie oben besprochen durchgeführt. Die Charakterisierung mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie zeigte die hohe Reinheit der Verbindung. Die hohe Auflösung der Spektren ließ eine klare Zuordnung der Signale zu. Nun soll im Weiteren auf die Darstellung des ersten Polymerstrangs eingegangen werden.

Das Konzept zur Synthese eines doppelsträngigen Polymers sah nach Abwägungen der möglichen Homopolymerisationsmethoden in Kapitel 1 eine Glaser-Reaktion^{9,10} unter den Bedingungen nach Breslow¹¹ vor. Neben hohen

Umsetzungsgraden leidet die Reaktion unter keinen bekannten Nebenreaktionen. Damit war sichergestellt, dass tatsächlich ausschließlich der gewünschte Polymerstrang aufgebaut wurde.

Die Glaser-Breslow-Reaktion wurde mit einer Mischung aus CuCl und CuCl₂ in Pyridin unter vollständigem Luftausschluss durchgeführt. Als zusätzliches Lösungsmittel diente Dichlormethan, um die Löslichkeit des Polymerstrangs zu gewährleisten und ein hohes Molekulargewicht zu erzielen.

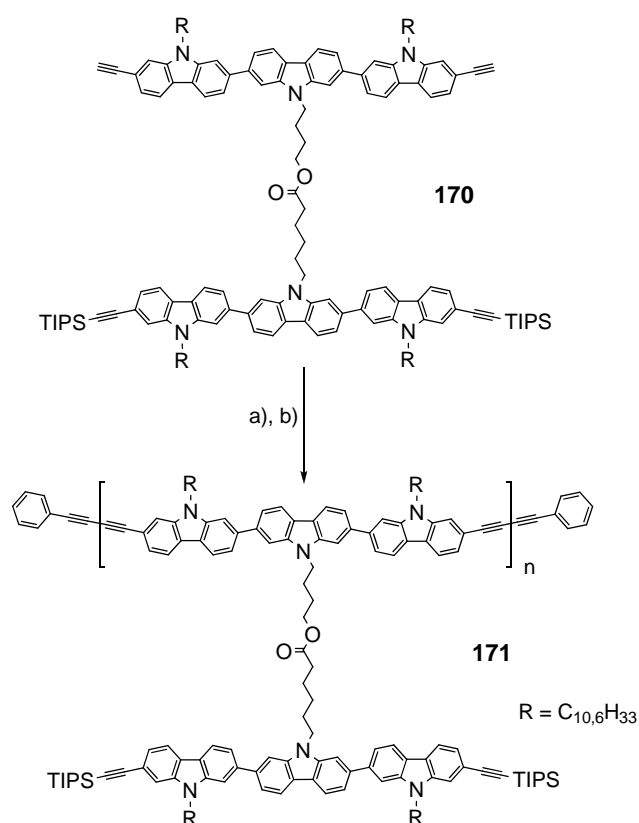


Abbildung 3.27: Darstellung des ersten Polymerstrangs **171**; Reaktionsführung: a) CuCl, CuCl₂, Pyridin, Dichlormethan, RT, 24 h; b) Phenylacetylen, RT, 24 h; 102 mg, 66 %.

Es zeigte sich bei der Polymerisation, dass innerhalb weniger Minuten in einem 1:1-Lösungsmittelgemisch von Pyridin und Dichlormethan bereits das Polymer ausfiel. Durch Zugabe von weiterem Dichlormethan konnte das Polymer wieder in Lösung gebracht werden.

Nach der Zugabe von Phenylacetylen zum Schützen der Endgruppen des Polymers wurde die Reaktionslösung noch einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Polymer wässrig aufgearbeitet. Dies erfolgte unter anderem mit einer ammoniakalischen Lösung zur Entfernung der Kupfer-Salze und

mehrmaligem Umfällen in Methanol. Das Polymer **171** war in vielen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, THF) sehr gut löslich. Hilfreich waren in diesem Zusammenhang die vielen verzweigten Alkylketten an den äußeren Carbazolen des Trimers. Zusätzlich kam noch ein weiterer wichtiger Punkt hinzu. Das noch geschützte Carbazol-Trimer pro Wiederholungseinheit hatte viele Möglichkeiten, sich noch frei zu bewegen und fungierte daher in seiner Gesamtheit als Löslichkeit vermittelnde Gruppe. Neben der GPC-Charakterisierung wurde das Polymer **171** mit der NMR-Spektroskopie untersucht.

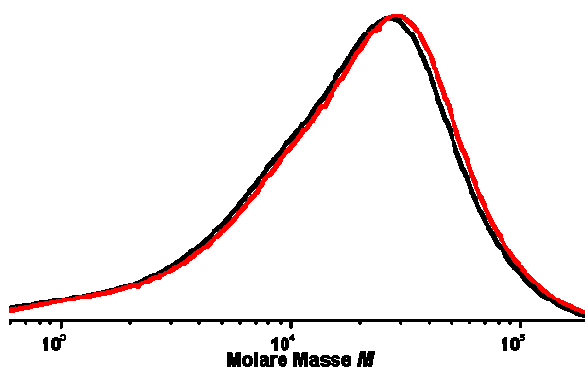


Abbildung 3.28: GPC-Kurven zweier Proben des ersten Polymerstrangs **171**, welche der Polymerisationslösung nach 5 Minuten (schwarz) und 1 Tag (rot) entnommen wurden; (THF, PS-Standard).

In Abbildung 3.32 ist ein Vergleich der erhaltenen GPC-Kurven zweier aus der Reaktionslösung der Polymerisation entnommenen Proben nach 5 Minuten und einem Tag zu sehen. Ein Unterschied zwischen den Kurven ist kaum zu erkennen, was darauf hindeutet, dass die Reaktion sehr schnell zu Ende ist und dass das wieder in Lösung bringen des ausgefallenen Polymers keinen positiven Einfluss auf die Anzahl der Wiederholungseinheiten hat.

Die GPC-Daten der beiden gemessenen Proben sind in Tabelle 3.2 gezeigt.

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n
171 nach 5min	34.700	113.200	3,26	~ 14
171 nach 1 Tag	35.200	113.000	3,21	~ 14

Tabelle 3.2: GPC-Daten der beiden entnommenen Proben des ersten Polymerstrangs **171** (THF, PS-Standard).

Einen Strukturbeweis des Polymers **171** lieferte die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Das Spektrum ist in Abbildung 3.29a) gezeigt. Besonders wichtig war wieder die Region von 2.5 – 4 ppm. Nach dem Schützen der Endgruppen mit Phenylacetylen waren keine freien Ethinyl-Protonen mehr nachweisbar, was zum einen bedeutete, dass alle Endgruppen geschützt und zum anderen auch keine Rückstände des Endcappers mehr vorhanden waren.

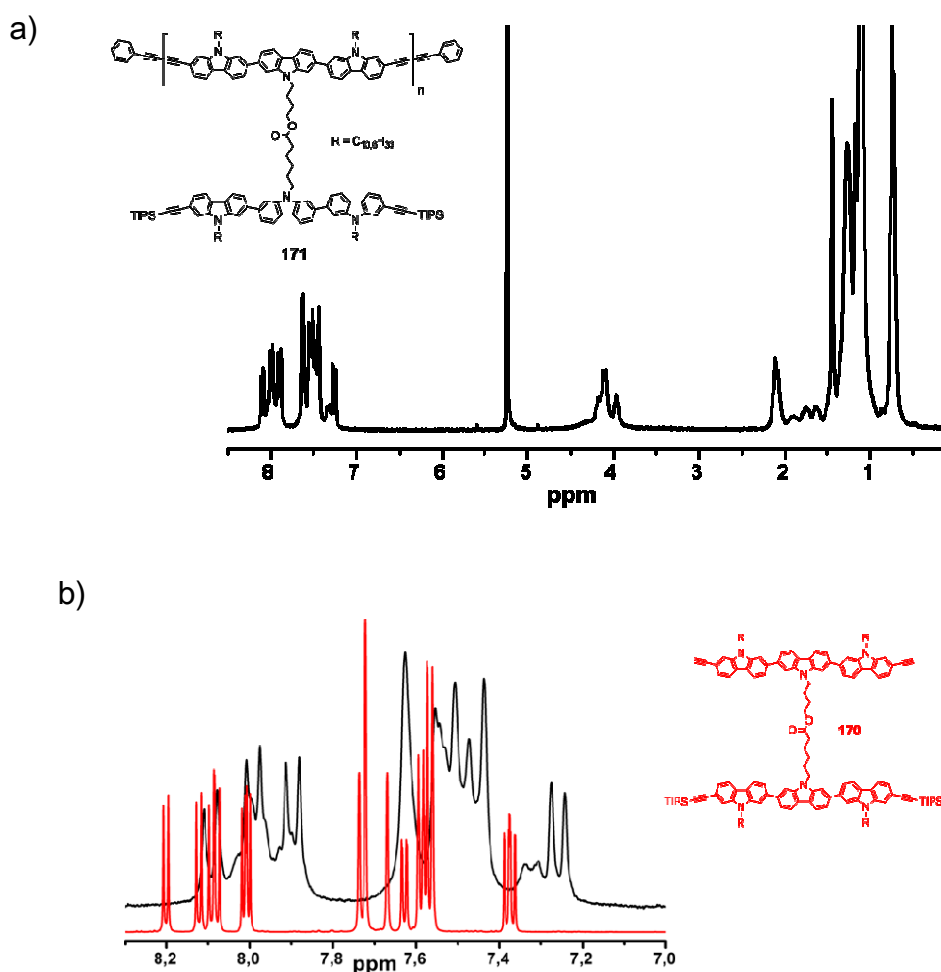


Abbildung 3.29: a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ersten Polymerstrangs **171** in CD_2Cl_2 ; b) Ausschnittsvergrößerung: Vergleich des aromatischen Bereichs von Monomer **170** (rot) und des ersten Polymerstrangs **171** (schwarz).

Der Bereich der aromatischen Protonen veränderte sich gegenüber dem Monomer **170** nur geringfügig, wie es die Ausschnittsvergrößerung der beiden Verbindungen in Abbildung 3.29b) demonstriert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ersten Polymerstrangs **171** sind die aromatischen Signale alle um etwa 0.2 ppm tieffeldverschoben. Die Anzahl und Lage der Multipllett zueinander stimmt mit dem Monomer **170** aber gut überein. Die Polymerisation unter Glaser-Breslow-

Bedingungen führt daher zu keiner größeren Signal-Verschiebung im NMR-Spektrum, was auch daran liegt, dass das zweite, TIPS-geschützte Carbazol-Trimer vollständig unverändert bleibt.

Untersuchungen der optischen Eigenschaften

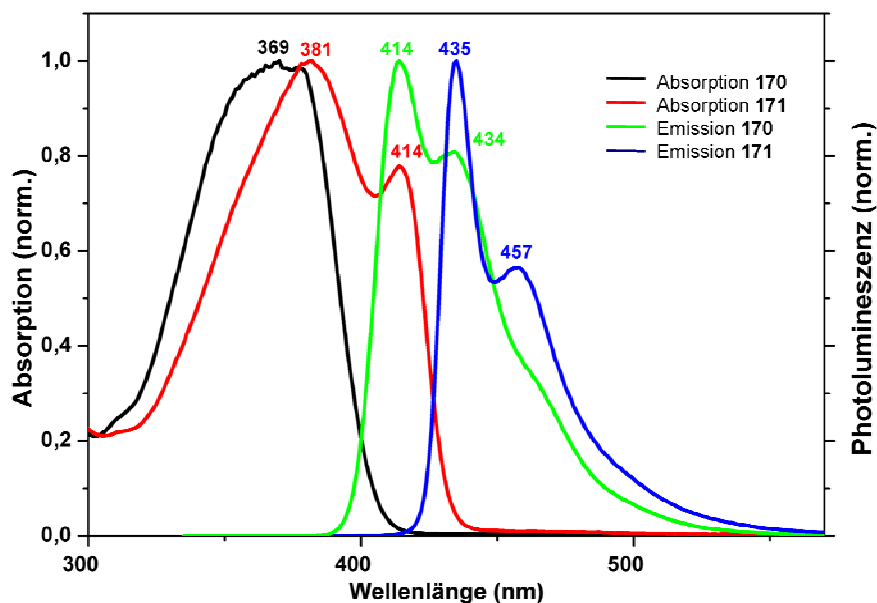


Abbildung 3.30: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von Monomer **170** und dem ersten Polymerstrang **171**, gemessen in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l.

In Abbildung 3.30 sind die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren des Monomers **170** und Polymers **171** in Chloroform ($c = 10^{-6}$ mol/l) gezeigt. Das Monomer **170** wies ein Absorptionsmaximum bei 369 nm auf. Im Polymer **171** war die Konjugation entlang der Kette verlängert. Dies führte zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums um 12 nm auf 381 nm. Zusätzlich erschien ein zweiter Peak bei 414 nm. Da das Polymer neben einer verlängerten Konjugation entlang der Kette auch weiterhin über Carbazol-Trimer-Einheiten verfügte, stammte die Absorption sowohl von der Hauptkette als auch von den Trimeren. Das Fluoreszenzspektrum von **170** zeigte sich im Vergleich zum Absorptionsspektrum deutlich strukturierter. Das Maximum lag bei 414 nm. Darüber hinaus war noch ein Peak bei 434 nm sowie eine Schulter bei 460 nm zu registrieren. Die Emission des Polymers war wie dessen Absorption verglichen mit **170** bathochrom verschoben. Der erste Polymerstrang **171** zeigte ein Maximum bei 435 nm und eine weitere Bande, ähnlich dem Doppelmonomer, rund 20 nm versetzt dazu (457

nm). Wie schon bei der Absorption bestand auch die Emission von **171** aus Anteilen der Carbazol-Trimere und der Hauptkette.

3.2.7 Die polymeranaloge Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe zur Aktivierung des zweiten Monomers

Der erste Polymerstrang wurde nach der Charakterisierung für die zweite Polymerisation vorbereitet. Dafür mussten die TIPS-Schutzgruppen an den terminalen Dreifachbindungen der nicht zur Polymerhauptkette gehörenden Carbazol-Trimere abgespalten werden. Dies gelang mit TBAF (Tetrabutylammoniumfluorid) in THF unter Rühren bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 3.31).

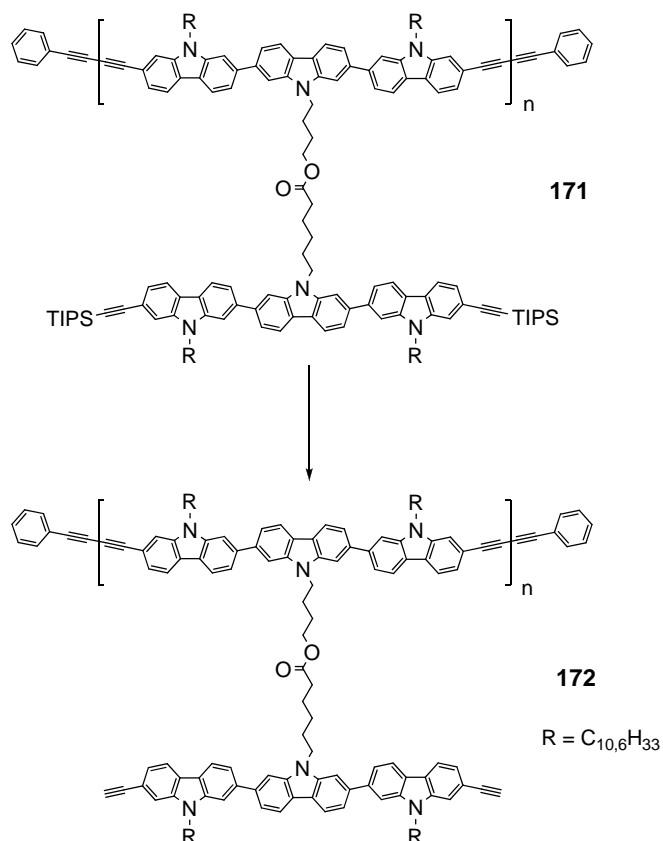


Abbildung 3.31: Polymeranaloge Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe zur Aktivierung des zweiten Monomers Poly[2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol] (**172**), Reaktionsführung: THF, Tetrabutylammoniumfluorid, RT, 10 h, 40 mg, 65 %.

Nach zehn Stunden waren alle Schutzgruppen abgespalten. Den Nachweis dafür lieferte das Protonen-Spektrum. Die Standard-Messung einer Probe von **172** in deuteriertem Dichlormethan ergab, dass die aromatischen Signale nicht im richtigen Verhältnis zu den Ethinyl-Protonen standen. Statt eines Verhältnisses von 36 zu 2 wurde ein Verhältnis von 36 zu 1 – 1,5 beobachtet. Dies wurde durch die deutlich unterschiedlichen Relaxationszeiten der aromatischen Protonen zu denen an der terminalen Dreifachbindung verursacht. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde die Probe von Dr. Manfred Wagner am 500-MHz-NMR-Spektrometer noch einmal vermessen. Das Spektrum ist in Abbildung 3.32 zu sehen.

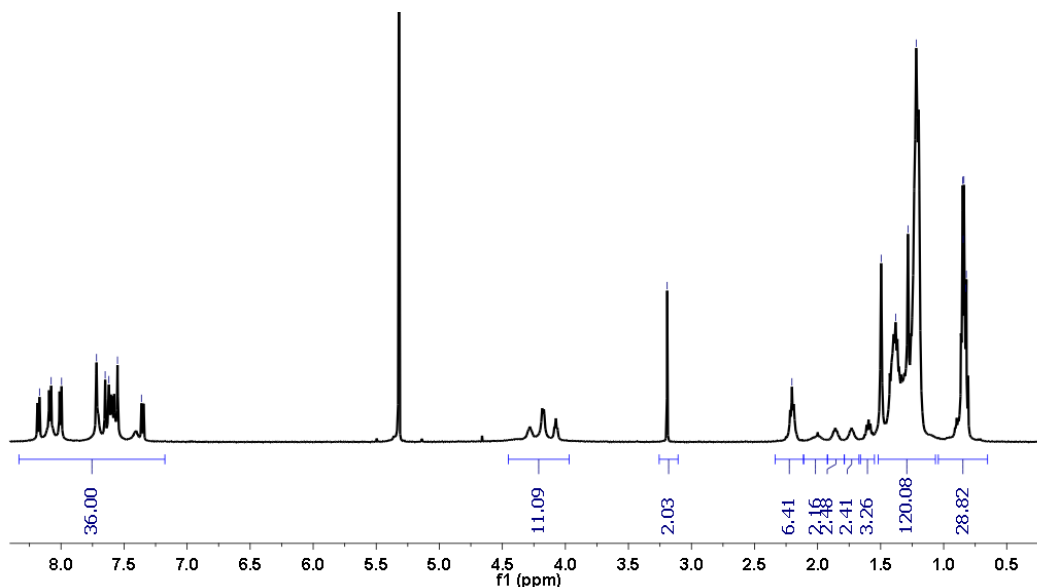


Abbildung 3.32: ^1H -NMR-Spektrum von Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol]-2',7'-diethinyl (**172**) in CD_2Cl_2 unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Relaxationszeiten der Ethinyl-Protonen.

Das Verhältnis der Protonen von 36 zu 2 wurde nun erreicht, so dass hiermit gezeigt werden konnte, dass alle TIPS-Schutzgruppen abgespalten wurden. Es konnte damit zum letzten Schritt der Synthese, der Darstellung des zweiten Polymerstrangs, übergegangen werden.

3.2.8 Die Darstellung des zweiten Polymerstrangs 173

Vor der Synthese des zweiten Polymerstrangs sei noch einmal kurz an die wichtigsten Unterschiede zur ersten Polymerisation erinnert. Bei der Darstellung

des ersten Polymerstrangs war es das Ziel, durch ein Aneinanderkuppeln möglichst vieler Monomere oder Oligomere ein Makromolekül, ein Polymer, zu erhalten. Dies erreicht man grundsätzlich, indem man die Konzentration möglichst hoch, d.h. das Reaktionsvolumen möglichst klein hält. Daher wurde die erste Polymerisation bei einer Anfangskonzentration (vor der Verdünnung) von etwa 10^{-2} mol/l (100 mg/5 ml) durchgeführt. Während im ersten Fall die Kupplungen alle *intermolekular* verliefen, sollten bei der 2. Polymerisation nur *intramolekulare* Bindungsschlüsse erfolgen. Um dies zu realisieren, musste die Konzentration der Reaktionslösung möglichst gering sein. Die Problematik „inter- vs. intramolekularer Reaktion“ stellte sich schon in dieser Arbeit bei der Synthese der Makrozyklen^{12,13} (siehe Kapitel 2).

Aus dieser Erfahrung heraus und der größeren Anzahl an benötigten Kupplungen, verglichen mit den Makrozyklen, wurde die Konzentration mit $c = 10^{-6}$ mol/l gewählt.

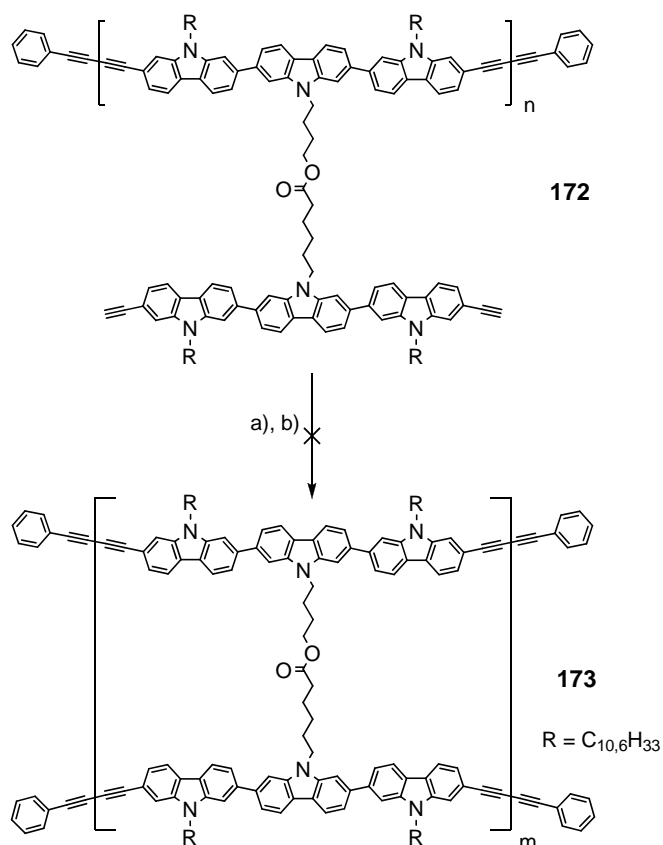


Abbildung 3.33: 2. Polymerisation nach Glaser-Breslow-Bedingungen von Poly[2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)carbazol] (**172**); Reaktionsführung: a) CuCl, CuCl₂, Pyridin, Dichlormethan, RT, 48 h; b) Phenylacetylen, RT, 24 h.

In Abbildung 3.33 ist der letzte Schritt zum zweisträngigen Polymer schematisch gezeigt. Die Reaktion wurde wieder unter Schutzgas durchgeführt, um unkontrollierte oxidative Kupplungen, bedingt durch den Luftsauerstoff zu vermeiden. Dem entsprechend wurde auch das Lösungsmittelgemisch vorher über zwei Stunden mit einem Argon-Strom durchspült. Der Anteil an Dichlormethan musste bei der zweiten Polymerisation erhöht werden, da der erste Polymerstrang in Pyridin komplett unlöslich war. Mit einem Mischungsverhältnis von 1/30 Pyridin/Dichlormethan konnte das Polymer **172** dennoch vollständig in Lösung gebracht werden. Nach der Zugabe der Kupfersalze CuCl und CuCl₂ wurde die Reaktionslösung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu Beginn zeigte sich eine Trübung, die nach und nach stärker wurde und letztlich zu einem Niederschlag führte. Am Ende der Reaktionsdauer wurden wenige Tropfen Phenylacetylen hinzugegeben, um freie Reaktionsstellen am Polymer zu blockieren. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit ammoniakalischer Lösung von den Kupferresten befreit, und nach der Trocknung über MgSO₄ wurde das organische Lösungsmittel vollständig unter Vakuum entfernt. Im Kolben befand sich kein verwertbarer Rückstand, das hieß, dass der Niederschlag quantitativ erfolgte. Der Niederschlag konnte in keinem organischen Lösungsmittel wie THF, Chlorbenzol oder 1,2,4-Trichlorbenzol, selbst bei höheren Temperaturen, wieder in Lösung gebracht werden. Mit einer ammoniakalischen Lösung wurden daher nur Kupferspuren entfernt und der Rückstand getrocknet.

Die Überprüfung durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie mit verschiedenen Feststoff-Matrices (TCNQ, Luftmann, Dithranol) ergab keine auswertbaren Spektren.

Der Rückstand wurde daher mit IR-Spektroskopie untersucht. Als Vergleichssubstanz diente dabei die Ausgangsverbindung **172**. In Abbildung 3.34 sind die beiden erhaltenen Spektren zu sehen.

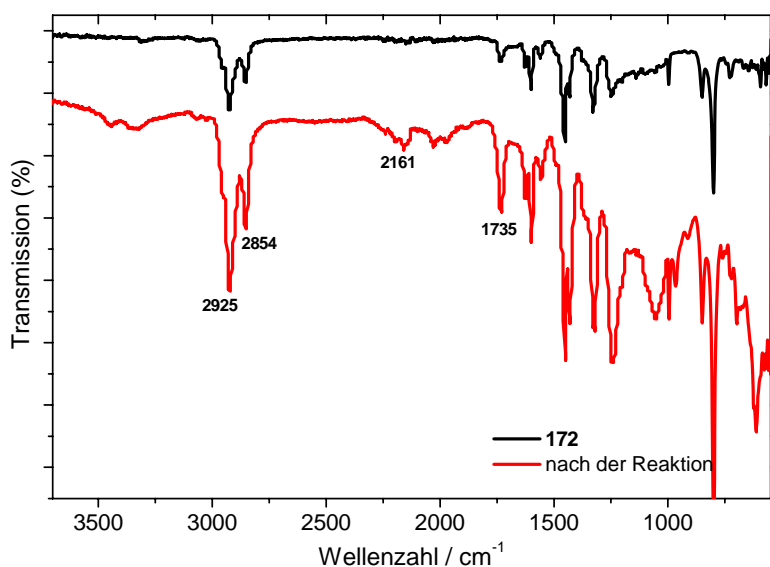


Abbildung 3.34: IR-Spektren des ersten Polymerstrangs mit freien Ethinyl-Gruppen **172** (schwarz) und des unlöslichen Niederschlags aus der zweiten Polymerisation (rot).

In den Spektren war kaum eine Veränderung zwischen der Vorstufe **172** und dem vermeintlichen Doppelstrang-Polymer zu erkennen. Das Spektrum von **172** zeigte im Bereich von 2300 – 2100 cm⁻¹ keinerlei Schwingungen der Dreifachbindung. Dagegen war im unlöslichen Niederschlag bei 2161 cm⁻¹ zumindest eine sehr schwache Bande zu erkennen. Die Carbonylschwingung bei 1735 cm⁻¹ in beiden Verbindungen zeigte die intakte Esterbindung an. Im Fingerprint-Bereich des Spektrums (< 1500 cm⁻¹) wiesen schwache, breite Banden bei 1120 – 1000 cm⁻¹ auf leichte Veränderungen in der Struktur hin, wobei nicht darauf zu schließen war, ob es sich um die Zielstruktur des zweisträngigen Polymers handelte.

Die Unlöslichkeit des erhaltenen Materials konnte vorrangig zwei Ursachen haben. Zum einen konnte die Reaktion zur anvisierten Verbindung wie geplant verlaufen sein und das entstandene Produkt büßte durch den hohen Verlust an Entropie infolge der Versteifung in der Polymerkette jegliche Löslichkeit ein. Zum anderen könnten die Kupplungen nicht nur intra-, sondern auch intermolekular erfolgt sein. Das hätte eine Vernetzung der Polymerstränge untereinander bedeutet, was auf jeden Fall zur Unlöslichkeit führen würde.

Durch die niedrige Konzentration von 10⁻⁶ mol/l sollte gewährleistet werden, dass nur intramolekulare Reaktionen auftreten. Dies hatte bei den Makrozyklen

nachweislich funktioniert. Auch die Löslichkeit hatte sich dort nach dem Ringschluss nicht dramatisch verringert. So wurde während der Reaktion keine Niederschlagsbildung beobachtet. Der dort ebenfalls auftretende Entropieverlust durch die Einschränkung der Freiheitsgrade im Makromolekül führte nicht zu einer Unlöslichkeit.

Im Vergleich zu den Makrozyklen existierten pro Polymerstrang **172** allerdings wesentlich mehr reaktive Gruppen, das heißt, dass der Entropieverlust noch deutlich größer war. Das Polymer wies bei durchschnittlich 14 Wiederholungseinheiten 28 statt 8 Dreifachbindungen auf. Hinzu kam, dass die räumliche Ausdehnung eines Polymers mit 14 aneinander gebundenen Carbazol-Trimeren nicht vergleichbar ist mit der von 4 Trimeren um ein Porphyrin-Templat.

Der Entropieverlust sprach allerdings nur eingeschränkt für den Erhalt der Zielstruktur, denn die Wahrscheinlichkeit für eine intermolekulare Nebenreaktion nahm mit der Anzahl an reaktiven Gruppen ebenfalls stark zu. Um weiter ausschließen zu können, dass intermolekulare Reaktionen erfolgten, wurde die Konzentration noch einmal um den Faktor 100 auf 10^{-8} mol/l gesenkt. Diese extrem hohe Verdünnung sollte intermolekulare Reaktion unmöglich machen. Sie war jedoch hinsichtlich des Einflusses von Verunreinigungen jeglicher Art in Lösungsmitteln oder Reaktanden kritisch zu betrachten.

Die Verringerung der Konzentration konnte unter der ansonsten beibehaltenen Reaktionsführung allerdings keine Veränderung hervorrufen. Auch hier bildete sich im Verlauf der Reaktion eine sehr schwache Trübung, die aufgrund der höheren Verdünnung weniger ausgeprägt war. Die Aufarbeitung erfolgte in Analogie zur ersten Umsetzung. Dabei konnte kein lösliches Material isoliert werden. Das IR-Spektrum der erhaltenen Verbindung glich dabei dem vorangegangenen Ansatz mit einer 100-fach höheren Konzentration.

Es ließ sich aus den Untersuchungen nicht abschließend klären, ob das Doppelstrang-Polymer gebildet wurde oder ob die Unlöslichkeit des erhaltenen Materials von einer intermolekularen Vernetzung hervorgerufen wurde.

3.2.9 Die Überprüfung der Möglichkeit polymeranaloger Reaktionen an den freien Ethinyl-Gruppen von Poly[2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol] (172)

Die geplante Synthese des zweisträngigen Polymers **173** hatte gezeigt, dass sich die Zielstruktur nicht über die gängigen Charakterisierungsmethoden nachweisen ließ. Daher musste ein Schritt in der Syntheseroute zurückgegangen werden, um zunächst zu überprüfen, ob an dem ersten Polymerstrang **172** generell polymeranaloge Reaktionen möglich waren. In Abbildung 3.35 ist schematisch gezeigt, wie eine solche Struktur aussehen würde. Hantelförmige Grundkörper wären in regelmäßigen Abständen an ein Polymer gebunden. Bereits das TIPS-geschützte Polymer **171** entsprach im Grunde genommen diesem Motiv. Durch eine polymeranaloge Reaktion könnten noch zusätzliche funktionelle Gruppen (lila) eingeführt werden könnten. Die Darstellung des ersten Polymerstrangs mit freien Ethinyl-Gruppen **172** durch Behandlung von **171** mit TBAF hatte bereits gezeigt, dass sich grundsätzlich polymeranaloge Modifizierungen an dem System erfolgreich durchführen lassen.

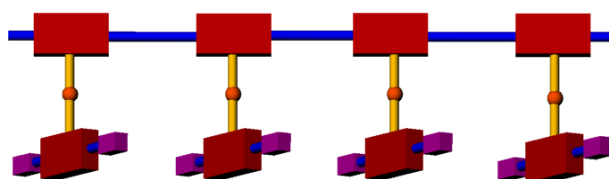


Abbildung 3.35: Ausschnitt aus einem Polymerstrang mit hantelförmigen Ankergruppen.

Unter hoher Verdünnung bezogen auf das Polymer ($c = 10^{-6}$ mol/l) wurde eine Sonogashira-Reaktion mit einem großen Überschuss (500-fach) an *p*-Iodanisol durchgeführt. Die Protonen der Methoxy-Gruppe des Anisols würden im ^1H -NMR-Spektrum (3.5 – 4.0 ppm) von keinen anderen Signalen des Polymers überlagert und könnten daher leicht zugeordnet werden. Sie ließen sich auch leicht mit den anderen Protonen-Gruppen ins Verhältnis setzen. Damit könnten sich Aussagen über die Vollständigkeit der Reaktion machen lassen.

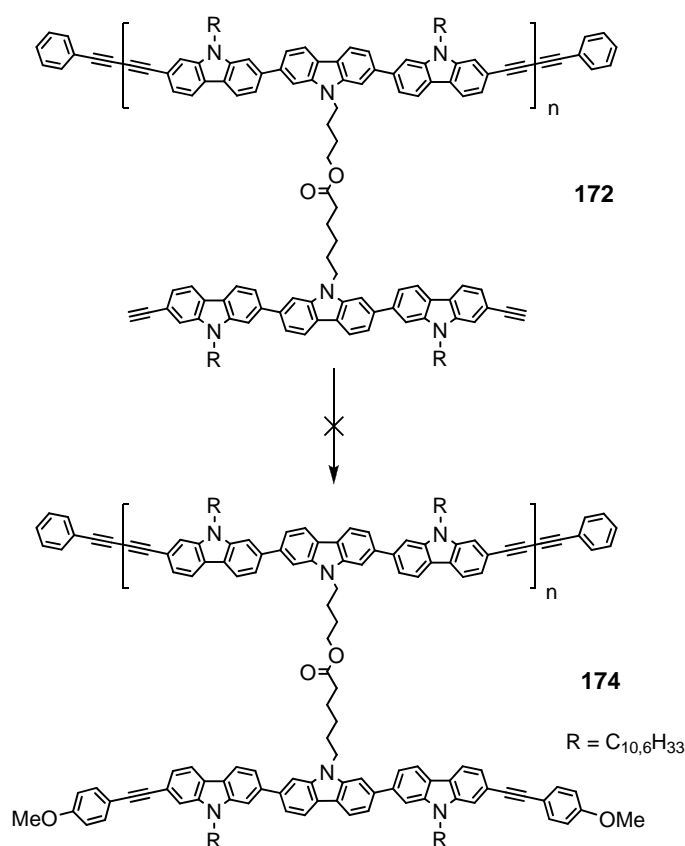


Abbildung 3.36 Polymeranaloge Sonogashira-Reaktion an Poly[2,7-Bis[2'-ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)carbazol] (**172**); Reaktionsführung: *p*-Iodanisol, THF, Triethylamin, Pd(PPh₃)₄, CuI, RT, 24 h.

Die Durchführung der Reaktion erfolgte in THF mit Triethylamin als Base bei Raumtemperatur und hoher Verdünnung. Das Katalysatorsystem bestand aus CuI und Pd(PPh₃)₄. Es stellte sich, wie schon bei der Darstellung von **173** eine Trübung ein. Bei dem Entfernen eines Teils des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergab sich daraus ein unlöslicher Niederschlag.

Das IR-Spektrum des erhaltenen Niederschlags ist in Abbildung 3.41 zu sehen. Als Vergleichssubstanz diente die Ausgangsverbindung **172** sowie *p*-Iodanisol. Es ist zu erkennen, dass sich das Spektrum des erwarteten Sonogashira-Produkts (rot) nicht wesentlich im Vergleich zum Ausgangsspektrum (schwarz) verändert hatte. Die charakteristische Bande der Methoxy-Gruppe des Anisols bei 2838 cm⁻¹ war aufgrund der Nähe zu der breiten Bande der Alkylketten nicht eindeutig nachzuweisen. Ursprünglich war die Wahl auf diese funktionelle Einheit gefallen, da sie besonders gut im NMR-Spektrum für eine lösliche Verbindung

nachzuweisen gewesen wäre. Da die Bande aber durchaus auch überlagert worden sein konnte, wurde der Bereich von $2300 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ betrachtet, der unter anderem charakteristisch für Dreifachbindungen ist. Dort waren sowohl vor als auch nach der Reaktion überraschenderweise keine Banden zu sehen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ausgangsverbindung **172** waren die Protonen an den entschützten Ethinyl-Gruppen zweifelsfrei nachgewiesen worden. In Kombination mit den Dreifachbindungen im Polymerrückgrat hätte man eigentlich Banden erwarten können. Unter Umständen war jedoch ihre Intensität so gering, dass sie nicht zu detektieren waren.

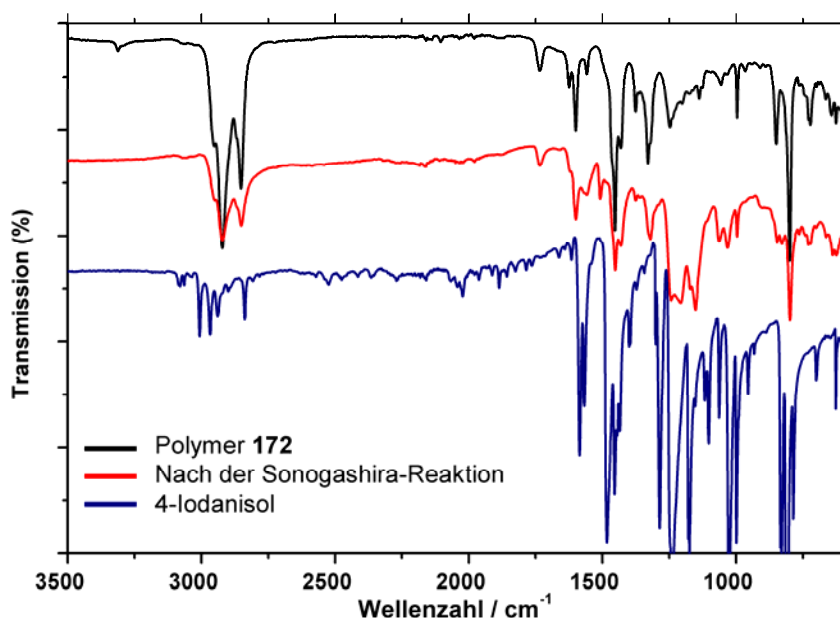


Abbildung 3.37 IR-Spektren von Poly[2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol] (**172**) (schwarz), nach der durchgeführten polymeranalogen Sonogashira-Reaktion (rot) sowie von *p*-Iodanisol (blau).

Die Carbonylschwingung bei 1735 cm^{-1} war in beiden Verbindungen vorzufinden, was auf eine intakte Esterbindung zwischen den Carbazol-Trimeren pro Wiederholungseinheit hindeutete. Die größten Veränderungen im Spektrum des Rückstands erfolgten im Bereich von rund $1250 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. Zog man das Spektrum von *p*-Iodanisol heran, so konnten sich die verstärkten Banden dort über eine erfolgte Sonogashira-Reaktion erklären lassen. Dies hätte aber prinzipiell zu einer verbesserten Löslichkeit ähnlich dem TIPS-geschützten Polymerstrang **171** führen müssen. Da die erhaltene Verbindung jedoch keine Löslichkeit aufwies, mussten trotz des hohen Überschusses an *p*-Iodanisol und der Wahrung einer

hohen Verdünnung (10^{-6} M) bezogen auf **172** auch intermolekulare Kupplungen zwischen einzelnen Polymersträngen aufgetreten sein, die zu einer Vernetzung führten und die Unlöslichkeit begründeten. Das Wiegen des unlöslichen Produktes ergab nahezu das Gewicht des eingesetzten Polymers **172**, was insofern aber schwierig zu bewerten ist, da aufgrund der Verdünnung nur mit kleinsten Mengen (10-20 mg) gearbeitet wurde und geringste Mengenverluste in der Aufarbeitung bereits einen enormen Einfluss auf das Ergebnis haben können. Ob sich solche Nebenreaktionen ganz und gar verhindern lassen, ist schwierig vorauszusehen. Dass jedoch die Reaktionen selbst bei sehr geringen Konzentrationen zu keinen Zielstrukturen führten zeigt, wie schwierig die Darstellung einer zweidimensionalen Verbindung dieser Art ist. Als großer Nachteil bei den bisher dokumentierten Versuchen erwies sich die nur eingeschränkte Möglichkeit der Charakterisierung, da die Löslichkeit der finalen Verbindung zu gering bzw. genauer gesagt überhaupt nicht gegeben war. Um die Entropie und damit auch die Löslichkeit im gesamten System zu erhöhen, wurde nach einem alternativen Weg gesucht. Die Überlegungen gingen dahin, durch den Einbau eines zweiten Bausteins in die Hauptkette der Polymere, das heißt die Darstellung eines alternierenden Copolymers, mehr Löslichkeit zu gewinnen, um die Charakterisierung letztlich zu erleichtern. Um das System nicht zu sehr zu verändern, wurde nach einem Baustein gesucht, der sich effizient mit terminalen Dreifachbindungen kuppeln lässt. Neben den klassischen Sonogashira-Reaktionen stand als Variante der Einbau eines Metallkomplexes in das Rückgrat zur Wahl. Da die polymeranaloge Reaktion mit *p*-Iodanisol vor vorigen Fall gescheitert war, fiel die Entscheidung auf die metallorganische Komplex-Version. Als Metallkomplex und kleiner Baustein wurde *trans*-PtCl₂(PEt₃)₂ gewählt, welcher bereits sehr effizient mit terminalen Dreifachbindungen gekuppelt wurde.^{14,15} Dies würde insbesondere für den zweiten Strang wichtig werden, um keine Defekte in der Kette zu erzeugen. Mit dem Wechsel der Polymerisationsmethode würde sich eventuell auch klären lassen, ob die Vernetzungen, wie sie augenscheinlich bislang eingetreten waren, unterdrückt oder sogar vollständig verhindert werden könnten. Um eine gute Vergleichsmöglichkeit zwischen den beiden Varianten zu haben, sollten möglichst viele Randbedingungen vom ersten Ansatz auf die Integration des Platin-Monomers übertragen werden. Während die Synthese des

ersten Stranges keine Probleme ergeben sollte, würde die zweite Polymerisation nach der erfolgreichen Abspaltung der TIPS-Gruppen wieder unter hochverdünnten Bedingungen erfolgen.

3.3 Die Darstellung eines zweisträngigen-Polymers mit Bis(triethylphosphin)-Platin-Komplex in der Hauptkette

3.3.1 Die Synthese von Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl-*alt-trans*-bis(triethylphosphin)platin] (176)

Für eine Co-Polymerisation von zwei unterschiedlichen Monomeren, mit dem Ziel eines hohen Molekulargewichts, ist es nach der Carothers-Gleichung entscheidend, dass die Monomere hoch rein und äquimolar zugegeben werden. Die Reinheit von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) war bereits im vorangegangenen Abschnitt gezeigt worden. Zur Überprüfung von *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] **175** wurde daher vor der Reaktion ein ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.38 zu sehen.

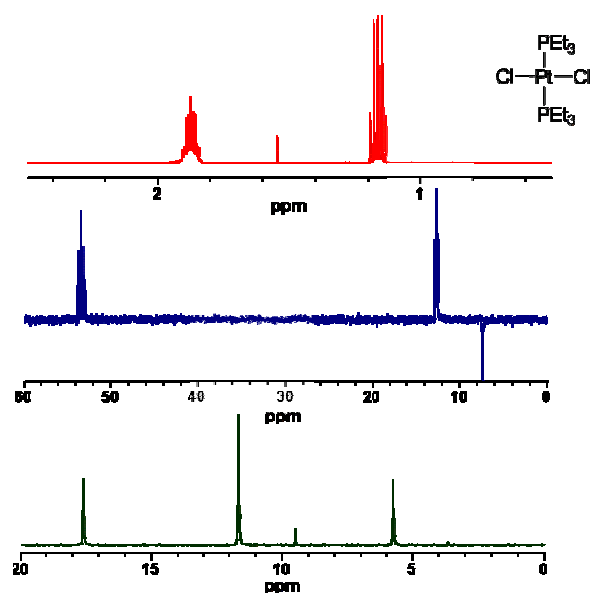


Abbildung 3.38: a) ^1H -, b) ^{13}C - und c) ^{31}P -NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (**175**) in CD_2Cl_2 .

Die ersten beiden NMR-Spektren zeigten nur die erwarteten Signale. Im Protonenspektrum sieht man zwei Multipletts, eines für die CH_2 -Protonen im Bereich von 1.83 – 1.92 ppm und das andere für die CH_3 -Gruppen 1.12 – 1.21 ppm, im Verhältnis 2:3. Die zusätzliche Aufspaltung der Signale erfolgte durch den Phosphor. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte die zwei unterschiedlichen Gruppen von Kohlenstoffatomen in der Verbindung. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sah man neben dem Phosphor-Signal bei 11.66 ppm und dessen 1J -Kupplungen zum Platin ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2361 \text{ Hz}$) noch einen weiteren Peak bei 9.49 ppm. Diese Verunreinigung konnte durch Aufreinigung (Umkristallisation) des Monomers nicht entfernt werden. Da jedoch das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ansonsten keine weiteren Verunreinigungen der Verbindung aufwiesen, wurde die Polymerisation mit diesem Monomer durchgeführt.

Die Synthese des ersten Polymerstrangs mit Platin in der Hauptkette erfolgte bei 40 °C in Diisopropylamin und Dichlormethan unter Zugabe katalytischer Mengen (0,01 mol%) von CuI .

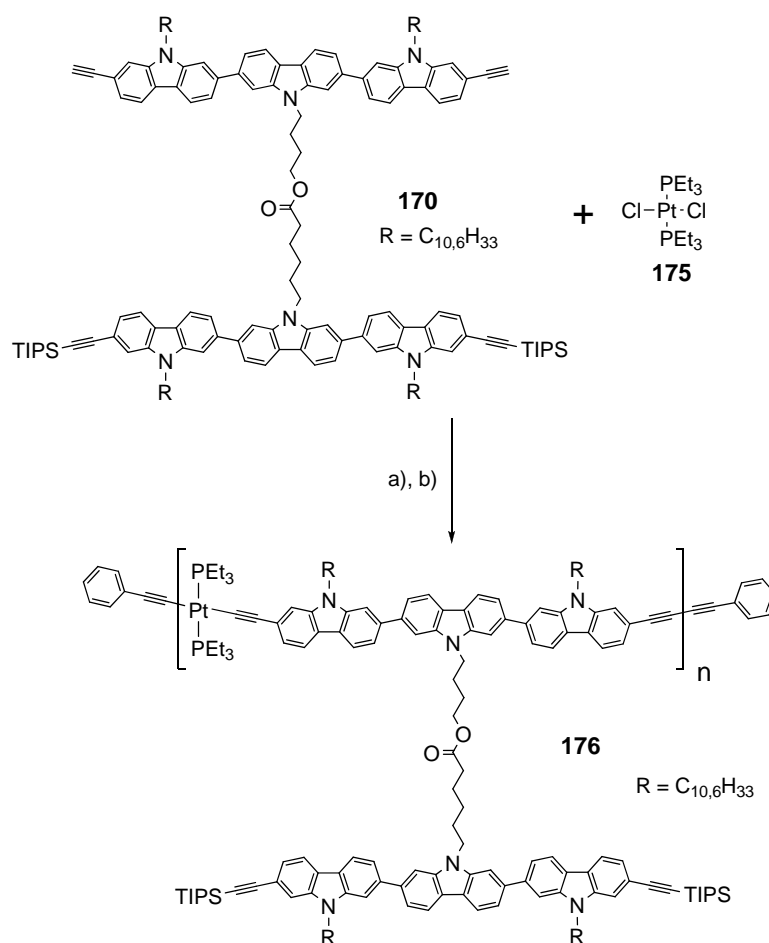


Abbildung 3.39: Die Synthese von Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl-*alt-trans*-bis(triethylphosphin)platin] (**176**) mit Bis(triethylphosphin)-Platin-Komplex in der Hauptkette; Reaktionsführung: a) Diisopropylamin, Dichlormethan, CuI, 40 °C, 6 h; b) Phenylacetylen, 40 °C, 6 h.

Dabei wurden die beiden Monomere 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) und *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] **175** äquimolar vorgelegt. Nach 6 Stunden wurde Phenylacetylen hinzugegeben, um die Endstellen des Polymers zu schützen. Anschließend wurde die Reaktionslösung in Methanol eingetropft, wodurch das Polymer **176** ausfiel. Das Polymer wurde noch zweimal in THF gelöst und erneut in Methanol gefällt. Anschließend erfolgte die Trocknung unter Vakuum und die Charakterisierung der neuen Verbindung.

3.3.2 Die Charakterisierung von Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl-*alt-trans*-bis(triethylphosphin)platin]

Die Charakterisierung von **176** erfolgte zunächst über NMR-Spektroskopie. Mit dieser Methode ließ sich gut nachweisen, ob tatsächlich die gewünschte Verbindung entstanden war. Als erstes ist das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 3.40 dargestellt.

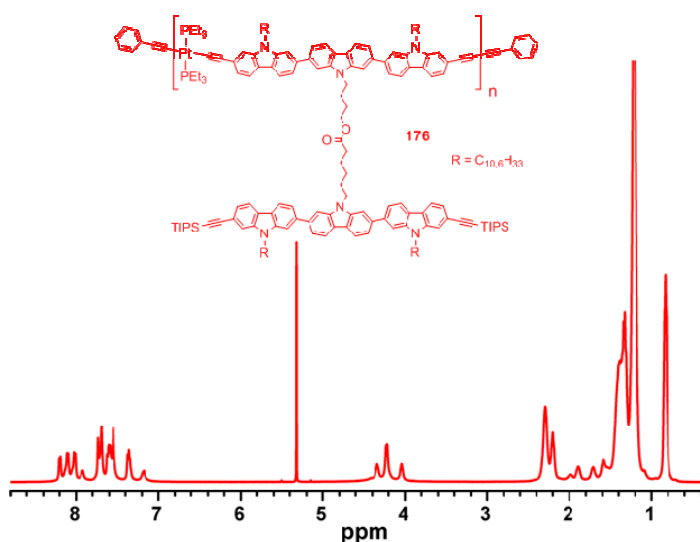


Abbildung 3.40: ^1H -NMR-Spektrum Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl-*alt-trans*-bis(triethylphosphin)platin] (**176**) mit Bis(triethylphosphin)-Platin-Komplex in CD_2Cl_2 bei 298 K.

Es gab drei wichtige Signalgruppen, deren Intensitäten zueinander ins Verhältnis gesetzt werden konnten und direkt Aufschluss darüber gaben, ob der Platin-Komplex in das Polymerrückgrat eingebaut worden war. Dies war besonders wichtig, da unter den verwendeten Reaktionsbedingungen auch Glaser-Kupplungen auftreten konnten.

Es zeigte sich, dass die aromatischen Protonen zu den Protonen im Bereich von 4 – 4.5 ppm (CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft zu N oder O) und denen bei 2 – 2.5 ppm (CH_2 -Gruppen am Phosphor + 6 Protonen von Alkylketten) in etwa im Verhältnis von 36:12:18 standen. Damit konnte bewiesen werden, dass das Platin-

Monomer alternierend in die Polymerkette eingebaut worden war. Ein weiteres Argument für die Struktur lieferte das ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektrum.

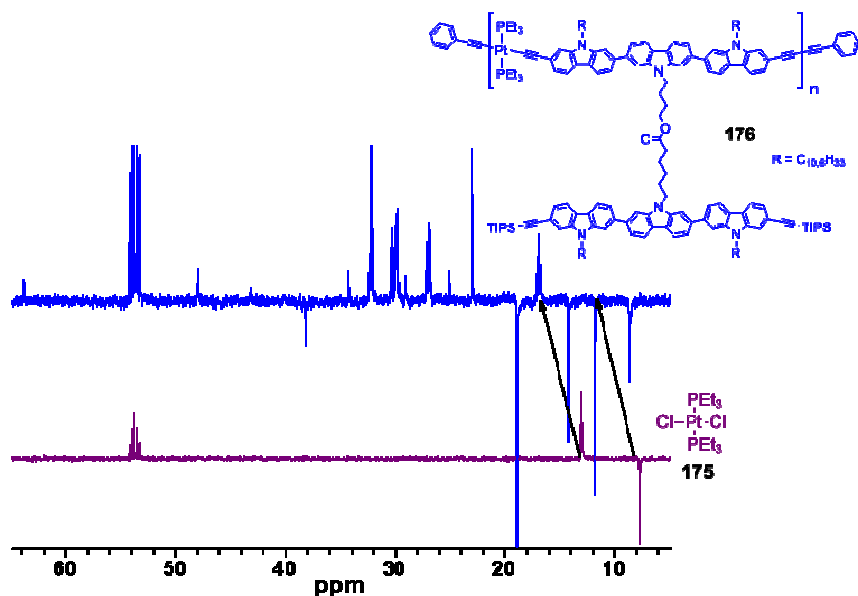


Abbildung 3.41: ^{13}C -NMR-Spektrum des ersten Polymerstrangs **176** mit Bis(triethylphosphin)-Platin-Komplex (blau) und *trans*-Dichlorbis(triethylphosphin)Platin(II) (**175**) (violett) in CD_2Cl_2 bei 298 K.

Die ^{13}C -NMR-Signale der Methylen- und Methylgruppen am Phosphorliganden des Platins fanden sich im Polymer **176** um rund 4 ppm verschoben wieder. Von dem Monomer **175** selbst war nichts mehr vorhanden. Dies zeigte auch das ^{31}P -NMR-Spektrum. Als externe Referenz wurde wie schon bei den vorangegangenen Messungen für den Platin-Komplex alleine Triphenylphosphin in deuteriertem Dichlormethan verwendet. Die Signale waren auch hier verglichen zum Monomer im Polymer leicht verschoben (jeweils um ~ 0.8 ppm). Das Singulett für den Phosphor wurde bei 10.95 ppm detektiert. Die Kopplungskonstante vom Phosphor zum Platin war um etwa 150 Hz kleiner als beim Monomer und betrug $^1J_{\text{P-Pt}} = 2215$ Hz. Der Wert lag damit in der Nähe von Kopplungskonstanten, die für alternierende, nur aus einem Carbazol-Baustein bestehende, Polymere mit Platin berichtet wurden.¹⁶⁻¹⁸ Die Verunreinigung, die man im Monomer beobachten konnte, war auch im Polymer wieder zu finden und ließ sich nicht durch die Aufreinigung des Polymers entfernen. Dies war nicht überraschend, da die Aufreinigung niedermolekularer Substanzen in der Regel einfacher erfolgen kann als die von Makromolekülen.

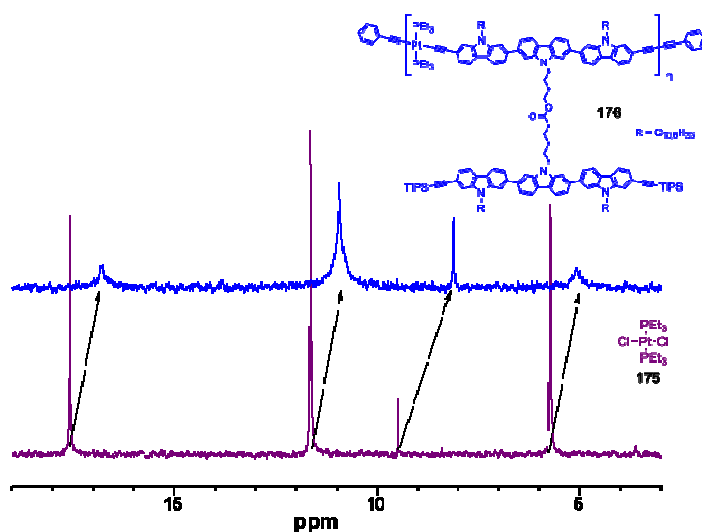


Abbildung 3.42: ^{31}P -NMR-Spektrum des ersten Polymerstrangs **176** mit Bis(triethylphosphin)-Platin-Komplex (blau) und *trans*-Dichlorbis(triethylphosphin)Platin(II) (**175**) in CD_2Cl_2 bei 298 K; externe Referenz: Triphenylphosphin.

Die Bestimmung der Molmassenverteilung von **176** erfolgte durch GPC-Analyse mit THF als Eluent. Als Referenzmaterial diente Polystyrol (PS). Die Messung erfolgte in THF als Lösungsmittel. Dabei wurden folgende Polymer-Charakteristika festgestellt: $M_n = 42.000$, $M_w = 87.000$, $D = 2,08$, $P_n = 14$.

Untersuchungen der optischen Eigenschaften

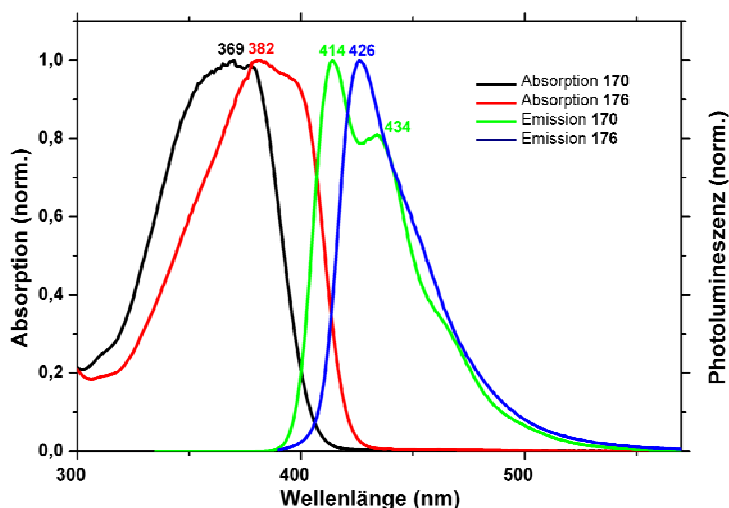


Abbildung 3.43: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldeeryl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazolyl)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldeeryl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)hexanoat (**170**) und dem ersten Polymerstrang **176** mit Bis(triethylphosphin)-Platin-Komplex gemessen in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l.

In Abbildung 3.43 sind die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren des Monomers **170** und Polymers **176** in Chloroform bei einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l gezeigt. Das Absorptionsspektrum von Polymer **176** mit einem Maximum bei 382 nm entsprach einem π - π^* -Übergang im Polymerrückgrat. Gegenüber dem Monomer stellt das Absorptionsmaximum eine Rotverschiebung um 13 nm dar. Diese Beobachtung wird bestätigt durch Arbeiten von anderen Gruppen zu Oligomeren und Polymeren mit Platindiethinyl-Strukturen. Die Integration des Bis(triphenylphosphin)Platin-Bausteins ermöglichte folglich durch die Mischung der Grenzorbitale des Metalls und der Liganden die Verlängerung der Konjugation in der Polymerhauptkette.¹⁸ Vergleichbare Systeme von Carbazol-Trimeren mit Platin-Komplexen wie **176** sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

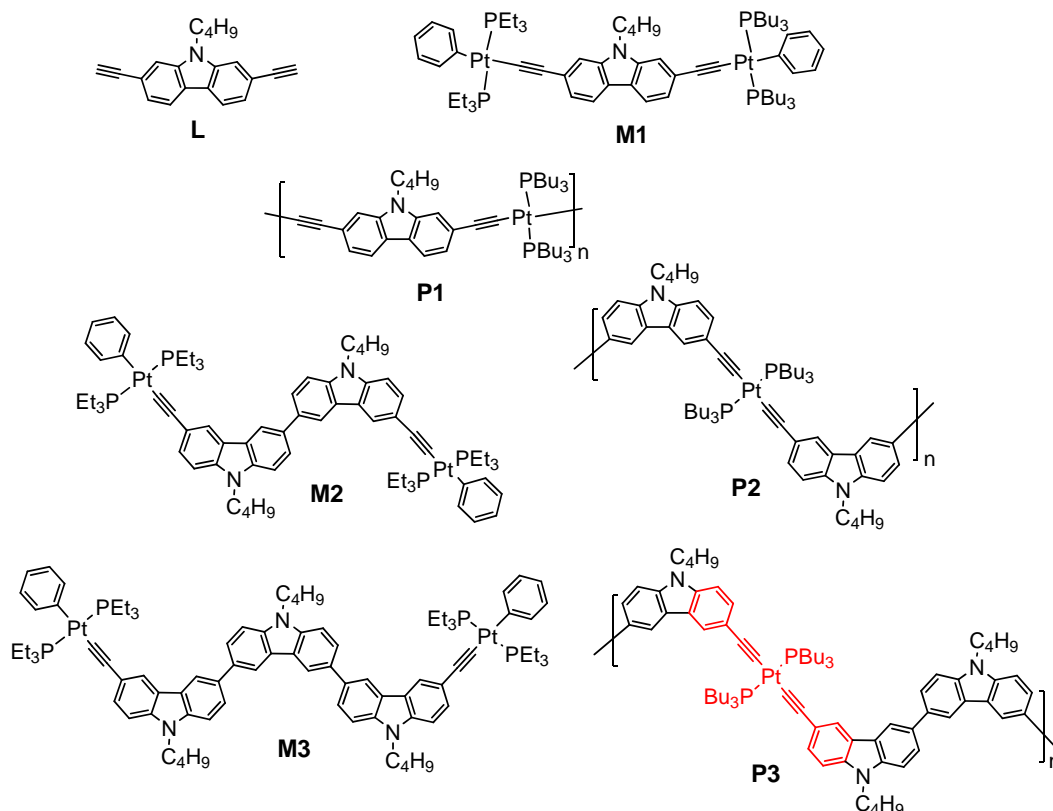


Abbildung 3.44: Arbeiten zu carbazolreichen Polymeren mit Platin-Komplex im Rückgrat: alle Verbindungen wurden von Wong et al. beschrieben,¹⁶⁻¹⁸ wobei **L** bzw. **M1** und **P1** mit anderen Alkylketten zuerst von Leclerc et al.¹⁹ bzw. Köhler et al.²⁰ dargestellt werden konnten.

Die „längste“ über 2,7-Positionen verknüpfte Carbazol-Untereinheit in einem Polymer mit Platin-Komplex besteht aus gerade einmal einem Baustein und

wurde von Wang et al. (siehe Abbildung 3.44; **P1**) dargestellt.¹⁸ Das Absorptionsmaximum lag trotz des auf zwei Phenyleneinheiten verkürzten aromatischen Abschnitts bei 390 nm (Lösungsmittel 2-MethylTHF) und damit um 8 nm bathochromer als **176** (CHCl₃).¹⁸ Daraus lässt sich konstatieren, dass das Absorptionsmaximum nicht von der Länge des reinen Carbazol-Bausteins abhängt, sondern der Platin-Komplex im Rückgrat über die Konjugation einen entscheidenden Beitrag liefert. Bestätigt wird dies auch von Arbeiten zu Platin enthaltenden, 3,6-verknüpften Carbazol-Dimeren und -Trimeren sowie deren Polymeren (siehe Abbildung 3.44; **M2/P2** und **M3/P3**). Aufgrund der einfacheren synthetischen Zugänglichkeit gegenüber 2,7-verbrückten Carbazolen sind solche Strukturen von Wong et al. bereits veröffentlicht worden.^{16,17} Dabei zeigten die Polymere **P2** und **P3** mit zwei respektive drei direkt aneinander gebundenen Carbazolen Absorptionsmaxima von 324 bzw. 320 nm. An dieser Stelle wurde wieder deutlich, wie ungünstig die *meta*-Verknüpfung hinsichtlich einer ausgedehnten Konjugation in Oligomeren und Polymeren ist. Die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um rund 70 nm verglichen mit Polymer **176** war bedingt durch das begrenzte Chromophor (rot hervorgehoben) von Verbindung **P3** in Abbildung 3.44, bestätigt durch identische Bandenlagen in den vergleichbaren Oligomeren.¹⁶

Die Art der Phenylenverknüpfung (3,6 vs. 2,7) in den Platinverbindungen hat auch einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Photolumineszenz. Das Emissionsspektrum von **176** zeigte ein Maximum bei 426 nm mit einer langsam auslaufenden Bande. Aufgrund der geringen Verschiebung von 44 nm zwischen dem Absorptions- und Emissionsmaximums konnte es sich bei der detektierten Strahlung nur um Fluoreszenz handeln. Ähnlich geringe Verschiebungen wurden für **P1** (38 nm; $\lambda_{em} = 428$ nm) registriert. Polymer **P3** zeigte dagegen ein größeren Stokes-Shift von rund 80 nm ($\lambda_{em} = 400$ nm). Die für **P1** und **P3** gemessenen Emissionen wurden einem strahlenden S₁→S₀-Übergang zugeordnet, der für Polymer **176** ebenfalls Gültigkeit hat.²⁰ Neben der Fluoreszenz sind Platin enthaltende Oligomere und Polymere aber auch für ihre Phosphoreszenz bekannt. Die Messung der zur Fluoreszenz bathochrom verschobenen Photolumineszenz erforderte neben einem speziellen Messaufbau auch eine besondere Behandlung der zu untersuchenden Proben (siehe Experimenteller Teil).

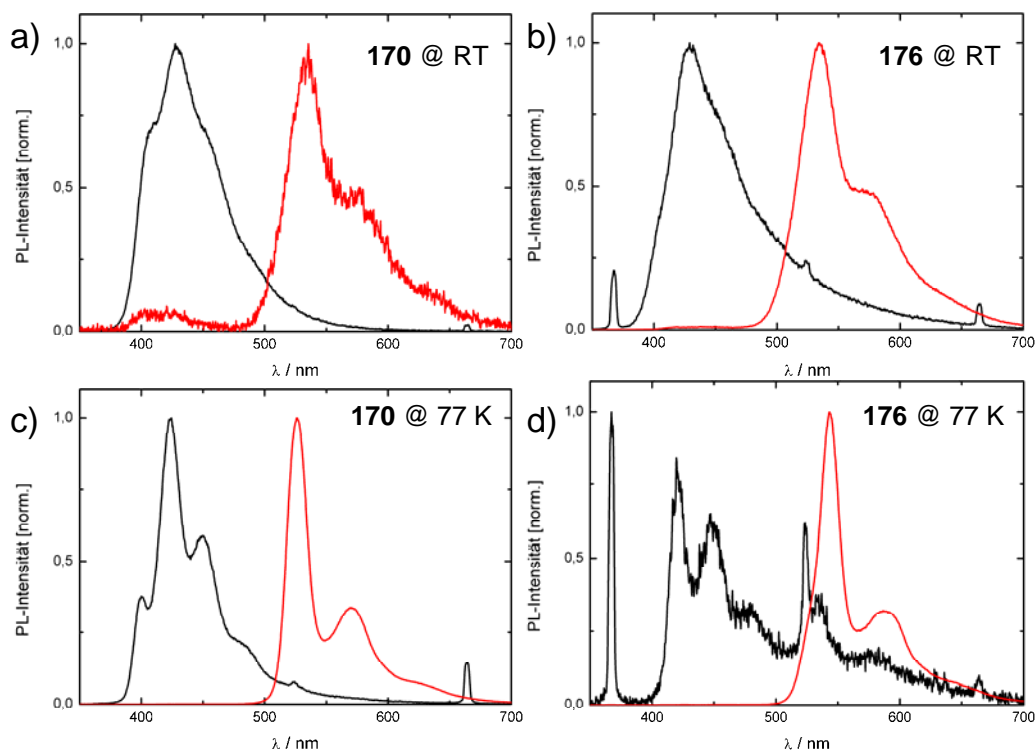


Abbildung 3.45: Fluoreszenz- (schwarz) und Phosphoreszenzspektren (rot) von Monomer **170** und Polymer **176** in 2-MeTHF bei einer Konzentration von 10^{-6} mol/l.

Die im Folgenden gezeigten Experimente zur Bestimmung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz sowie der Phosphoreszenz-Lebensdauern erfolgten in Kooperation mit Valentin Kamm in der Gruppe von Dr. Frédéric Laquai am Max-Planck-Institut für Polymerforschung. Verglichen wurden dabei das Monomer **170** sowie das Polymer **176**. Die entsprechenden Spektren der beiden Proben in 2-MeTHF bei Raumtemperatur sind in Abbildung 3.45a) und b) zu sehen. Die Emissionsmaxima von **170** und **176** lagen bei 428 nm, detektiert mit einer Verzögerung von 5 ns nach der Anregung. Während das Monomer jenseits von 550 nm nahezu keine Emission zeigte, wurde für das Polymer noch eine sehr schwache Fluoreszenz bis 650 nm beobachtet. Die Phosphoreszenz trat gegenüber der Fluoreszenz sowohl zeitlich verzögert als auch bathochrom verschoben auf. Die Messungen wurden mit einer Verzögerung von 2 μ s durchgeführt, um keine Fluoreszenz mehr zu detektieren. Die Phosphoreszenzmaxima von **170** und **176** lagen beide bei 535 nm mit einer Seitenbande bei 575. Die identischen Bandenlagen des Monomers ohne und des Polymers mit Platin bei Raumtemperatur lassen vermuten, dass die Emission lediglich vom Carbazol-

Trimer stammt und der Platin-Komplex keinen Einfluss hat. Die Untersuchung von **L** hatte gezeigt, dass lediglich eine Fluoreszenz auftrat. Da es sich hierbei allerdings nur um eine Carbazol-Einheit handelt und Studien zu Carbazol-Trimeren bisher nicht veröffentlicht wurden, war ein direkter Vergleich nicht möglich.

Die Messungen bei tiefen Temperaturen erfolgten durch Einfrieren der 2-MeTHF-Lösungen von **170** und **176** auf 77 K. Die Emissionsspektren sind in Abbildung 3.45c) und d) dargestellt. Die Messungen der Fluoreszenz ergaben deutlich stärker strukturierte Spektren mit klar erkennbaren Banden. Verantwortlich hierfür waren die tiefen Temperaturen, die zu einer Fixierung der Moleküle in der gefrorenen Lösungsmittelmatrix führen. Das Fluoreszenzmaximum (nach 5 ns) von **170** war gegenüber der Bestimmung bei Raumtemperatur um 4 nm leicht hypsochrom verschoben. Daneben zeichneten sich noch Banden bei 400, 450 und 481 nm ab. Auch das Phosphoreszenzmaximum (nach 200 μ s) war um 8 nm auf 526 nm zu kleineren Wellenlängen verlagert. Die Emissionsbanden der Phosphoreszenz für Polymer **176** zeigten im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur eine Rotverschiebung (543 nm, 587 nm). Für Polymer **P3** wurde dagegen von einer leicht hypsochromen Veränderung (3 nm) des Emissionsmaximums berichtet.¹⁸

Es ist festzuhalten, dass die Bandenlagen der Phosphoreszenzmaxima der Polymere **P1** und **176** sehr ähnlich waren, was darauf hindeutet, dass die Länge der direkt miteinander verbundenen Carbazol-Einheiten keinen großen Einfluss auf die Lage der Emission hat. Entscheidend ist die Konjugationslänge, die im System vorliegt. Gestützt wird diese Beobachtung durch die bathochrome Verschiebung des Phosphoreszenzmaximums beim Übergang von der Modellverbindung **M1** auf das Polymer **P1**.¹⁸ Des weiteren zeigte sich für das Polymer **P3**, bei dem die Carbazol-Trimere über die 3,6-Positionen verknüpft waren, verglichen mit **176** eine stark hypsochrome Phosphoreszenz (Maximum bei 488 nm).¹⁶

Betrachtet man das Fluoreszenzspektrum von **176** bei 77 K (d), so fanden sich neben den besser aufgelösten Banden bei 420, 448 und 479 nm noch zwei weitere Übergänge bei 535 und 577 nm, die so stark rotverschoben nicht mehr von der Fluoreszenz stammen konnten. Hier ließ sich die Phosphoreszenz trotz des kurzen

Zeitabstandes zwischen Anregung und Messung (nach 5s) nicht ausblenden. Hieraus lässt sich ableiten, dass es zu einem sehr schnellen ISC-Übergang (Intersystem Crossing; $S_1 \rightarrow T_1$) zwischen dem Carbazol und dem Platin-Komplex gekommen sein muss. Die Bande bei 524 nm stammte nicht von der Probe, sondern war durch die Laseranregung bedingt.

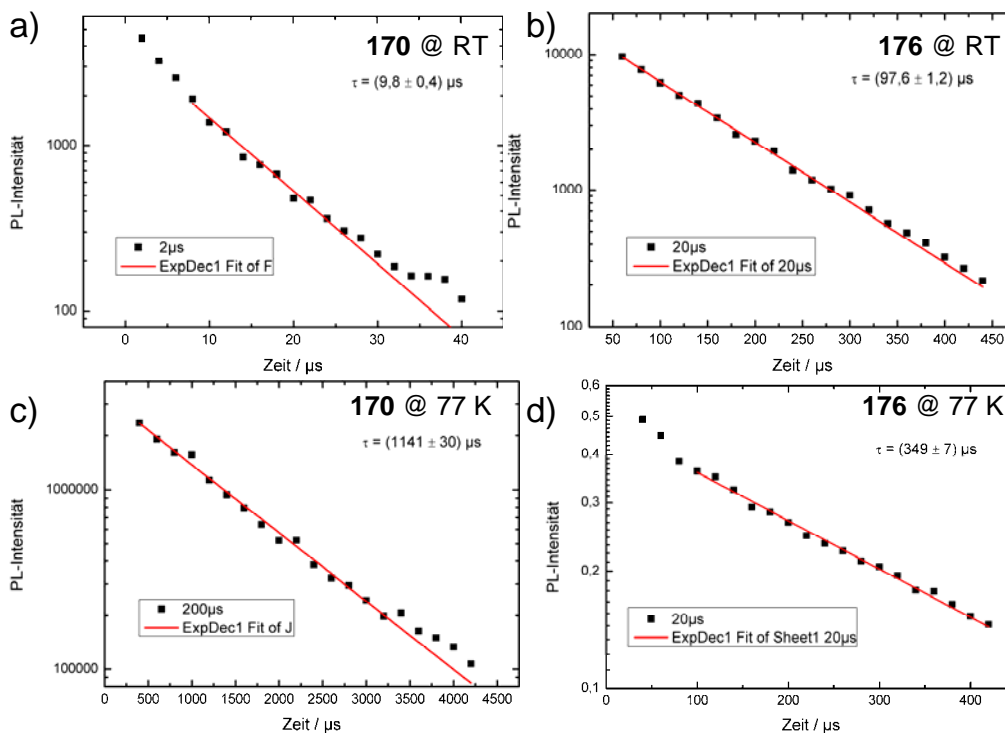


Abbildung 3.44: Bestimmung der Phosphoreszenzlebensdauern von Monomer **170** und Polymer **176** in 2-MeTHF bei einer Konzentration von 10^{-6} mol/l.

Die Bestimmungen der Fluoreszenzlebensdauern (τ_F) für **170** und **176** konnten aufgrund ihres schnellen Übergangs in den Grundzustand von weniger als 10 ns mit der verwendeten ICCD-Kamera nicht erfolgen. Dies betraf sowohl die Messungen bei Raumtemperatur als auch bei 77 K. Die Phosphoreszenzlebensdauer (τ_{Ph}) war dagegen erheblich länger und konnte mit dem Messaufbau ermittelt werden. Dafür wurden die Intensitäten im Bereich von 500 – 600 nm integriert.

In Abbildung 3.46 sind die erhaltenen Grafiken gezeigt. Die Lebensdauern sowie alle weiteren Daten sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 zusammengefasst.

	170 , τ_{Ph} [μs]	176 , τ_{Ph} [μs]
bei Raumtemperatur	$9,8 \pm 0,4$	$97,6 \pm 1,2$
bei 77 K	1141 ± 30	349 ± 7

Tabelle 3.3: Phosphoreszenzlebensdauern von Monomer **170** und Polymer **176** in 2-MeTHF bei einer Konzentration von 10^{-6} mol/l bei Raumtemperatur und 77 K.

	Absorption λ_{max} [nm] ^{a)}	E_g ^{c)} [eV]	Emission @ RT λ_{em} [nm] ^{b)}	Emission @ 77 K λ_{em} [nm] ^{b)}
170	369	3,06	428 ^{d)} , 534 ^{e)} , 575	400, 424 ^{d)} , 450, 481, 526 ^{e)} , 571
176	382	2,95	429 ^{d)} , 535 ^{e)} , 570	420 ^{d)} , 448, 479, 535, 543 ^{e)} , 577, 587

a) in Chloroform; b) in 2-MeTHF c) Abgeschätzt vom onset des Absorptionsspektrums; d) Emissionsmaximum der Fluoreszenz; e) Emissionsmaximum der Phosphoreszenz

Tabelle 3.4: Absorption- und Emissionsdaten der Messungen von Monomer **170** und Polymer **176**.

Die Phosphoreszenzlebensdauern für das Polymer **176** sind vergleichbar mit den berichteten Werten für die Polymere **P1**, **P2** und **P3**.^{16,18} Während sich bei Raumtemperatur die Lebensdauern zwischen 55 und 100 μs bewegten, verlängerten sie sich bei 77 K bis auf das 3 ½-fache (**176**). Für Monomer **170** konnte eine deutlich größere Abhängigkeit der Lebensdauer der Phosphoreszenz von der Temperatur festgestellt werden. Bei Raumtemperatur war die Phosphoreszenz bereits nach 10 μs abgeklungen. In der festen Lösungsmittelmatrix bei tiefen Temperaturen stieg sie jedoch um mehr als den Faktor 100 an. Das Monomer reagierte daher wesentlich empfindlicher auf die Einschränkung der Beweglichkeit als das Polymer.

3.3.3 Die polymeranaloge Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen an Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl-*alt-trans*-bis(triethylphosphin)platin] (176) zur Aktivierung der Ethinyl-Gruppen

Nach der erfolgreichen Darstellung des ersten Polymerstrangs **176** erfolgte wie bei dem Polymer **171** ohne Platin die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen an den Ethinyl-Gruppen. Als Reagenz dafür diente erneut Tetrabutylammoniumfluorid in THF. Bei der Reaktion (siehe Abbildung 3.50) stellte sich nach etwa einer Stunde eine leichte Trübung ein, die nach und nach stärker wurde. Die Aufarbeitung erfolgte nach drei Stunden in Analogie zu Polymer **171**.

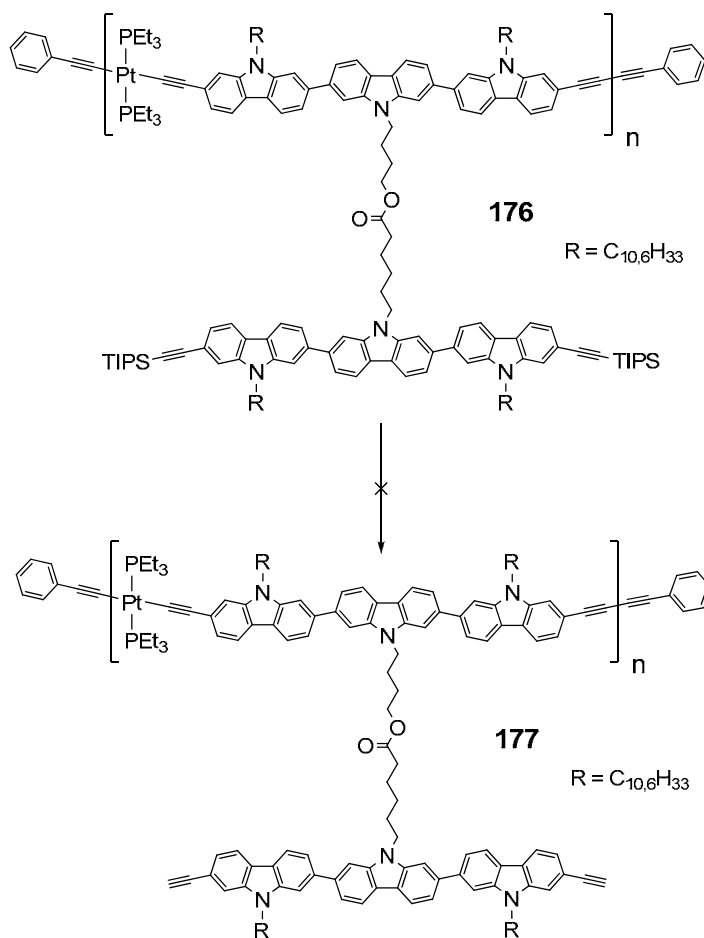


Abbildung 3.44: Regenerierung des zweiten Monomers durch die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen; Reaktionsführung: a) THF, TBAF, RT.

Beim Extraktionsvorgang mit Wasser zur Entfernung von TBAF ergab sich ein gelber Niederschlag, der unter Berücksichtigung der vollständigen TIPS-Abspaltung etwa der erwarteten Menge an Polymer entsprach. Versuche, den Niederschlag wieder aufzulösen, scheiterten in diversen organischen Lösungsmitteln. Selbst hohe Temperaturen von über 180 °C und der Einsatz des Ultraschallbads führten nicht zu einer Verbesserung. Dies war, verglichen mit Polymer **172**, welches nach Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen noch gut löslich war, eine deutliche schlechtere Ausgangslage. Da vermutet wurde, dass die Reaktionszeit vielleicht zu lange war, wurde die Reaktion wiederholt und nach 20, 40 und 60 Minuten Proben genommen. Bei der Aufarbeitung zeigte sich jedoch schon bei der Probe nach 20 Minuten das gleiche Bild. Ein Niederschlag bildete sich, der nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Die Einführung des Platin-Bausteins in das Polymer hatte daher nicht dazu geführt, dass sich die Löslichkeit über eine Vergrößerung der Entropie des Gesamtsystems verbesserte. Stattdessen schienen bereits bei dem Entschützen der Ethinyl-Gruppen Nebenreaktionen aufzutreten, die zu einer Unlöslichkeit des Materials führten. Die Unlöslichkeit selbst in hochsiedenden, halogenierten Lösungsmitteln wie Chlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol konnte ihre Ursache eigentlich nur in einer Vernetzung der Polymerstränge haben. Dass dies beim Polymer mit Platin schon auf dieser Stufe erfolgte und nicht erst bei der Darstellung des zweiten Polymerstrangs, scheint in direktem Zusammenhang mit dem Einbau des Übergangsmetalls zu stehen, welches womöglich die Nebenreaktion in nicht bekannter Weise ungewollt unterstützt. In den bereits genannten Arbeiten zu platinenthaltenden Carbazol-Polymeren^{16-18,20,21} sowie in Veröffentlichungen zu Donor-Akzeptor-Polymeren mit dem Edelmetall^{22,23} wurde nie von Substitutionen der Phosphin-Liganden berichtet, was infolge dessen zu Vernetzungen führen könnte. Da sich die Reaktionsbedingungen und die Behandlung des Polymers nicht von den anderen Darstellungen unterschieden, ist anzunehmen, dass die Unlöslichkeit eine andere Ursache hatte. Eine hohe Gefahr für Vernetzungen geht von verbliebenem Monomer **175** (*trans*-PtCl₂(PEt₃)₂) in Polymer **176** aus. Nach dem Abspalten der TIPS-Schutzgruppen könnte der Platin-Komplex mit den freien Ethinyl-Gruppen reagieren. Über NMR-Spektroskopie (¹H, ³¹P) konnte keine Verunreinigung im Polymer beobachtet

werden. Kleinste, nicht über NMR detektierbare Mengen an **175** würden jedoch ausreichen, um über Vernetzungen zur Unlöslichkeit zu führen. Allerdings ist zu bemerken, dass für weitere Kupplungen sowohl eine Base als auch eine Kupfer(I)-Quelle (CuI, CuCl) notwendig gewesen wären. Oxidative Homokupplungen der Ethinyl-Gruppen über Luftsauerstoff oder im Lösungsmittel wurden durch die Verwendung der Schutzgastechnik verhindert.

3.3.4 Die Charakterisierung des unlöslichen Rückstands mit IR-Spektroskopie

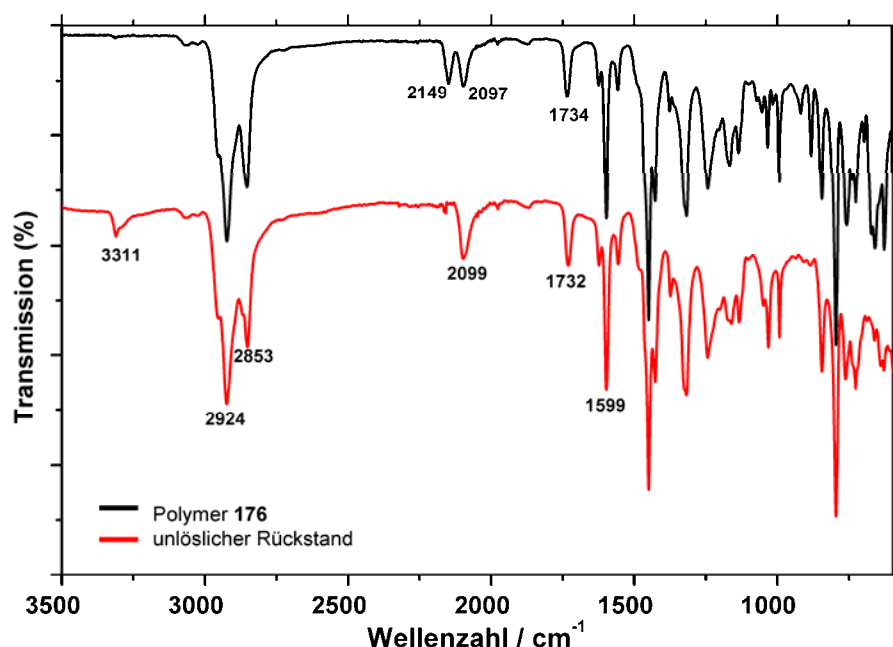


Abbildung 3.45 IR-Spektren von Polymer **176** (schwarz) und des unlöslichen Rückstands nach Zugabe von TBAF (rot).

Das Ausgangsspektrum von Polymer **176** zeigte zwei wichtige Banden bei 2149 und 2097 cm⁻¹. Diese stammten von den Dreifachbindungen sowohl im Polymerrückgrat als auch an den freien Trimeren. Nach dem Versetzen einer Lösung von **176** mit Tetrabutylammoniumfluorid zur Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen war nur noch die Bande bei rund 2099 cm⁻¹ zu finden. Damit stammte diese Schwingung vom Polymerrückgrat, da dort keine Veränderungen erfolgen konnten. Dies deckte sich auch mit Ergebnissen aus der Literatur für 2,7-Carbazol-Platin-Oligomere und Polymere.²⁰ Eine neue schwache Bande bei 3311 cm⁻¹ deutete auf noch vorhandene freie Ethinyl-Protonen hin. Bei den Platin-

freien Polymersträngen war diese Schwingung nur andeutungsweise zu sehen. Daraus ließ sich folgern, dass die Unlöslichkeit im TIPS-entschützten, platinenthaltenden Polymer wesentlich schneller eintrat und damit ein größerer Anteil an freien Ethinyl-Gruppen im Material verblieb. Das Verschwinden der Bande bei 2149 cm^{-1} konnte als Hinweis auf die vollständige Abspaltung der Schutzgruppen gedeutet werden. Da sowohl die erfolgreiche Darstellung des zweisträngigen Polymers als auch die Vernetzung einhergehen würden mit dem Erhalt von Diinstrukturen, die bereits im Ausgangspolymer vorhanden waren, ließen sich keine neuen Banden aus den Glaser-Breslow-Kupplungen erwarten. Die Abwesenheit zusätzlicher Schwingungen bewies aber indirekt, dass die Unlöslichkeit über die Ethinyl-Gruppen verursacht wurde.

3.3.5 Test auf polymeranaloge Reaktionen an Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethinyl-*alt-trans*-bis(triethylphosphin)platin] (176)

Aufgrund der Unlöslichkeit des Materials in Folge der Behandlung von **176** mit Tetrabutylammoniumfluorid wurde in Analogie zu den Versuchen bei Polymer **172** untersucht, ob sich an dem ersten Strang **176** generell noch kontrolliert polymeranaloge Reaktionen durchführen lassen. Um den Aufarbeitungsschritt nach TIPS-Abspaltung zu umgehen und möglichst schnell die freien terminalen Ethinyl-Einheiten wieder zu schützen, erfolgten beide Reaktionen in einem Schritt. Die Schutzgruppen wurden *in situ* abgespalten und eine Sonogashira-Reaktion mit *p*-Iodanisol im großen Überschuss (500 Äquivalente pro Wiederholungseinheit) bei einer Konzentration von $c = 10^{-6}\text{ mol/l}$ (bezogen auf das Polymer) eingeleitet.

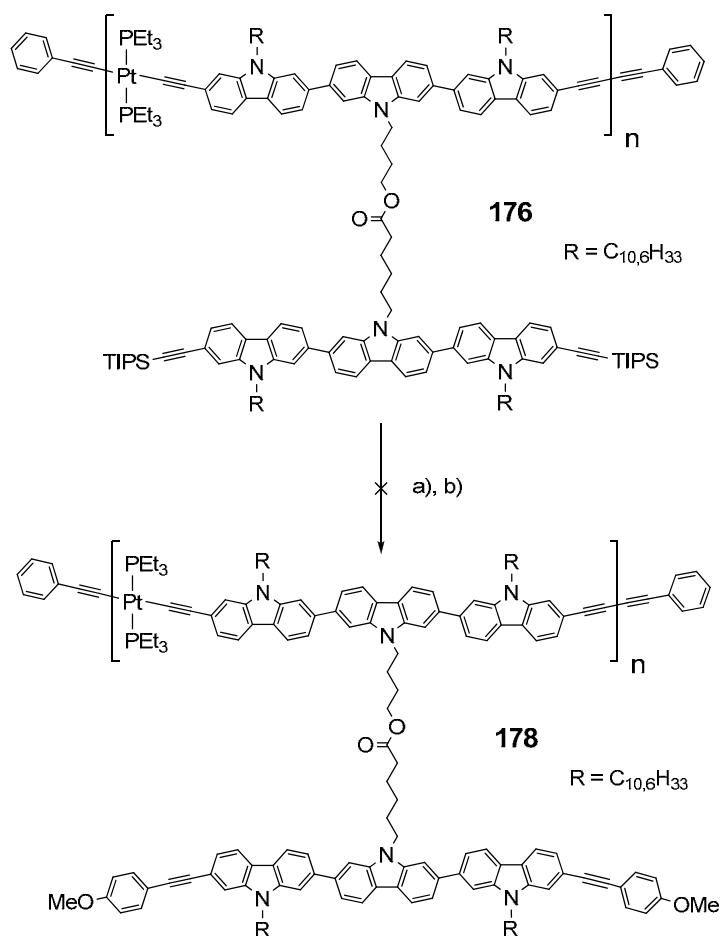


Abbildung 3.46: Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen an **176** *in situ* mit anschließender Sonogashira-Reaktion; Reaktionsführung: a) THF, TBAF, RT, b) *p*-Iodanisol, Triethylamin, Pd(PPh₃)₄, CuI, RT, 10 h.

Als Katalysator diente Pd(PPh₃)₄. Unter Zugabe von Triethylamin und geringsten Mengen an CuI wurde die Reaktionslösung für 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Schluss wurde Phenylacetylen als Endcapper hinzugeben.

Wie in allen vorangegangenen Fällen wurde auch hier ein unlöslicher Niederschlag gewonnen, der wässrig aufgearbeitet und getrocknet wurde.

3.3.6 Die Charakterisierung des Rückstands

IR-Spektroskopie

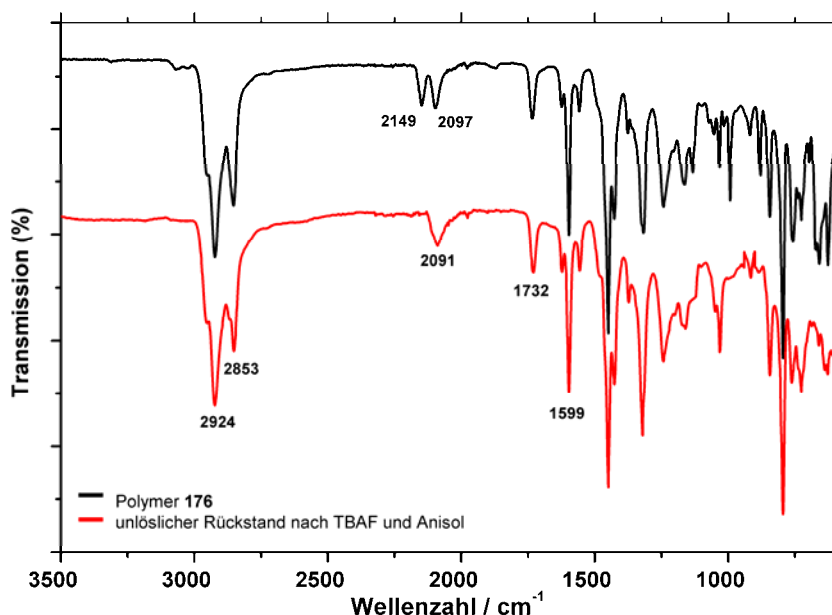


Abbildung 3.47 IR-Spektren von **176** und des unlöslichen Rückstands nach der polymeranalogen TIPS-Abspaltung und anschließender Sonogashira-Reaktion.

Die in Abbildung 3.47 gezeigten IR-Spektren vor und nach der Reaktion deuteten darauf hin, dass die Entschützung des Polymerstrangs *in situ* erfolgte. Wie schon bei der ersten Behandlung von Polymer **176** mit TBAF verschwand der Peak bei 2149 cm^{-1} , was dort bereits für die vollständige Entfernung der TIPS-Gruppe gewertet wurde. Allerdings konnten hier keine freien Ethinyl-Wasserstoff-Schwingungen bei rund 3300 cm^{-1} beobachtet werden, was als ein Indiz für erfolgte Sonogashira-Kupplungen zu sehen war. Dies konnte auch im direkten Zusammenhang mit den Ergebnissen bei der Darstellung des zweiten Polymerstrangs zuvor betrachtet werden. Dort waren ja noch Ethinyl-Protonen im unlöslichen Material verblieben. Zwar gelang es jetzt wohl zunächst, polymeranaloge Reaktionen am Polymerstrang einzuleiten. Doch da Vernetzungen nicht ausgeschlossen werden konnten und ein geringer Anteil bereits verheerende Folgen für die Verbindung hat, wurde wieder nur unlösliche Substanz erhalten.

Die Bande der Ethinyl-Schwingung im Polymerrückgrat verschob sich mit leichter Verbreiterung auf 2091 cm^{-1} .

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Kapitel 3 beschäftigte sich mit der Darstellung eines zweisträngigen Polymers, welches regelmäßige Verknüpfungen untereinander aufweisen sollte. Als makroskopisches Beispiel dafür diente eine Leiter mit ihren Sprossen. Entscheidend für die Verwirklichung dieser Idee war die Ausarbeitung eines neuartigen Synthesekonzepts, da die bisherigen beschriebenen Ansätze in der Literatur zum Aufbau ausgedehnter zweidimensionaler Strukturen nicht zum Erfolg geführt hatten.²⁴ Dabei sollte zudem möglichst der hohe Anspruch an die Strukturen hinsichtlich lateraler Ausdehnung, Einheitlichkeit der Dicke und strikter Wahrung der Periodizität berücksichtigt wird. Nach der Präsentation der Vor- und Nachteile des isotropen und anisotropen Ansatzes in Kapitel 1 wurde ein Grundkonzept für ein geeignetes Monomer geschaffen, dass formal alle Bedürfnisse erfüllte. Basierend auf den Erfahrungen mit der Carbazol-Chemie aus Kapitel 2 konnte über die Darstellung von zwei Trimeren (**164** und **169**) Verbindung **170** als Monomer aufgebaut werden. Dieses Konzept wies bereits einige Vorteile gegenüber der polymeranalogen Anbindung eines zweiten Monomers an einen Polymerstrang auf. So konnte zum einen sichergestellt werden, dass sich an allen Positionen ein zweites Monomer für die Darstellung des Doppelstrangs befand (entsprechend einer 100 %igen polymeranalogen Reaktion). Zum anderen stellte das zweite Monomer am 1. Polymerstrang in seiner Gesamtheit eine Löslichkeit vermittelnde Gruppe an sich dar. Für den Bindungsschluss zwischen den einzelnen Ethinyl-Gruppen wurde die oxidative Glaser-Kupplung unter den Bedingungen von Breslow gewählt, die sich ebenfalls bei den Makrozyklen gerade hinsichtlich der Erfordernisse einer hohen Verdünnung im letzten Reaktionsschritt bewährt hatte.

Die Darstellung des ersten Polymerstrangs **171** wurde erfolgreich realisiert. Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie und GPC-Analyse. Anschließend konnten alle TIPS-Schutzgruppen an **171** polymeranalog mit TBAF entfernt werden, um das bis dahin geschützte zweite Monomer zu aktivieren. Die Synthese des zweisträngigen Polymers über eine Polymerisation von **172** unter Glaser-Breslow-Bedingungen wurde unter hoher Verdünnung von 10^{-6} M und

unter Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt. Die verwendeten trockenen Lösungsmittel wurden in der Glovebox entnommen und zusätzlich mit einem Argon-Strom entgast. Damit sollte verhindert werden, dass es zu unerwünschten intermolekularen Kupplungen kommen konnte. Wie schon bei den zyklischen Verbindungen in Kapitel 2 führten nur intramolekulare Reaktionen zwischen direkt benachbarten Bausteinen zum perfekten Aufbau eines zweidimensionalen Polymers. Während der Reaktion kam es hier wie schon bei anderen Ansätzen zur Bildung eines unlöslichen Materials. Der Niederschlag, der in keinem organischen Lösungsmittel wieder in Lösung gebracht werden konnte, wurde über IR-Spektroskopie untersucht. Ein Vergleich der Spektren der Verbindungen vor und nach der Reaktion ließ keine eindeutigen Rückschlüsse zu. Zur Erklärung der Unlöslichkeit wurde zwei Ursachen in Betracht gezogen. Zum einen konnte tatsächlich das gewünschte Polymer entstanden sein, wobei der Entropieverlust durch die Versteifung der Struktur zu hoch gewesen war, um die Verbindung in Lösung zu halten. Als zweite Ursache mussten trotz der hohen Verdünnung mit Vernetzungen gerechnet werden. Die Wiederholung der Reaktion unter weiterer Verdünnung (10^{-8} M) führte ebenfalls zu den gleichen Problemen, wobei dass nur bedingt die Wahrscheinlichkeit von Vernetzungen ausschließt. Sakamoto und Schlüter wiesen in einer Veröffentlichung von 2009 zu zweidimensionalen Netzwerken darauf hin, dass selbst als stäbchenförmig betrachtete Verbindungen wie Poly(paraphenylene) auf längere Distanz nicht mehr diesem starren Bild folgen, was erhebliche Konsequenzen hinsichtlich intramolekularer Vernetzungen haben kann.²⁴ Rückblickend ist in diesem Zusammenhang gerade die flexible Alkylkette zwischen den Carbazol-Trimeren sehr kritisch zu betrachten. Als große, frei bewegliche Kette erlaubte sie ein hohes Maß an Löslichkeit des Substituenten am ersten Polymerstrang. Doch ist genau diese Flexibilität im Anschluss hinderlich für definierte Kupplungen, da keine festen Abstände zwischen dem Polymerstrang und dem zweiten aktivierten Monomer vorgegeben werden. Zusätzlich gab es freie Rotationsmöglichkeiten im Polymerrückgrat, über deren Einschränkung nachzudenken wäre.

Doch es war sicherlich nicht alleine die hohe Flexibilität des Gesamtsystems, die im letzten Schritt nicht die Zielstruktur ergab. Ohne sie wären vermutlich schon zu einem früheren Zeitpunkt der Synthese Löslichkeitsprobleme aufgetreten. Man

darf bei der komplexen Synthese nämlich nicht außer Acht lassen, dass die vielen reaktiven Gruppen im Polymer **172** (28 Ethinyl-Gruppen bei 14 Wiederholungseinheiten) trotz der hohen Verdünnung bei der Reaktion letztlich auch unerwünschte intermolekulare Kupplungen ermöglichen. Während 5 % Nebenreaktionen bei normalen Synthesen kaum ins Gewicht fallen, führt ein falscher Bindungsschluss zu einer Vernetzung und damit zur Unlöslichkeit. Dies ist kein intrinsisches Problem der Polydispersität der Polymere, da auch in monodispersen Systemen eine solche Problematik von Haley und Marsden beobachtet wurde.²⁵

Eine polymeranaloge Reaktion an **172** mit *p*-Iodanisol zur Prüfung, ob an den entschützten Ethinyl-Funktionen des ersten Polymerstrangs überhaupt gesteuerte Kupplungen durchgeführt werden können, brachte ebenfalls keine lösliche Verbindung. Die IR-Spektren vor und nach der Reaktion stimmten weitgehend überein, wobei dies keinen direkten Rückschluss darauf erlaubte, ob die Reaktion nun erfolgreich war oder nicht. Verbindung **171** mit ihren vollständig TIPS-geschützten Dreifachbindungen hatte eine gute Löslichkeit gezeigt. Das gleiche war für ein wieder ausnahmslos modifiziertes Polymer **174** zu erwarten. Der Erhalt von ausschließlich unlöslichem Material war allerdings ein klares Indiz dafür, dass es zu Nebenreaktionen (Vernetzungen) gekommen sein musste, auch wenn die Sonogashira-Reaktionen möglicherweise in vielen Fällen erfolgreich verlaufen waren.

In einem zweiten Ansatz wurde in das Polymergerüst ein Platin-Komplex eingebaut. Dieser sollte für eine größere Entropie des Gesamtsystems und damit zu einer erhöhten Löslichkeit beitragen. Zu diesem Zeitpunkt war der hohe Verlust an Entropie noch als Hauptursache für die Unlöslichkeit angesehen worden. Die erste Polymerisation der beiden Monomere **170** und **175** zur Darstellung des Copolymers **176** konnte erfolgreich durchgeführt werden. Über NMR-Spektroskopie konnte die gut lösliche Verbindung charakterisiert werden. Verbliebene Monomerreste wurden nicht beobachtet. Allerdings traten, womöglich begünstigt durch den Platin-Komplex, bereits beim Aktivieren (TIPS-Abspaltung) des zweiten Monomers große Probleme mit der Löslichkeit auf. Aus

einer versuchten polymeranalogen Reaktion mit *p*-Iodanisol (mit *in situ* Entschützung) konnten keine löslichen Verbindungen erhalten werden.

Auch wenn die anvisierte Zielstruktur eines zweisträngigen Polymers nicht bis zum letzten Schritt realisiert werden konnte, so stellt das neue Synthesekonzept doch einen wichtigen Beitrag zur Darstellung solcher komplexer Verbindungen dar. Keine andere Arbeit nutzte bisher die Möglichkeit, ein maskiertes zweites Monomer an ein erstes wie im Falle von **170** zu binden. Die sich daraus ergebende Regelmäßigkeit im Polymerrückgrat und die Wahrung der Periodizität hinsichtlich der Position der Verknüpfungspunkte zwischen den Strängen sind klare Stärken der Konzeption. Damit konnte schon im Vorfeld die Problematik der nachträglichen polymeranalogen Einführung eines zweiten Bausteins umgangen werden. Die Arbeiten von Moore et al. zu molekularen Leiterstrukturen unter Verwendung der dynamischen kovalenten Chemie konnten für niedermolekulare Oligomere (Dimere bis Tetramere) sehr gute Ergebnisse erbringen.²⁶ Bereits beim Hexamer zeigte sich jedoch eine starke Ausbeutereduzierung auf nur noch 10 %. Höchstwahrscheinlich wird die gewünschte Leiterstruktur bei zunehmender Kettenlänge immer seltener in der Gleichgewichtsverteilung gebildet. Dies ist für die Ausdehnung des Konzepts in die Richtung von Polymeren nicht sehr Erfolg versprechend. Die Gruppe von Anderson nutzte die Möglichkeit, über koordinative Selbstanordnung zwischen den einzelnen Porphyrin-Oligomeren ein 2D-Netzwerk aufzubauen.²⁷⁻²⁹ Allerdings konnte auch diese Methode nicht auf Polymere übertragen werden. Lassen sich die bisherigen Probleme für den letzten Reaktionsschritt durch eine Versteifung der Gesamtstruktur beseitigen, so wäre der gezeigte Weg in dieser Arbeit hinsichtlich höhermolekularer Verbindungen definitiv im Vorteil. Wie ein solcher Baustein als neues Monomer aussehen könnte, ist in Abbildung 3.49 gezeigt. Wie bereits erwähnt wäre es sinnvoll, die Verbrückung zwischen den beiden Monomeren zu versteifen. Dies würde eventuell zu einer geringeren Löslichkeit verglichen mit **170** führen, doch könnte es das Risiko für intermolekulare Kupplungen reduzieren. Die Monomer-Einheiten wären wesentlich fixierter in ihrer Position, was intramolekulare Bindungsknüpfungen favorisieren sollte.

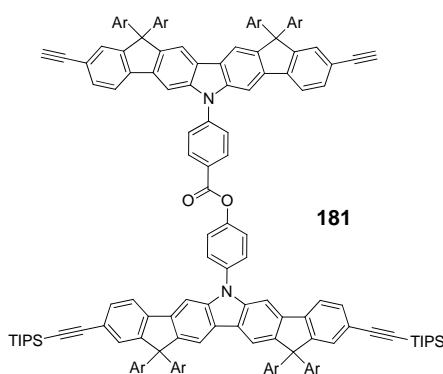


Abbildung 3.49: Strukturvorschlag eines leiterartigen Doppelmonomers **181** mit versteifter Verbrückung gegenüber Verbindung **170**.

Auch die Versteifung der Monomere selbst in Form von leiterartigen Tetraphenylene könnte eine wertvolle Erweiterung des Konzepts darstellen. Über die neu geschaffenen 5-Ringe im Phenylen-Oligomer wäre die Einführung von Löslichkeit-vermittelnden Alkylketten oder Aryleinheiten gegeben, wobei diese im Gegensatz zu den Carbazol-Trimeren ausschließlich nach außen gerichtet wären. Eine Carbazol-Einheit pro Monomer könnte erhalten bleiben, um die Verbrückung zwischen den beiden Blöcken zu vereinfachen. Hier könnte die Mitsunobu-Reaktion zur Kupplung erneut verwendet werden, um nach der erfolgreichen Darstellung durch alkalische Hydrolyse einen Strukturbeweis zu ermöglichen.

Für die Polymerisationen würde sich die Glaser-Breslow-Reaktion aufgrund ihrer einfachen Handhabung weiter anbieten. Das Konzept zur Maskierung des zweiten Monomers war über die Chemie der Dreifachbindungen gut zu steuern. Ein Großteil der Syntheseschritte zur Darstellung des Tetraphenylene-Gerüsts wären aus der Arbeit von Mishra³⁰ bereits bekannt.

3.5 Literaturverzeichnis

- (1) Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98-122.
- (2) Huisgen, R. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-637.
- (3) Gothelf, K. V.; Jorgensen, K. A. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 863-910.
- (4) Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2230-2231.
- (5) Buchner, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 2637-2647.
- (6) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075.
- (7) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- (8) Gelman, D.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5993-5996.
- (9) Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.
- (10) Glaser, C. *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137-171.
- (11) O'Krongly, D.; Denmeade, S. R.; Chiang, M. Y.; Breslow, R. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5544-5545.
- (12) Jung, S.-H.; Pisula, W.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Jacob, J.; Müllen, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4801-4806.
- (13) Simon, S. C.; Schmaltz, B.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 83-85.
- (14) Chawdhury, N.; Kohler, A.; Friend, R. H.; Younus, M.; Long, N. J.; Raithby, P. R.; Lewis, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 722-727.
- (15) Wittmann, H. F.; Friend, R. H.; Khan, M. S.; Lewis, J. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 2693-2698.
- (16) Aly, Shawkat M.; Ho, C.-L.; Fortin, D.; Wong, W.-Y.; Abd-El-Aziz, A. S.; Harvey, Pierre D. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8341-8352.
- (17) Aly, S. M.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6902-6916.
- (18) Ho, C.-L.; Chui, C.-H.; Wong, W.-Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D.; Yao, B.; Xie, Z.; Wang, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1786-1798.
- (19) Bouchard, J.; Belletete, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4624-4630.
- (20) Zhang, N.; Hayer, A.; Al-Suti, M. K.; Al-Belushi, R. A.; Khan, M. S.; Köhler, A. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 244701-9.
- (21) Wong, W.-Y.; Lu, G.-L.; Choi, K.-H.; Shi, J.-X. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3506-3513.
- (22) Wong, W.-Y.; Wang, X.-Z.; He, Z.; Djuricic, A. B.; Yip, C.-T.; Cheung, K.-Y.; Wang, H.; Mak, C. S. K.; Chan, W.-K. *Nature Materials* **2007**, *6*, 521-527.
- (23) Wu, P.-T.; Bull, T.; Kim, F. S.; Luscombe, C. K.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 671-681.
- (24) Sakamoto, J.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schlüter, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030-1069.
- (25) Marsden, J. A.; Haley, M. M. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 10213-10226.
- (26) Hartley, C. S.; Elliott, E. L.; Moore, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4512-4513.

- (27) Taylor, P. N.; Anderson, H. L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11538-11545.
- (28) Screen, T. E. O.; Thorne, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson, H. L. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 9712-9713.
- (29) Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Rebane, A.; Wilson, C. J.; Screen, T. E. O.; Anderson, H. L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12432-12433.
- (30) Mishra, A. K., Doktorarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2006.

4 Donor-Akzeptor-Copolymere für organische Solarzellen

In Kapitel 4 dieser Arbeit geht es um die Synthese und Charakterisierung von Carbazol-basierten Donor-Akzeptor-Copolymeren mit ausgedehnten Blöcken von mindestens 1,5 nm. Unter Bestrahlung von Sonnenlicht erlauben diese Materialien als organische Halbleiterverbindungen in Folge eines internen Ladungstransfers (ICT) auch die Absorption von Photonen mit niedrigerer Energie. Es werden die Herstellung der Makromonomere und Polymere, ihre Charakterisierung als neue Materialien mit niedriger Bandlücke sowie Untersuchungen hinsichtlich der Umwandlung von Sonnenenergie in eine elektrisch nutzbare Form über Solarzellen vorgestellt. Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, begann die Serie an Polymeren mit der Darstellung des Carbazol-Trimer **188** als Monomer, welches einen Vergleich zu den Polymeren **107** und **108** (siehe Kapitel 1 oder Abb. 4.16a) von Zhang und Müllen et al.¹ ermöglichen sollte.

4.1 Die Synthese von 2,7-Bis[2'-iod-9'-(2-hexyldecylcarbazol-7'-yl)]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**188**)

Die Synthese von Carbazol-Trimeren wurde in den vorigen Kapiteln bereits mehrfach beschrieben. Aufgrund der Chloratome in 2- bzw. 7-Stellung der äußeren Carbazole eigneten sich die Trimere nur für eine Homopolymerisation unter Yamamoto-Bedingungen. Um das Carbazol-Trimer in ein alternierendes, Aryl-Aryl-basiertes Donor-Akzeptor-Copolymer einzubauen, benötigte man dagegen das Brom- oder Iod-Derivat. Dies ließ sich jedoch nur über eine modifizierte und längere Syntheseroute realisieren. Zu Gunsten einer weiteren Alkylkette für die Steigerung der Löslichkeit konnte bei der Darstellung von **188** am zentralen Carbazol auf eine Ankergruppe (siehe Kapitel 2 und 3) verzichtet werden. Der erste Baustein für 2,7-Bis[2'-iod-9'-(2-hexyldecylcarbazol-7'-yl)]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**188**) war demnach ein N-alkyliertes ($-C_{10,6}H_{33}$) 2,7-Dibromcarbazol (**182**).

Die äußeren Carbazole erforderten einen asymmetrischen Aufbau, da sie auf der einen Seite an den zentralen Baustein **182** gekuppelt werden sollten und auf der anderen Hälfte eine reaktive Gruppe für die spätere Polymerisation besitzen sollten. Ein besonderes Augenmerk musste dabei auf die Art der Einführung der Halogenatome für die Polymerisation gelegt werden. Die direkte Verwendung eines Dibrom- oder Diiodcarbazols schloss sich aufgrund der Suzuki-Reaktion zum Aufbau von **188** aus. Da sich auch in einem Carbazol-Trimer die 2- bzw. 7-Position nicht nachträglich direkt Bromieren oder Iodieren lässt (*meta*-Stellung zum Stickstoff), wurde die Einführung einer Trimethylsilylgruppe (TMS) notwendig. Diese bot dabei gleich zwei Vorteile. Zum einen ermöglichte sie es, die 2-Position am Phenylring für andere Reaktionen reversibel zu blockieren. Zum anderen gestattete sie, nachträglich über eine Substitution ein Halogenatom wie Brom oder Iod einzuführen, das für eine Co-Polymerisation benötigt wurde.

Die Darstellung von 2-Trimethylsilyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**184**) lässt sich prinzipiell auf zwei Wegen realisieren.

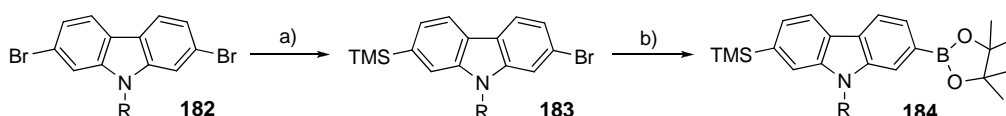


Abbildung 4.1: Darstellung von 2-Trimethylsilyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**184**) in fünf Stufen nach Dierschke (nur die letzten beiden Schritte gezeigt); Reaktionsführung: a) THF, n-BuLi, TMS-Cl, -78 °C; b) THF, n-BuLi, 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, -78 °C.

Frank Dierschke ging in seiner Doktorarbeit von einem alkylierten 2,7-Dibromcarbazol **182** aus, welches man in drei Stufen erhält.² Die Einführung der TMS-Gruppe erfolgte über Monolithierung und Einsatz von Trimethylsilylchlorid. Eine weitere Lithierung von **183** sowie anschließender Umsetzung mit 2-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ergab **184**. Insgesamt bedurfte es dabei fünf Reaktionsschritten.

Die Synthese ließ sich jedoch noch um eine Stufe verkürzen, wenn man die TMS-Funktionalität bereits bei der Darstellung des Carbazols berücksichtigt. Diese Syntheseroute wurde selbst entwickelt. So führte die Reaktion von 4-(Trimethylsilyl)iodbenzol und 2,5-Dibromnitrobenzol mit Kupfer(0) unter Ullman-Bedingungen zu 4-Brom-2-nitro-4'-(trimethylsilyl)biphenyl (**185**). In Triethylphosphit erfolgte anschließend der reduktive Ringschluss nach Cadogan zu **186**.

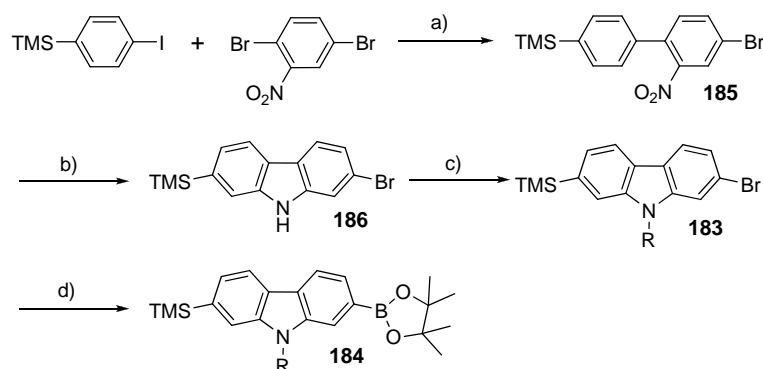


Abbildung 4.2: Darstellung von 2-Trimethylsilyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**184**) in vier Stufen. Reaktionsführung: a) Cu(0), 200 °C, 71 %; b) P(OEt)₃, 160 °C, 48 %; c) C_{10,6}H₃₃Br, NaH, DMF, 60 °C, 86 %; d) PdCl₂(dppf), bispin, KOAc, 1,4-Dioxan, 100 °C, 79 %.

In zwei weiteren Schritten gelangte man zu **184**. Der erste Schritt umfasste die Alkylierung von 2-Brom-7-(trimethylsilyl)carbazol (**186**) am Stickstoff mit 2-

Hexyldecylbromid und NaH. Die anschließende Umsetzung von **183** mit Bispinacolatodiboron unter Verwendung von PdCl₂(dppf) als Katalysator machte das asymmetrische 2-Trimethylsilyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**184**) in insgesamt vier Stufen zugänglich.

Die Suzuki-Kupplung von 2,7-Dibrom-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**182**) mit einem leichten Überschuss von **184** verlief in moderater Ausbeute von 58 %. Eine vereinzelte oder komplette Abspaltung der TMS-Gruppe an 2,7-Bis[2'-(trimethylsilyl)-9'-(2-hexyldecylcarbazol-7'-yl)]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**187**) wurde nicht beobachtet.

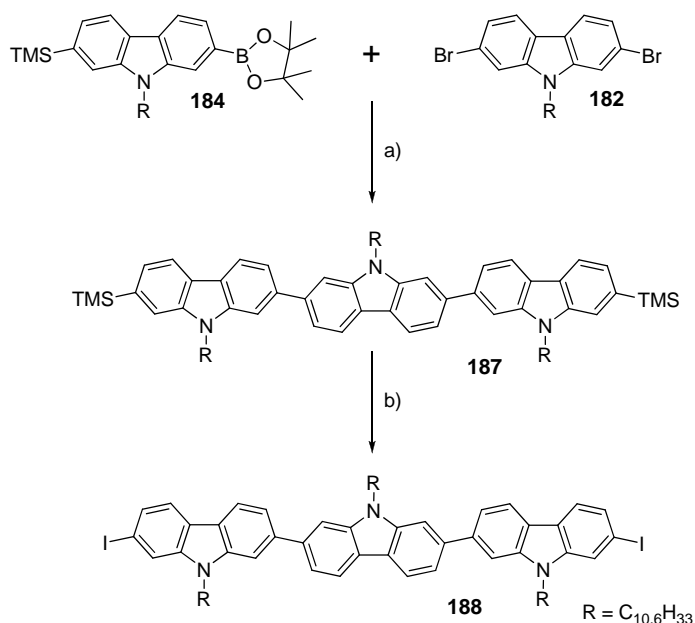


Abbildung 4.3: Darstellung von 2,7-Bis[2'-iod-9'-(2-hexyldecylcarbazol-7'-yl)]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**188**).
Reaktionsführung: a) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 90 °C, 58 %; b) ICl, Dichlormethan, 0 °C, 20 min. 20 %.

Im nächsten Schritt erfolgte die Einführung der Halogenfunktionalität. Dabei ließ sich die TMS-Gruppe an **187** bei 0 °C unter Verwendung von Iodmonochlorid gegen Iod austauschen. Aufgrund der vorhandenen drei Alkylketten und der nur sehr geringen Polaritätsunterschiede des mono- sowie diiod-substituierten Produkts war die Aufreinigung sehr schwierig und konnte erst nach mehreren chromatographischen Durchgängen in geringen Mengen (80 mg, 20 %) erfolgreich beendet werden. Zudem wurden, bedingt durch die freien 3- und 6-Positionen im Carbazol, teilweise auch dort Iodierungen beobachtet, was für

Polymerisationen hinsichtlich einer drohenden Vernetzung und Unlöslichkeit des Materials äußerst ungünstig war.

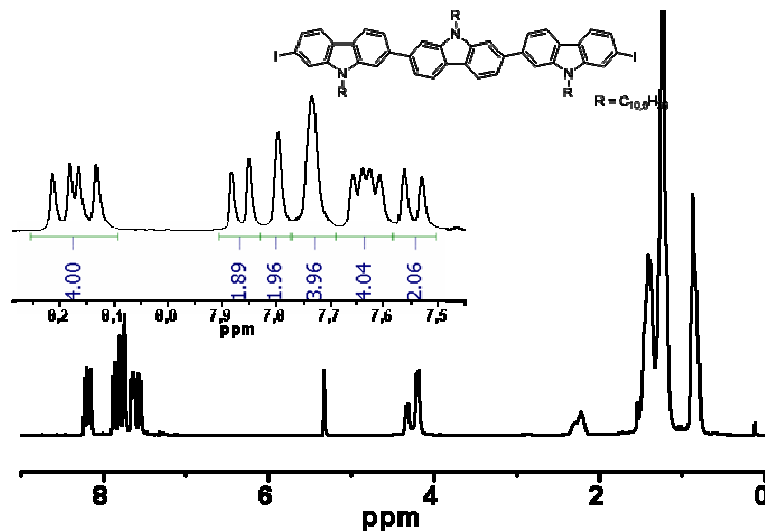


Abbildung 4.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,7-Bis[2'-iod-9'-(2-hexyldecylcarbazol-7'-yl)]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**188**) in CD_2Cl_2 .

Die Integrale für die aromatischen Protonen (3 Singulets und 6 Dubletts) von **188** sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Aufgrund der Spiegelsymmetrie im Molekül waren nicht mehr Multipletts für eine saubere Verbindung zu erwarten.

Nach der Darstellung der Donor-Verbindung **188** für das Co-Polymer wurde anschließend Akzeptor **199** synthetisiert.

4.2 Die Synthese von Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**)

Die Darstellung von Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) erfolgte über eine 10-stufige Syntheseroute nach Jacob und Müllen et al.³ Aufgrund der anspruchsvollen und zeitintensiven Wiederholung des Weges erfolgt hier noch mal die Beschreibung, wobei die angegebenen erzielten Ausbeuten sich nicht wesentlich nach von den Referenzwerten unterschieden. Die

doppelte Alkylierung von 2-Bromfluoren (**189**) in 9-Position mit 1-Bromooctan in basischer Lösung und Tetrabutylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator lieferte **190** in guter Ausbeute (81 %).⁴ In einer Pd-katalysierten Miyaura-Reaktion ließ sich das Bromatom durch einen Boronsäureester substituieren (**191**, 68 %).

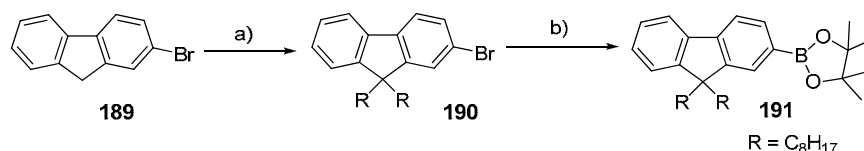


Abbildung 4.5: Synthese von 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren (**191**); Reaktionsbedingungen: a) DMSO, NaOH, TBACl, C₈H₁₇Br, 90°C, 81 %; b) PdCl₂(dppf), bispin, KOAc, 1,4-Dioxan, 100 °C, 68 %.

Die Synthese von 2,5-Dibromterephthalsäuredimethylester (**195**) erfolgte nach Tour et al.⁵ Dabei wurde zunächst 2,5-Dibromxylyl (**192**) in zwei Schritten in Gegenwart von HNO₃ und anschließend Kaliumpermanganat zum entsprechenden Terephthalsäure-Derivat oxidiert. Die Veresterung mit Methanol wurde unter Zugabe von Schwefelsäure durchgeführt.⁶

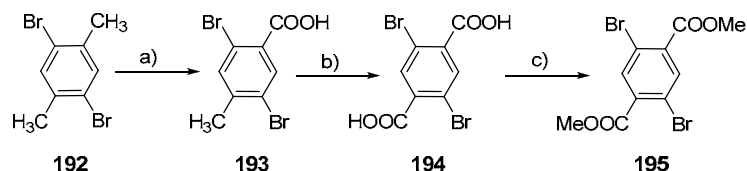


Abbildung 4.6: Synthese von 2,5-Dibromterephthalsäuredimethylester (**195**) nach Tour⁵; Reaktionsbedingungen: a) HNO₃, H₂O, 70 %; b) KMnO₄, 100 °C, 72 %. c) H₂SO₄, MeOH, 85 %.

2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren (**191**) und der 2,5-Dibromterephthalsäuredimethylester (**195**) wurden über Suzuki-Reaktion in Toluol mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator und K₂CO₃ als Base gekuppelt.⁷ Der 2,5-Bis(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-terephthalsäuredimethylester (**196**) konnte nach Aufreinigung mit 61 % Ausbeute isoliert werden. Zur weiteren Funktionalisierung bedurfte es im nächsten Schritt der Bromierung von **196**. In essigsaurer Lösung unter Verwendung einer katalytischen Menge an Eisen(III)chlorid gelang die Bromierung selektiv in 2- und 7'-Position. Die intramolekulare Zyklisierung von **197** zu Bis[2,7-dibrom-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-

b]fluoren-12,15-dion (**198**) wurde in 80 %iger Schwefelsäure bei 165 °C durchgeführt.

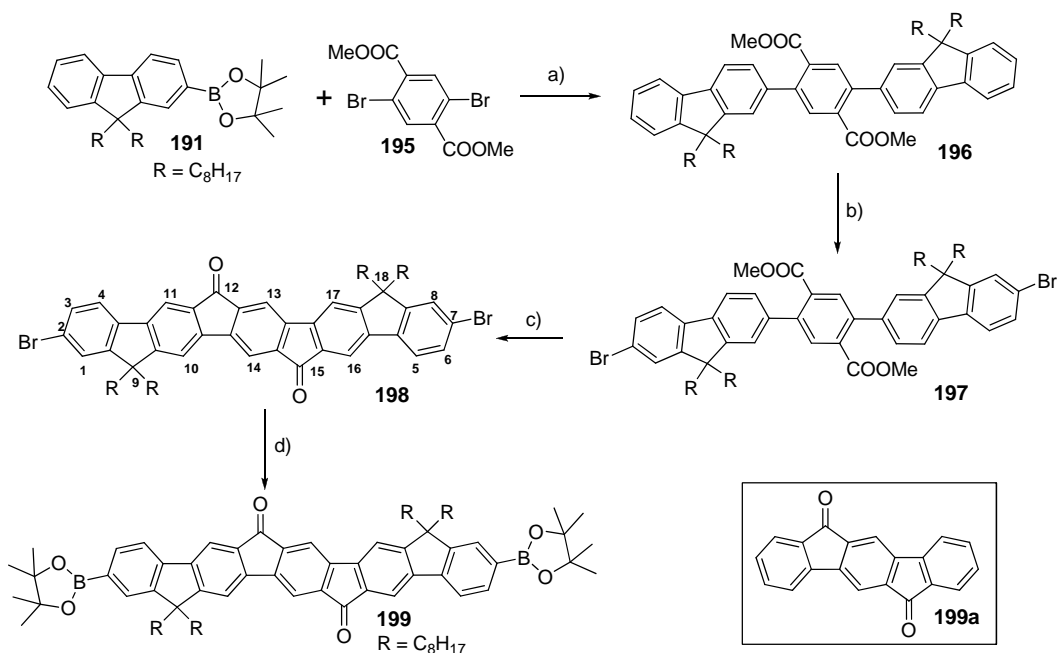


Abbildung 4.7: Synthese von Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno [1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**); Reaktionsbedingungen: a) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 61 %; b) Br₂, AcOH, FeCl₃, 60 °C, 62 %; c) 80%ige H₂SO₄, 165 °C, 78 %; d) PdCl₂(dppf), bispin, KOAc, 1,4-Dioxan, 100 °C, 54 %; ; kleiner Kasten: Indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**199a**)

Das Produkt **198** zeigte trotz zweier Keto-Gruppen dank der Alkylketten eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln. Indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**199a**) dagegen ist nur nach alkalischer Reduktion löslich.⁸ Für die späteren Polymerisationen wurde der Diboronsäureester von **198** benötigt. In einem weiteren Schritt ließ sich dieser darstellen. Die Substitution von Brom durch den Boronsäureester (Miyaura-Reaktion) unter Katalyse von PdCl₂(dppf) und Kaliumacetat als Base ergab **199** in 54 %iger Ausbeute. Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno [1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) wurde mehrmals über Säulenchromatographie aufgereinigt, um eine möglichst saubere Ausgangsverbindung (siehe NMR) für die Polymerisationen zu erhalten.

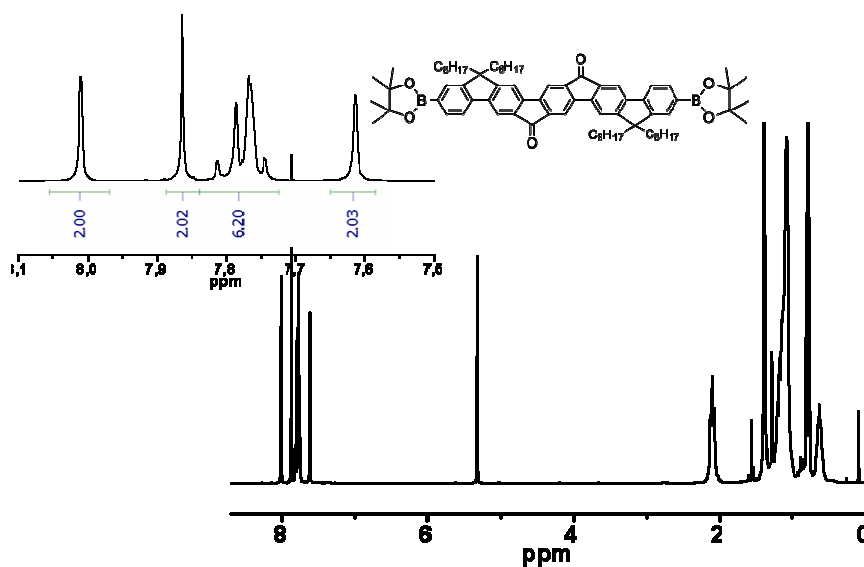


Abbildung 4.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) in CD_2Cl_2 .

Aufgrund der Spiegelsymmetrie waren vier Singulets und 2 Dubletts für die Verbindung im aromatischen Bereich des Spektrums zu erwarten. Während die drei Singulets bei 7.61, 7.86 und 8.02 ppm klar als einzelne Signale detektiert wurden, kam es im Bereich von 7.74 – 7.83 zu einer Überlappung der beiden Dubletts mit dem verbliebenen Singulett.

4.3 Die Synthese von Poly(2,7-Bis(9'-(2'-hexyldecyl)carbazol-2-yl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**200**)

Die Synthese des Polymers **200** erfolgte über Suzuki-Polykondensation von 2,7-Bis[2'-iod-9'-(2-hexyldecyl)carbazol-7'-yl]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**188**) (Donor) und Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) (Akzeptor) in einer Reaktionslösung von Toluol und Wasser über drei Tage. Zur Verbesserung der Materialeigenschaften wurden die Kettenenden mit Phenylboronsäure bzw. Brombenzol einheitlich modifiziert.

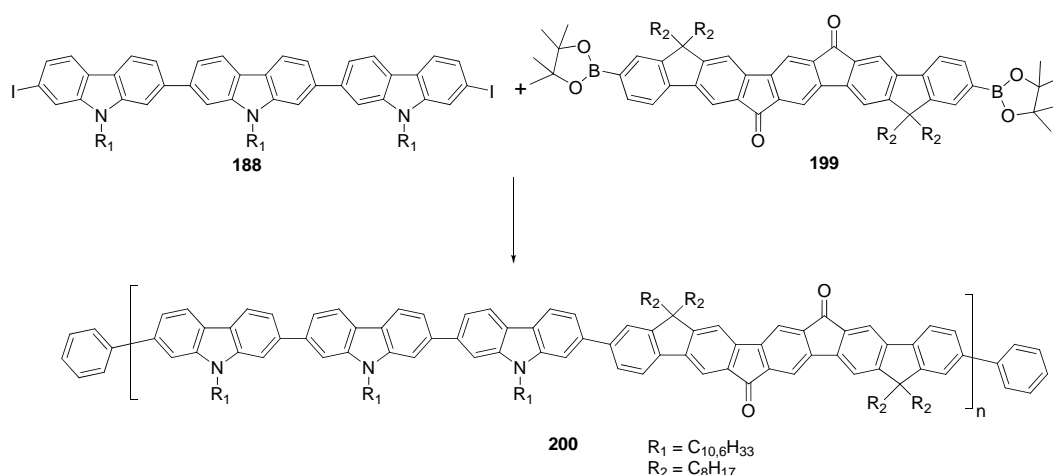


Abbildung 4.9: Darstellung von Polymer **200** durch Suzuki-Kupplung; Reaktionsführung: Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 90 °C, 3 d; Phenylboronsäure, 3 h; Brombenzol, 3 h.

Die GPC-Analyse (PPP-Standard) der in THF gut löslichen Verbindung zeigte lediglich die Bildung von einer Wiederholungseinheit an. Die Reaktion wurde wiederholt, um einen Fehler in der Reaktionsdurchführung auszuschließen. Auch hier konnte aber kein Polymer erhalten werden. Die Reinheit der Ausgangsstoffe **188** und **199** konnte nicht als Ursache dafür verantwortlich sein. Es wurde daher versucht, über einen Wechsel zu einem aktiveren Katalysatorsystem die Polymerisation zu realisieren. Die Kombination aus Palladiumacetat als Palladium-Quelle und Tri-*tert*-butylphosphin als vielseitiger Ligand, der in Gegenwart von Sauerstoff selbstentzündlich und in verschiedensten metallkatalysierten Kupplungen hochreaktiv ist,^{9,10} brachte ebenfalls keinen Erfolg. Die Problematik erinnerte dabei stark an die Homopolymerisation von **129** in Kapitel 2, um zu überprüfen, ob sich auch aus dem Trimer direkt der Makrozyklus darstellen ließe. Dabei wurden weder der Zyklus noch hochmolekulares Polymer ($P_n = 6$) erhalten, wohin gegen sich N-alkyliertes 2,7-Dichlorcarbazol unter den gleichen Yamamoto-Bedingungen sehr gut polymerisieren ließ und zum Erhalt von löslichem Material sogar ein geringer Anteil (2,5 %) an Endcapper zugesetzt werden musste. Es ist an dieser Stelle jedoch noch mal anzumerken, dass sowohl zwischen der Kupplung von kleineren Monomeren und Makromonomeren als auch zwischen Homo- (Yamamoto) und Heteropolymerisationen (Suzuki) ein klarer Unterschied besteht. Bei kleinen Monomeren trägt die reaktive Position im Molekül einen größeren Beitrag zum Molekulargewicht bei als bei Makromonomeren. Folglich sind bei der

Polymerisation von beispielsweise 1 g Monomer (unabhängig von der Stoffmenge) wesentlich mehr polymerisierbare Positionen in der Reaktionslösung, während es für das Makromonomer betrachtet zu einer großen Verdünnung kommt, die die Polymerisation erschwert. Der zweite Aspekt, der noch hinzukommt, hat mit der Polymerisationsmethode zu tun. Für Homokupplungen ist es unwichtig, welches Monomer oder Oligomer sich in der Nähe des Kupplungspartners befindet, da praktisch jeder mit jedem reagieren kann. In Heteropolykondensationen kann nur die Endgruppe A mit der Funktionalität B gekuppelt werden (unabhängig von AA- und BB- bzw. AB-Monomeren). Dies wird aufgrund des anzunehmenden Stufen-Mechanismus im späteren Verlauf der Suzuki-Polymerisation umso bedeutsamer, da die hier gebildeten stäbchenförmigen Oligomere noch schlechter zusammen finden können als die Monomere. In einem Übersichtsartikel zu Suzuki-Polykondensationen konstatierten Schlüter et al. dass Reaktion auf einem Maßstab von deutlich unter 500 mg kaum reproduzierbare Ergebnisse liefern, um sie bezüglich ihres Molekulargewichtes zu vergleichen, da die unterschiedlichen Reaktionsparameter wie die Einhaltung der Stöchiometrie, die Verteilung von geringen Mengen an der Glaswand im Kolben, etc. einen zu großen Einfluss haben.¹¹ Für tatsächlich vergleichbare Studien wird eine Polymerisation von 5 g Monomer vorgeschlagen,¹¹ was für die Darstellung von Donor-Akzeptor-Polymeren hinsichtlich der schon aufwendigen Synthesen der Monomere aber kaum realisierbar erscheint.

Um dennoch die Möglichkeit zu einer Erhöhung des Carbazol-Gehalts im Polymer gegenüber den Verbindungen **107** und **108** von Ming Zhang zu erreichen, stellte sich die Frage, ob sich vielleicht ein leiterverbrücktes Trimer mit **199** polymerisieren ließe. Die Verbrückung würde wie bei Verbindung **201** die Einführung zusätzlicher Löslichkeit vermittelnder Gruppen auf der Rückseite Carbazol-Gerüsts erlauben und durch die Blockierung von vier der sechs reaktiven *para*-Positionen zum Stickstoff den TMS-Iod-Austausch hinsichtlich der Vermeidung von Nebenreaktion zu erleichtern. Die Verwendung von Carbazol in leiterartigen Oligomeren und Polymeren geht unter anderem zurück auf die Arbeiten von Scherf et al.¹² sowie die Dissertationen von Dierschke¹³ und Mishra¹⁴ in der Müllen-Gruppe.

4.4 Die Synthese von Bis-[2,7-diiod-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (**206**)

Das leiterverbrückte Bis-[2,7-dichlor-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (**201**) wurde in der Doktorarbeit von Ashok Mishra bereits dargestellt.¹⁵

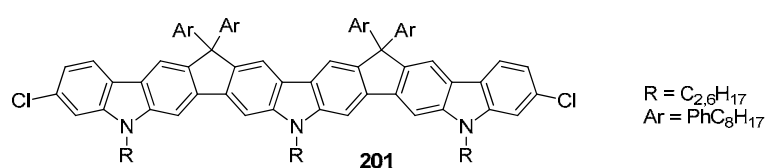


Abbildung 4.10: Leiterverbrücktes Bis-[2,7-dichlor-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (**201**), dargestellt von Ashok Mishra.¹⁵

Aufgrund der Chloratome in 2- bzw. 7-Stellung der äußeren Carbazole eignete es sich aber nicht für die Synthese eines alternierenden Co-Polymers. Deshalb musste nach einem alternativen Weg gesucht werden, wie sich die nicht durch direkte Bromierung zugänglichen 2,7-Positionen so funktionalisieren ließen, damit sie in einer Suzuki-Reaktion gekuppelt werden konnten. Wie schon im Fall der Darstellung des unverbrückten Trimers **188** musste auch hier wieder für die äußeren Carbazol-Einheiten auf den bereits oben beschriebenen Weg mit einem TMS-Iod-Austausch zurückgegriffen werden. Der zentrale Baustein 2,7-Dibrom-9-(2-hexyldecyl)-3,6-bis(4-octylphenylcarbonyl)carbazol (**202**) aus Mishras Arbeit mit jeweils einer Keto-Gruppe in der 3- und 6-Position konnte jedoch erhalten bleiben. Da die beiden Positionen generell aufgrund ihrer *para*-Stellung zum Stickstoff die elektronenreichen, reaktiven Stellen im Carbazol sind, wurde die Einführung der Keto-Gruppen über Friedel-Crafts-Acylierung vorgenommen. Dierschke zeigte bereits in seiner Dissertation, dass sich für die Einführung einer Benzoylgruppe vom entsprechenden Anhydrid ausgehen ließ.² Da es aber für die spätere Polymerisation wichtig war, eine möglichst hohe Löslichkeit der Monomere zu gewährleisten, wurde zusätzlich eine Octylkette in *para*-Position verwendet. Die Reaktionsführung musste dafür nur geringfügig verändert werden.

Statt eines Säureanhydrids war in diesem Fall von dem entsprechenden Säurechlorid auszugehen. In Abbildung 4.11 ist der Syntheseschritt skizziert.

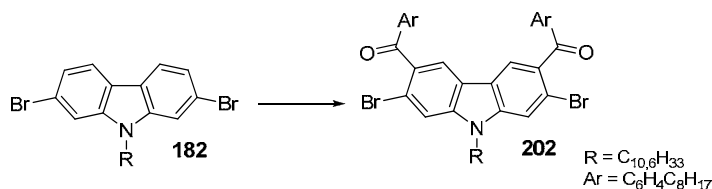


Abbildung 4.11: Friedel-Crafts-Acylierung von 2,7-Dibrom-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**182**); Reaktionsführung: a) $AlCl_3$, *p*-Octylbenzoylchlorid, 1,2-Dichlorethan, 0 °C, 75 %.

Ausgehend von 2,7-Dibrom-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**182**) erfolgte die Acylierung mit *p*-Octylbenzoylchlorid in den 3,6-Positionen des Carbazols mit guter Ausbeute von 75 %. Die Suzuki-Kupplung von **202** und einem leichten Überschuss von 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-(trimethylsilyl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**184**) verlief in ungewöhnlich hoher Ausbeute von 94 % verglichen mit den Trimer-Synthesen in den vorangegangenen Kapiteln.

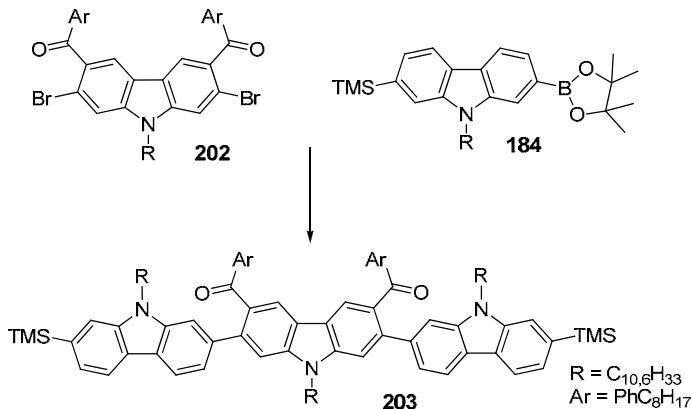


Abbildung 4.12: Darstellung von 2,7-Bis-[2'-(trimethylsilyl)-9'-(2-hexyldecyl)carbazol-7'-yl]-3,6-di-(4-octylphenylcarbonyl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**203**) durch Suzuki-Kupplung von 2,7-Dibrom-9-(2-hexyldecyl)-3,6-bis(4-octylphenylcarbonyl)carbazol (**202**) und 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-(trimethylsilyl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**184**); Reaktionsführung: $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , Aliquat 336, Toluol, H_2O , 85 °C, 94 %.

Dabei blieben auch hier die Trimethylsilylgruppen am Trimer **203** erhalten. Der zweifache Ringschluss an **203** unter Ausbildung der Leiterstruktur erfolgte in zwei Schritten.

Zunächst führte die Zugabe eines Überschusses an *p*-Octylphenyllithium zu einer Reaktionslösung von **203** zur Ausbildung des Diols **204**. Die Isolierung dieser Verbindung einschließlich der chromatographischen Aufreinigung war ohne weiteres nicht möglich. Die Azidität des verwendeten Siliziumoxids für die Säulenchromatographie reichte bereits aus, um teilweise einen oder beide Ringe zu schließen. Im Rohprodukt vor der Aufreinigung konnte per Dünnschichtchromatographie noch keine leiterverbrückte Verbindung **205** nachgewiesen werden. Diese Beobachtung ist insofern bemerkenswert, da Mishra bei der Darstellung von **201** noch die Zwischenstufe nach Säulenchromatographie mit Siliziumoxid isolieren konnte.¹⁵

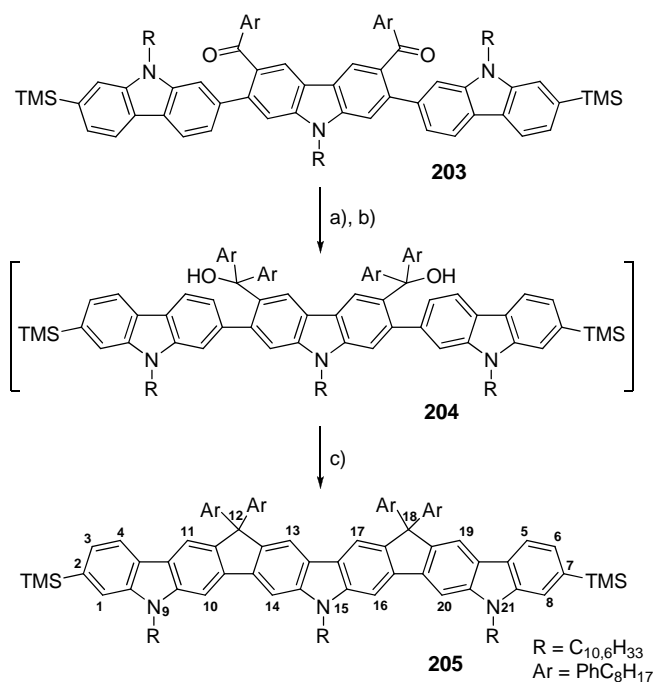


Abbildung 4.13: Darstellung von Bis-[2,7-di-(trimethylsilyl)-9,21-di-(2-hexyldecyl)inden[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (**205**); Reaktionsführung: a) *n*-BuLi, THF, - 78 °C; b) *p*-Bromooctylbenzol, THF, - 78 °C bis RT; c) BF₃·Et₂O, Dichlormethan, RT, 44 %.

Daher wurden die erhaltenen Fraktionen komplett vereinigt und mit BF₃·Et₂O als Lewis-Säure versetzt. Dies führte zur vollständigen Ausbildung der Leiterstruktur. Der Austausch der TMS-Gruppe an **205** wurde mit Iodmonochlorid in Dichlormethan durchgeführt und der Reaktionsverlauf über Dünnschichtchromatographie verfolgt. Bereits nach 20 Minuten war nichts mehr von der Ausgangsverbindung **205** nachweisbar. Trotzdem ergab die chromatographische Aufreinigung mit Siliziumoxid kein sauberes ¹H-NMR-

Spektrum von **206**. Daher wurde noch eine Auftrennung über die präparative Recycling-GPC mit Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt. Die Ausbeute an **206** lag bei 60 %. Damit war der Ertrag an **206** verglichen mit dem des unverbrückten Trimers **188** deutlich höher. Verantwortlich dafür schien die verminderte Anzahl von freien 3,6-Positionen an den Carbazol-Einheiten zu sein. Dort besteht beim TMS-Iod-Austausch immer die Gefahr, dass eine zusätzliche Iodierung erfolgen kann, wie es bei **188** schon beobachtet wurde.

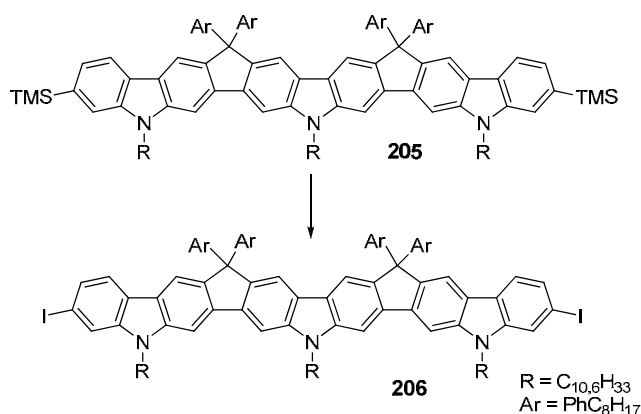


Abbildung 4.14: Darstellung von Bis-[2,7-diiod-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (**206**) durch TMS/Iod-Austausch an **205**; Reaktionsführung: ICl, Dichlormethan, - 20 °C, 20 Min, 60 %.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **206** ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Während die aromatischen Signale im Bereich von 7.4 – 8.1 ppm zu dem Carbazol-Gerüst gehörten, stammten die beiden dazu tieffeldverschobenen Multipletts von den frei beweglichen Phenylen-Einheiten am Rückgrat.

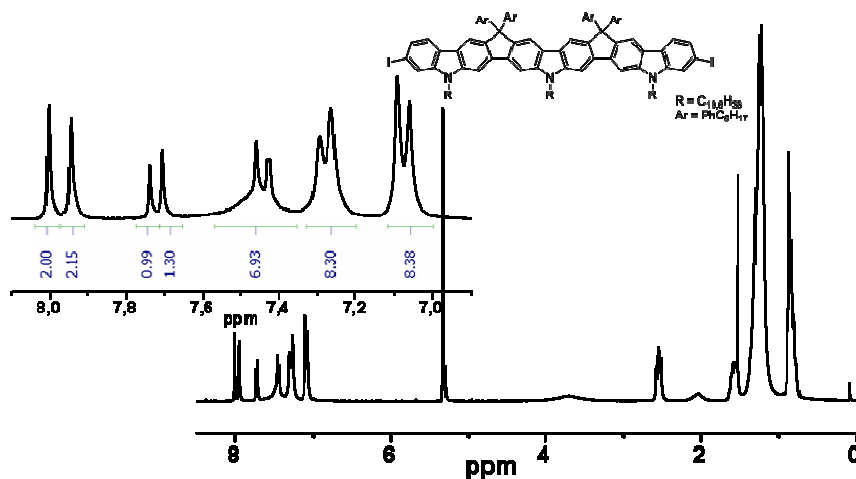


Abbildung 4.15: ¹H-NMR-Spektrum von Bis-[2,7-diiod-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (**206**) in CD₂Cl₂.

4.5 Die Synthese und Charakterisierung von Poly(9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl)-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (207)

Die erfolgreich synthetisierten Monomere **206** und **199** wurden in einer Suzuki-Polykondensation miteinander alternierend zu einem Co-Polymer gekuppelt. Als Katalysator diente Pd(PPh₃)₄ und K₂CO₃ als Base. Das Polymer **207** wurde nach der Aufarbeitung für mehrere Tage mit Aceton in einem Soxhlet-Extraktor behandelt, um niedermolekulare Verbindungen zu entfernen.

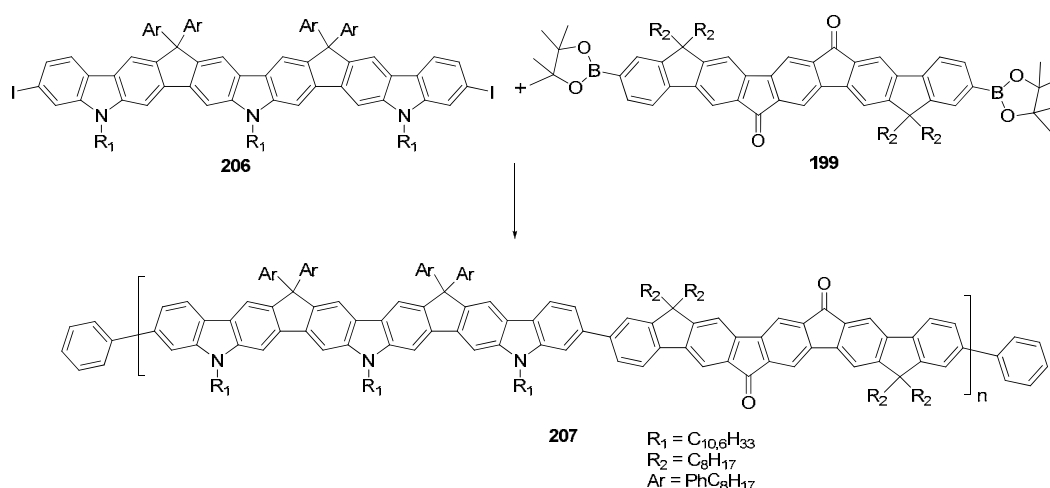


Abbildung 4.16: Suzuki-Polykondensation zur Darstellung von Poly(9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl)-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**207**) aus Bis-[2,7-diiod-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (**206**) als Donor und Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) als Akzeptor. Reaktionsführung: Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 90 °C, 3 d; Phenylboronsäure, 3 h; Brombenzol, 3 h, 49 mg, 42 %.

Die GPC-Analytik ergab für das Polymer **207** nach der Extraktion folgende charakteristischen Werte: $M_n = 11.900$ g/mol, $M_w = 24.500$ g/mol, Polydispersität von 2,06 (PPP Standard). Dies entsprach einer Anzahl von 4 Wiederholungseinheiten, was einer Steigerung gegenüber dem unverbrückten Carbazol-Trimer **188** bedeutete. Wenn man sich zudem überlegt, dass pro Wiederholungseinheit 11 Aromaten gekuppelt wurden, erscheint der Begriff

Polymer bezogen auf 44 Phenylene durchaus gerechtfertigt. Allerdings wurde auch an dieser Stelle wieder deutlich, dass der Aufbau von Donor-Akzeptor-Polymeren über Suzuki-Polymerisation von Bausteinen mit einer Länge von über 2 nm nicht mit kleineren Einheiten hinsichtlich der zu erreichenden Molgewichte vergleichbar ist. Ein Problem mit der Löslichkeit ergab sich bei diesem Ansatz nicht. Sowohl vor als auch nach der Polymerisation waren alle Bestandteile gelöst. Ein Indiz dafür, dass sich die richtigen Reaktionspartner in der Lösung nicht finden, zeigte die Yamamoto-Polymerisation des dichlorsubstituierten Monomers **201** von Ashok Mishra. Dort erreichte er eine durchschnittliche Molmasse von $M_n = 23.000$ g/mol, was in etwa 15 Wiederholungseinheiten entsprach.¹⁵ Allerdings kann bei einer solchen Homokupplung jede reaktive Endgruppe miteinander reagieren, während bei der Heterokupplung sich die richtigen Reaktionspartner finden müssen. Dies dokumentierte sich in den nur halb so vielen Einzelkupplungen gegenüber Ashok Mishras Synthese. Ein Vergleich von **207** mit dem Polymer **107** von Ming Zhang, ebenfalls über Suzuki-Reaktion von **104** mit **199** als Akzeptor dargestellt, ergab eine ähnliche Molmassenverteilung ($M_n = 10.000$ g/mol), jedoch mit einer geringere Dispersität (1,38).¹

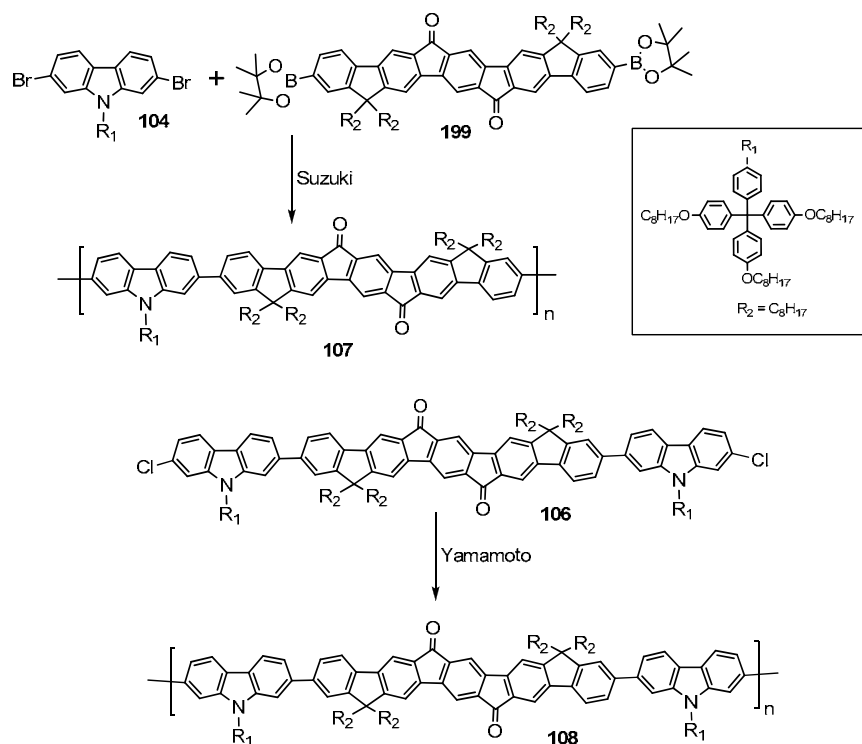


Abbildung 4.16a: Suzuki-Polykondensation zur Darstellung von Polymer **107** sowie die Synthese von Polymer **108** unter Yamamoto-Bedingungen.¹

Die durchschnittliche Anzahl an Wiederholungseinheiten betrug $P_n = 5$ und verdeutlicht, dass sich über Suzuki-Reaktion von Carbazol-Donoren wie **104** oder **207** mit **199** als Akzeptor nur geringe Molgewichte erzielen lassen. Hierbei sei angemerkt, dass Monomer **104** zwar nicht wegen seiner Länge, aber aufgrund seines Molekulargewichts von über 1000 g/mol als Makromonomer (Verdünnung der polymerisierbaren Gruppen) anzusehen war. Währenddessen ließ sich Polymer **108** wieder hochmolekular über Yamamoto-Polymerisation von **106** darstellen.¹ Das Konzept zur Darstellung von alternierenden Donor-Akzeptor-Polymeren schließt allerdings in dem Fall mangels alternativer Monomere die Verwendung von Homopolymerisationen aus, was zu einer höheren Anzahl an Wiederholungseinheiten führen könnte.

Die optischen Eigenschaften von **207** wurden mit UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In Abbildung 4.17 ist das Absorptionsspektrum, aufgenommen in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l, zu sehen (rot). Der Film auf Quarzsubstrat wurde über drop-casting (1 mg/1 ml) hergestellt.

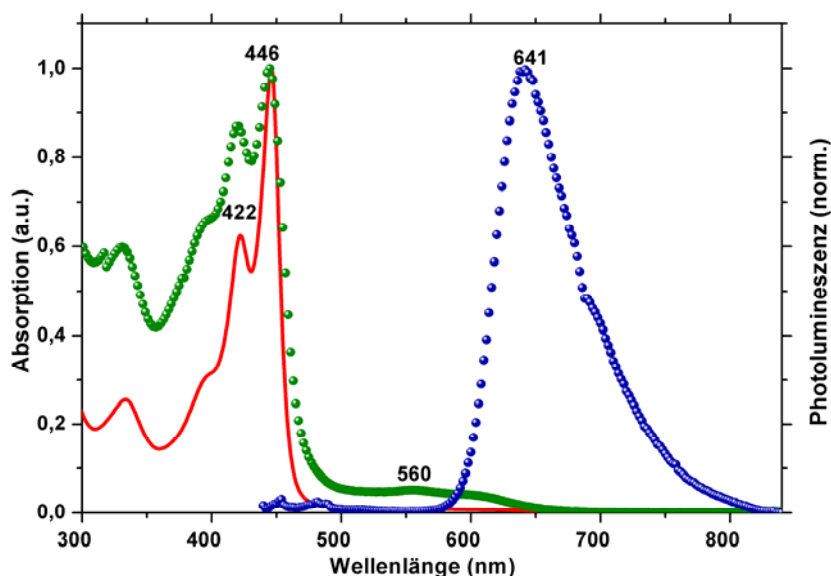


Abbildung 4.17: Absorptionsspektrum (rot) von Poly(9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl)-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol-*al*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**207**) in Chloroform ($c = 10^{-6}$ mol/l); grün (Absorption im Film), blau (Emission im Film).

Das Absorptionsspektrum in Lösung zeigte ein Maximum bei 446 nm sowie zwei Seitenbanden bei 399 und 422 nm. Sie stammen von π - π^* -Übergängen im Rückgrat des Co-Polymers, wobei sowohl der Donor als auch der Akzeptor mit seiner leiterverbrückten Pentaphenylen-Einheit dazu beitragen.³ Die Absorption bei etwa 560 nm war sehr schwach,^{3,16} was sich mit den Ergebnissen von Ming Zhangs Polymeren **107** und **108** deckte. Dort wurde die Bande einem n- π^* -Übergang der Carbonyle zugeordnet.¹ Ebenfalls im Spektrum zu erkennen war die für steife, leiterartige Strukturen typische scharfe Absorptionskante, resultierend aus den begrenzten Rotationsmöglichkeiten der verbrückten Einheiten.¹² Der molare Extinktionskoeffizient ϵ wurde ebenfalls bestimmt. Die Grafik dazu ist im experimentellen Teil angefügt. Die Beteiligung eines internen Charge-Transfer-Übergangs an der Absorption bei 560 nm konnte über Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln nachgewiesen werden. Der Einfluss des Lösungsmittels auf einen solchen geladenen Zustand wird deutlich, wenn man die Polarität verändert. Je nachdem ob eine negative oder positive Solvatochromie (Abhängigkeit der Farbe eines Stoffes vom Lösungsmittel) vorliegt, führt ein polareres Lösungsmittel mit den Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle untereinander sowie mit der Verbindung zu einer Stabilisierung oder Destabilisierung des Energieniveaus des elektronischen Grundzustandes.¹⁷ Bei der negativen Solvatochromie wird das HOMO immer weiter abgesenkt, je polarer das Lösungsmittel wird. Das Niveau des angeregten Zustandes wird hingegen kaum beeinflusst. Somit ist mehr Energie für die Anregung notwendig und die langwelligste Absorptionsbande erscheint hypsochrom verschoben.¹⁸ Verbindungen mit einer positiven Solvatochromie weisen dagegen eine analoge Bandenverschiebung zu höheren Wellenlängen auf.¹⁸

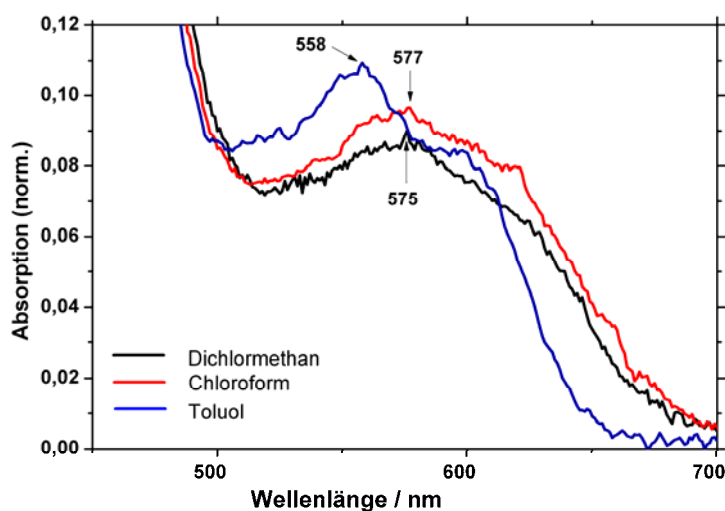


Abbildung 4.18: Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von Poly(9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl)-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**207**) von der Polarität unterschiedlicher Lösungsmittel ($c = 10^{-6}$ mol/l).

Der Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die langwelligste Absorptionsbande von **207** wurde daher untersucht. Das Spektrum ist in Abbildung 4.18 zu sehen. Durch das Erhöhen der Polarität des Lösungsmittels von Toluol über Chloroform hin zu Dichlormethan verschob sich die Absorption von 558 nm auf 577 nm. **207** zeigte somit bezogen auf die bathochrome Veränderung dieser Bandenlage eine positive Solvatochromie.

Das UV-Vis-Spektrum von **207** im Film (Abb. 4.17) zeigte die gleichen Absorptionsmaxima bei 422 und 446 nm wie in Lösung. Eine deutliche Verbreiterung der Banden wie bei den Polymeren **107** und **108** von Zhang und Müllen et al. trat hier nicht auf.¹ In der Publikation wurde diese Bandenverbreiterung in Kombination mit einer stärkeren Intensität der Absorption bei 560 nm und einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima als ein Zeichen für eine stärkere π - π -Wechselwirkung und –Stapelung der Akzeptor-Einheiten in der Hauptkette gedeutet.¹ Dies ließ sich aufgrund der nahezu unveränderten Lage und Form der Absorptionsbanden beim Übergang Lösung/Film nicht direkt auf Polymer **207** übertragen. Die optische Bandlücke E_g^{opt} des Polymers, die aus dem Absorptionsspektrum im Film näherungsweise bestimmt wurde, lag bei etwa 1,91 eV (650 nm).

Die Fluoreszenz im Film (Anregung bei 446 nm) erfolgte ausschließlich aus der Akzeptor-Einheit von **207**, was für einen vollständigen Energietransfer vom

Donor auf den Akzeptor sprach.^{19,20} Das Emissionsmaximum von Polymer **207** lag bei 641 nm und damit 54 nm hypsochrom verschoben gegenüber **107**.¹ Leider wurden für Polymer **108** keine Daten hinsichtlich der Photolumineszenz im Film angegeben, so dass sich nur spekulieren ließ, ob diese deutliche Bandenverschiebung mit der Länge der Carbazol-Einheit im Polymer oder durch die Leiterstruktur im Donor bedingt wurde. Würde Verbindung **108** im Film eine Emission zwischen 641 und 695 nm zeigen, so wäre dies mit dem gestiegenen Carbazol-Gehalt im Polymer in Relation zu setzen.

In der Arbeit von Zhang und Müllen et al. war darüber hinaus bei einem Vergleich der Fluoreszenz des Akzeptors **199** mit dem Polymer **108** bei gleicher Konzentration ($2,8 \cdot 10^{-4}$ M) in THF festgestellt worden, dass der Akzeptor alleine eine Emission zeigte, während es im Polymer zu einer Auslöschung kam.¹ Auch bei anderen Konzentrationen wurde dieses Phänomen beobachtet. Dieses Ergebnis unterstützte dabei die Annahme, dass es nach der Photoanregung zu einem Zustand getrennter Ladungen kam, was unter anderem für die Darstellung von Solarzellen sehr vorteilhaft wäre.¹

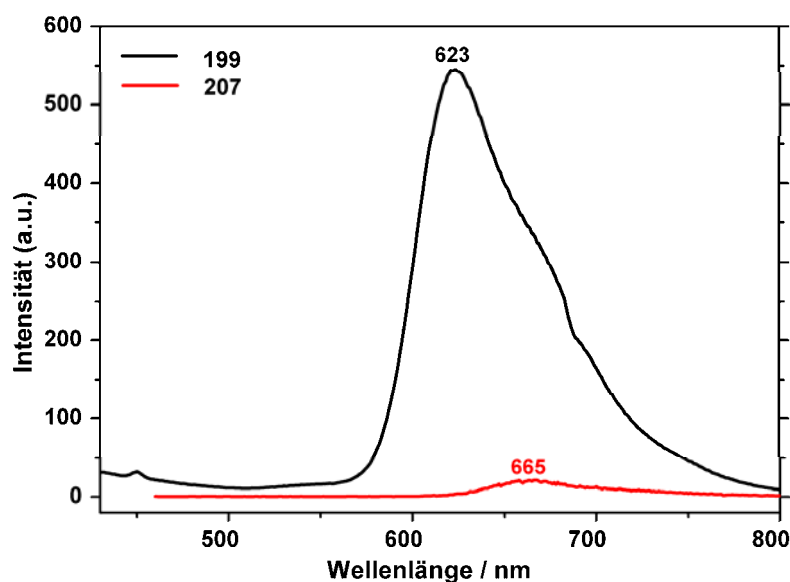


Abbildung 4.19: Fluoreszenzspektrum von Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) (schwarz) allein und im Polymer **207** (rot) bei gleicher Konzentration ($9,6 \cdot 10^{-5}$ M) des Akzeptors in THF.

Um zu untersuchen, ob es auch im Polymer **207** infolge eines Ladungstransfers zu einer Auslöschung der Fluoreszenz kommt, wurden zwei Lösungen von **199** und **207** separat voneinander (jeweils mit gleicher Akzeptor-Konz.; $c = 9,6 \cdot 10^{-5}$ M)

vermessen. In Abbildung 4.19 ist das Spektrum zu sehen. Die Anregung des Akzeptors erfolgte bei 396 nm,¹ wohingegen das Polymer **207** bei 446 nm angeregt wurde. Es wurde keine Emission von der Carbazol-Einheit beobachtet, was auf einen vollständigen Energietransfer vom Carbazol-Donor zum Akzeptor hindeutete.^{19,20} Wie im Fall der Polymere **107** und **108** zeigte auch hier der Akzeptor alleine eine starke Fluoreszenz, während die Emission im Polymer fast vollständig ausgelöscht wurde. Normalerweise zeigen konjugierte Polymere in Lösung eine starke Photo- und Elektrolumineszenz.^{21,22} Erst durch die Zugabe eines zusätzlichen Akzeptors wie Fulleren kommt es zu einer Depopulation des angeregten Zustandes im Polymer. Da der photoinduzierte Ladungstransfer auf das Fulleren wesentlich schneller erfolgt als die strahlende Deaktivierung, kann keine Photolumineszenz beobachtet werden.²² Die Auslöschung der Fluoreszenz in Polymer **207** trotz der Abwesenheit eines weiteren Akzeptors lässt den Schluss zu, dass es hier wie für **108** zu einem ladungstrennten Zustand kommt, wobei das Polymer selbst als Akzeptor fungiert. Während in Lösungen hauptsächlich intramolekulare Prozesse dominieren, ermöglicht der engere Kontakt zwischen den einzelnen Ketten im Film auch einen intermolekularen Ladungstransport.²³

Die Möglichkeit, aktiv Einfluss auf die Größe der Bandlücke eines Polymers zu nehmen, besteht in der Auswahl des Donors und Akzeptors. Die Bandlücke wird dabei bestimmt durch die Lage der einzelnen Molekülorbitale. Je höher sich das HOMO des Donors befindet, desto stärker ist sein elektronenabgebender Charakter.²⁴ Umgekehrt zeichnet einen starken Akzeptor ein niedrig liegendes LUMO aus.²⁴ Das Konzept zum Aufbau von Donor-Akzeptor-Polymeren aus Makromonomeren mit einer Länge von mindestens 1,5 nm ließ aufgrund mangelnder Alternativen zu **199** keinen Austausch des Akzeptors zu. Der Donor **206** hingegen bot durch den Ersatz von Carbazol-Einheiten zugunsten von Thiophen die Möglichkeit, den elektronenreichen Charakter weiter zu verstärken. Ein guter Vergleich der Eigenschaften der beiden elektronenspendenden Verbindungen Thiophen und Carbazol bietet sich bei der Betrachtung ihrer Homopolymere. Poly(2,7-carbazol) hat eine relativ große Bandlücke von etwa 3 eV, die aus dem tiefliegenden HOMO (- 5,6 eV) resultiert.²⁵ Während sich aus der Lage des höchstbesetzten Molekülorbitals eine gute Leerlaufspannung V_{oc}

erwarten lässt,²⁶ findet praktisch keine Absorption von Photonen jenseits von 450 nm statt.²⁵

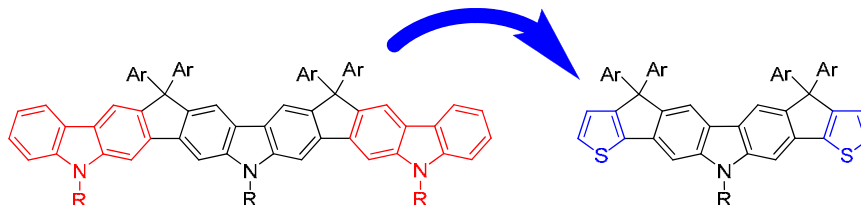


Abbildung 4.19a: Schematische Darstellung des Übergangs vom reinen leitverbrückten Carbazol-Donor zu einem gemischten Thiophen-Carbazol-Derivat.

Im Gegensatz dazu weist Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) aufgrund seines hochliegenden HOMOs (- 5,2 eV) eine niedrigere Bandlücke und damit eine gute Absorptionscharakteristik (breite Bande, hoher Absorptionskoeffizient) bis 600 nm auf.²⁵ Die geringe Differenz zum LUMO von PCBM als Akzeptor zur Trennung der Exzitonen begrenzt jedoch die Leerlaufspannung auf rund 0,6 V. Die Problematiken, die bei den Homopolymeren auftauchen, machen den Donor-Akzeptor-Ansatz so attraktiv. In diesem Fall war durch die Integration von Thiophen in die Leiterstruktur des Donors nicht nur eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums möglich, sondern es sollte durch die höhere Donorstärke insbesondere zu einer intensiveren Charge-Transfer-Bande kommen.

4.6 Die Synthese und Charakterisierung von Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (211)

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Lewis-Säure-katalysierte Ringschluss von Carbazol auf ein anderes Carbazol beschrieben. Diese doppelte intramolekulare Zyklisierung unter Ausbildung einer planaren Geometrie des Makromonomers ließ sich auch auf andere Kombinationen von Molekülen übertragen.

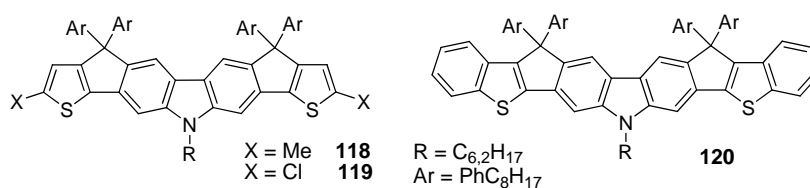


Abbildung 4.20: Leiterstrukturen mit Carbazol und Thiophen von Mishra.¹⁵

Für die Darstellung von Verbindungen des Typs **118** - **120** kann prinzipiell der Ringschluss vom Carbazol zum Thiophen oder umgekehrt erfolgen. Eine deutlich höhere Ausbeute wird allerdings erreicht, wenn der Ringschluss vom Carbazol auf das Thiophen erfolgt, da nur eine Möglichkeit für die Bildung eines Fünfrings besteht (siehe Abbildung 4.20a). Im umgekehrten Fall wäre aufgrund der elektronenreichen 1- bzw. 8-Position im Carbazol mit 3 Isomeren zu rechnen, wobei die Ausbeuten an beiden unteren Isomeren aufgrund der sterischen Wechselwirkungen geringer ausfallen würden. Da aber sowieso die Einführung der notwendigen Keto-Gruppe am Carbazol leichter vonstatten geht als am Thiophen in der 3-Position, wurde der ersten Variante gefolgt.

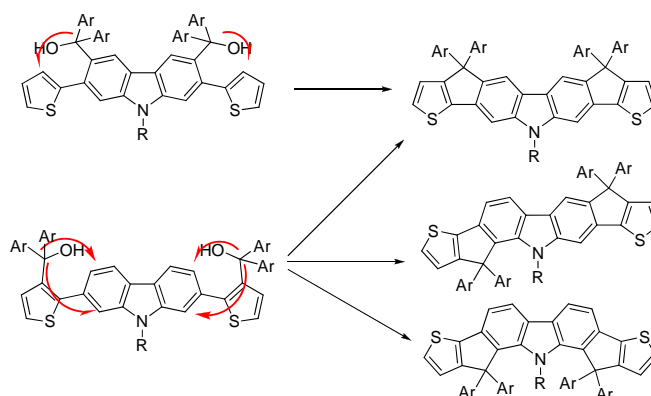


Abbildung 4.20a: Lewis-Säure-katalysierter Ringschluss von Carbazol auf Thiophen und umgekehrt sowie die daraus resultierenden Isomere.

Wie im Falle des Carbazol-Trimers **201** wurde auch die Kombination von Carbazol und Thiophen für die Synthese von wohl definierten Oligomeren von Mishra beschrieben (Abbildung 4.20).¹⁵ Die Einführung der Chloratome an Verbindung **118** ermöglichte in seinem Fall wie schon bei den reinen Carbazol-Leiterstrukturen nur die Homopolymerisation. Es zeigte sich dabei, dass die Löslichkeit trotz vorhandener Alkylketten nicht ausreichend war, um höher molekulare Oligomere oder Polymere als Dimere und Trimere zu erhalten. Das Auftreten des Ausfallens niedermolekularer Verbindungen während der

Polymerisation wurde mit einer möglicherweise hohen Tendenz zur intermolekularen Packung der Dimere und Trimere versucht zu erklären.¹⁵ Da für die Verwendung in Co-Polymeren noch ein weiterer Baustein in das Polymergerüst eingebaut wird, der für zusätzliche Löslichkeit sorgen kann, wurde die Grundstruktur von Verbindung **118** infolge der größeren Donorstärke als sinnvolle Variante zu Makromonomer **206** angesehen. In Abbildung 4.21 ist der daraufhin entwickelte Syntheseweg beschrieben.

Ausgehend von Carbazolderivat **202** erfolgte zu Beginn eine Stille-Reaktion mit 2-Tributylstannylthiophen und Pd(PPh₃)₄ als Katalysator mit fast quantitativer Umsetzung zu **208** (99 %). Das Versetzen von **208** mit *p*-Octylphenyllithium in wasserfreiem THF bei –78 °C formte das Diol **209**.

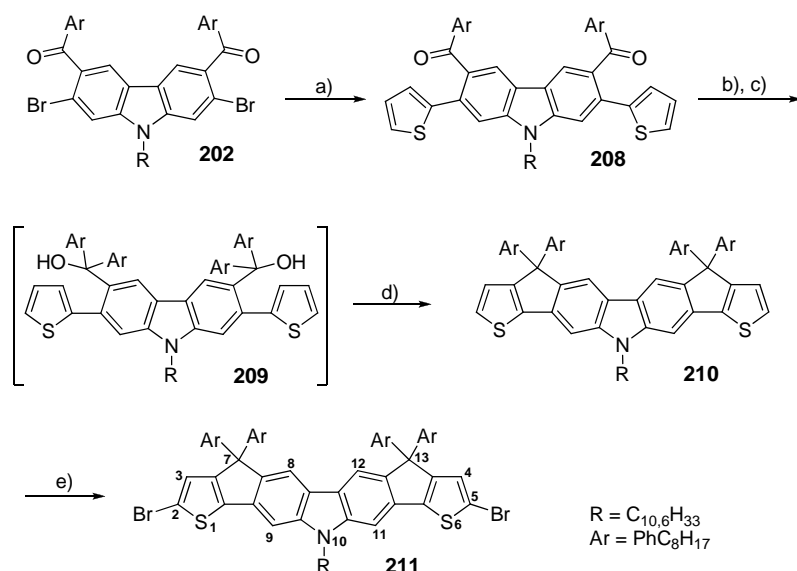


Abbildung 4.21: Syntheseroute für Bis-[2,5-dibromthienyl][1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**); Reaktionsführung: a) 2-Tributylstannylthiophen, Pd(PPh₃)₄, THF, 65 °C, 99 %; b) *n*-BuLi, THF, –78 °C; c) *p*-Bromooctylbenzol, THF, –78 °C bis RT; d) BF₃·Et₂O, THF, 45 % (bezogen auf b – d); e) NBS, AcOH, CHCl₃, RT, 82 %.

Dieses ließ sich über Säulenchromatographie nicht isolieren. Auch hier erfolgte wieder unter dem aziden Charakter des Säulenmaterials (SiO₂) ein teilweiser Reaktionsfortgang zur Verbindung **210**. Um alle erhaltenen Fraktionen vollständig in die Leiterstruktur zu überführen, wurde BF₃·Et₂O zu einer vereinten Dichlormethan-Lösung gegeben. Für die beiden Schritte (Ausbildung des Diols und Ringschluss) wurde eine Ausbeute von 45 % berechnet. Die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid überführte **210** in die benötigte halogenierte Form **211** (82 %).

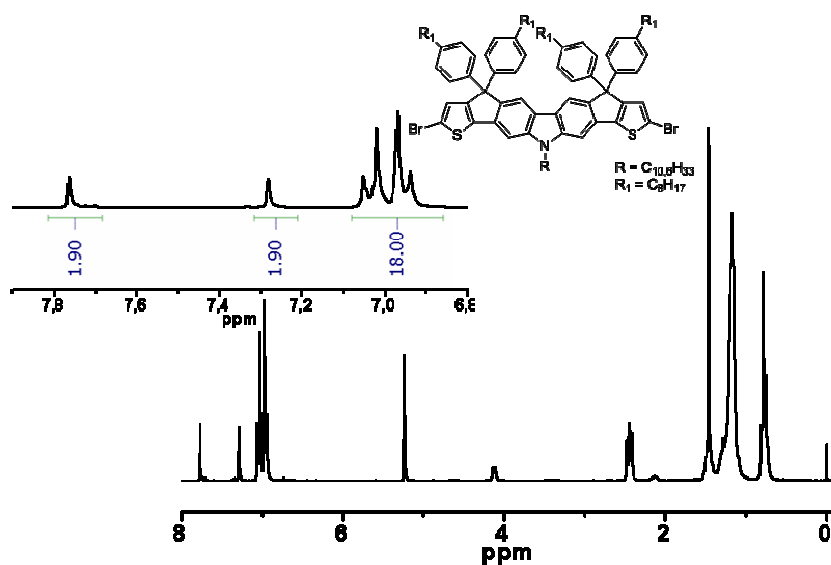


Abbildung 4.22: ^1H -NMR-Spektrum von Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**) in CD_2Cl_2 .

Die Struktur und die Reinheit der Verbindung **211** konnte über ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Aufgrund der Spiegelsymmetrie war mit drei Singulettts und 2 Dubletts zu rechnen. Eines der drei Singulettts des Polymerrückgrats wurde dabei vom Multipllett bei 6.9 – 7.1 ppm überlagert, was auch das Integralverhältnis zeigte.

4.7 Die Synthese und Charakterisierung von Poly(bis-[thienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*a/t*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**212**)

In einer weiteren Suzuki-Polykondensation wurde das Polymer **212** aus dem Donor Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**) und Akzeptor Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) dargestellt. Die verwendeten Bedingungen entsprachen dabei den beiden vorangegangenen Polymerisationen.

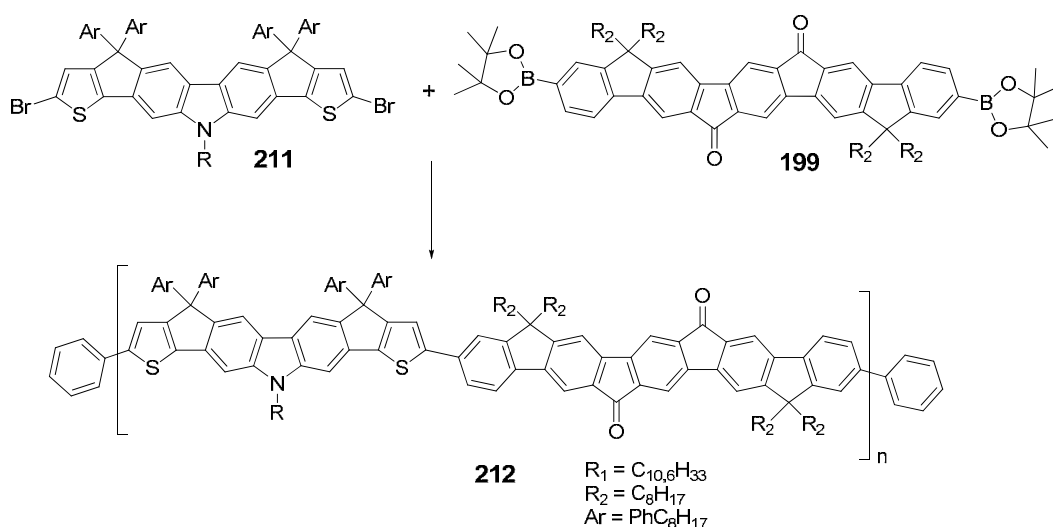


Abbildung 4.23: Suzuki-Polykondensation zur Darstellung von Polymer **212** aus Bis-[2,5-dibromthienyl][1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**) als Donor und Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluorene-12,15-dion (**199**) als Akzeptor; Reaktionsführung: Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 90 °C, 3 d; Phenylboronsäure, 3 h; Brombenzol, 3 h, 62 mg, 40 %.

Das durchschnittliche Molekulargewicht wurde über GPC nach Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat analytisch bestimmt. Für M_n bzw. M_w ergaben sich Werte von 19.100 g/mol respektive 26.400 g/mol (PPP Standard). Dies entsprach einer Polydispersität von 1,38. Das gut in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymer **212** hatte demnach zwischen 8 und 9 Wiederholungseinheiten. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Polymeren **107** und **207** mit einem reinen Carbazol-Donor konnte hier über die Suzuki-Polykondensation ein doppelt so hohes Molekulargewicht erzielt werden. Da die Länge der Donor-Einheit **211** zwischen den beiden verwendeten Monomeren **104** und **206** lag und die sperrigen octylsubstituierten Phenylgruppen an der Leiterstruktur von **206** übernommen wurden, konnte die Ursache für die Verbesserung bei der Polymerisation nicht darin liegen. Während die Kupplung allerdings im Fall der Polymere **107** und **207** über die Carbazol-Einheiten erfolgte, stehen nun Thiophene als endständige Reaktionspartner. Deren erhöhte Elektronendichte im Aromaten gegenüber Carbazol sollte eigentlich zu keiner verbesserten Suzuki-Kupplung führen, da in der Regel elektronenarme Arylhalogenide mit elektronenreichen Boronsäuren/-estern einfacher miteinander reagieren.²⁷ Thiophenboronate in der umgekehrten Variante gelten allerdings als instabil.

Die optischen Eigenschaften von Polymer **212** wurden mit UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In Abbildung 4.24 ist das Absorptionsspektrum, aufgenommen in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l, zu sehen (rote Linie). Der Film auf Quarzsubstrat wurde über drop-casting (1 mg/1 ml) hergestellt.

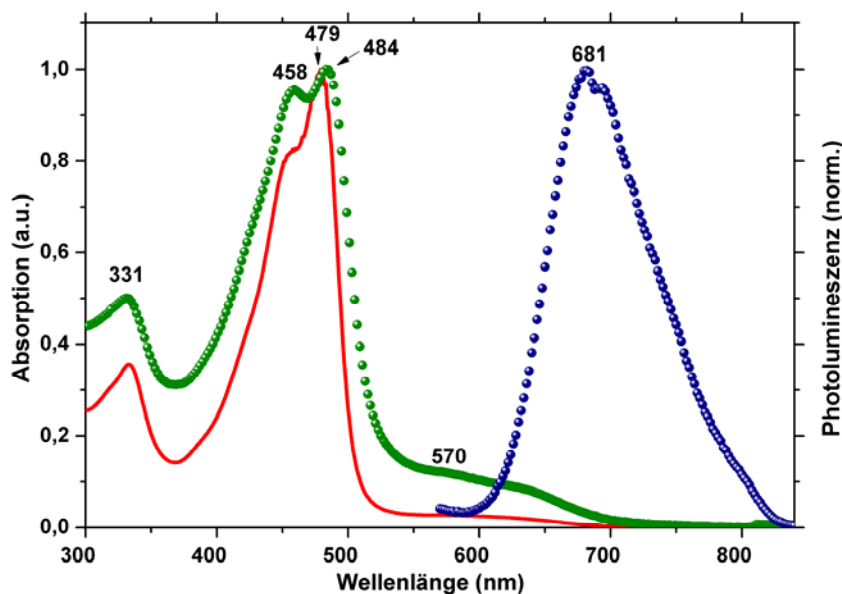


Abbildung 4.24: Absorptionsspektrum (rot) von Poly(bis-[thienyl[1,2-*b*]indeno-7,7',13,13'-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-bis[9,9',18,18'-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**212**) in Chloroform ($c = 10^{-6}$ mol/l); grün (Absorption im Film), blau (Emission im Film).

Das Absorptionsspektrum in Lösung zeigte ein Maximum bei 479 nm sowie eine Seitenbande bei 458 nm. Damit ergab sich durch den Austausch von zwei Carbazol-Einheiten gegen Thiophen eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums (π - π^* -Übergang) von fast 40 nm gegenüber Polymer **207**. Die Absorption bei etwa 570 nm war wieder schwach^{3,16} und konnte dem n - π^* -Übergang der Carbonyle zugeordnet werden.¹ Die für steife, leiterartige Strukturen typische scharfe Absorptionskante¹² aufgrund der begrenzten Rotationsmöglichkeiten in den einzelnen Donor- und Akzeptor-Blöcken im Polymer war hier nicht so stark ausgeprägt. Im Film zeigten sich breitere Banden, und das Absorptionsmaximum war um 5 nm leicht bathochrom verschoben (484 nm). Die Absorption bei rund 570 nm war auch im Vergleich zu Polymer **207** im Film intensiver. Dies ließ sich mit der Einführung der Thiophene in das Donormolekül und der damit verbundenen gestiegenen Donorstärke erklären. Der

größere Elektronen-abgebende Charakter von Thiophen verstärkte somit den Charge-Transfer-Zustand und führte zu einer intensiveren Bande. Die Abschätzung der optischen Bandlücke E_g^{opt} ergab einen Wert von etwa 1,77 eV (700 nm). In Lösung zeigte Polymer **212** bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm nahezu keine Fluoreszenz.

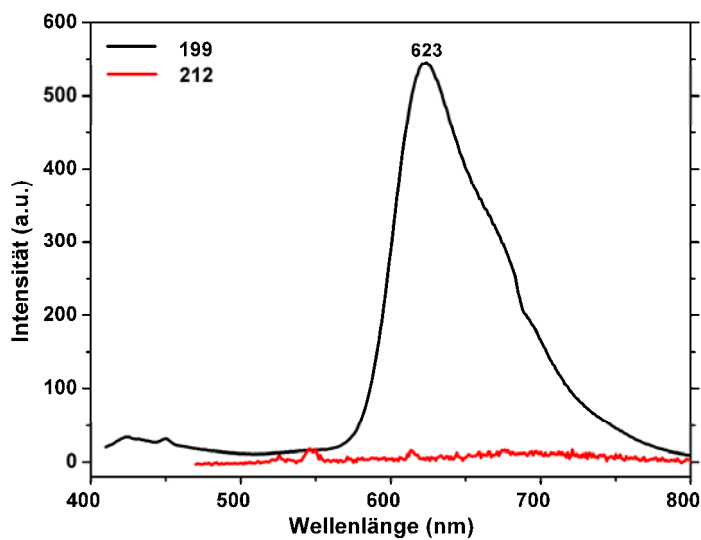


Abbildung 4.25: Fluoreszenzspektrum von Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) (schwarz) allein und im Polymer **212** (rot) bei gleicher Akzeptor-Konzentration ($9,6 \cdot 10^{-5}$ M) in THF.

In Analogie zu Polymer **207** wurde auch hier die Fluoreszenz von **212** mit der von Akzeptor **199** alleine bei gleicher Konzentration an Akzeptor-Einheiten verglichen. Es zeigte sich eine noch deutlichere Auslöschung der Emission (zum Vergleich siehe Abbildung 4.19). Während der Akzeptor alleine eine Fluoreszenz zeigte, war für das Polymer nichts zu detektieren. Daher lag auch hier der Schluss nahe, dass nach der Photoanregung ein ladungstrennter Zustand auftrat.¹

Das Emissionsspektrum im Film (Anregung bei 480 nm) zeigte ein Maximum bei 681 nm. Da für die Donor-Einheit keine Fluoreszenz beobachtet wurde, resultierte die Emission aus einem vollständigen Energietransfer des Donors auf den Akzeptor. Verglichen mit dem Spektrum von **207** war nach dem Absorptionsmaximum auch das Emissionsmaximum um 40 nm bathochrom verschoben.

Die Untersuchung von Polymer 212 in OPVs

Die Solarzellen wurden in unserem Arbeitskreis in Kooperation mit Miaoyin Liu angefertigt und untersucht. Als Anode diente ein mit ITO-beschichtetes Glassubstrat. Für einen effizienten Lochtransport wurde darauf eine PEDOT:PSS-Schicht aufgetragen.²⁸ Durch Aufschleudern einer gemeinsamen Lösung des Polymers und des Akzeptors wurde die Zelle mit dem Komposit beschichtet. Die Auftragung der Metallkathode (Silber) erfolgte durch Aufdampfen des Metalls unter Vakuum. Um das ideale Verhältnis zwischen Polymer und Akzeptor herauszufinden, wurde die Zusammensetzung des Komposits mehrmals variiert. Die untersuchten Molverhältnisse (Polymer/Akzeptor) waren wie folgt:

$$\text{Polymer 212 : PCBM[70]} \quad - \quad 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$$

Es zeigte sich dabei, dass ein Verhältnis von 1 : 2 das beste Ergebnis brachte.

Die entsprechende Konfiguration der Solarzelle lautete daher:

$$[\text{ITO/PEDOT:PSS/212:PCBM[70]}(1:2) / \text{Ag}]$$

In Abbildung 4.26 ist die Strom-Spannungskennlinie der betreffenden Zelle gezeigt.

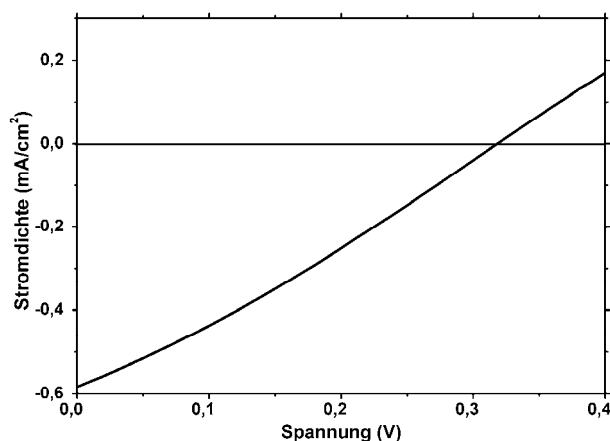


Abbildung 4.26: Strom-Spannungskennlinie der [ITO/PEDOT:PSS/212-PCBM[70]] (1:2)/Ag-Solarzelle. Die Daten wurden mit simuliertem Sonnenlicht (AM 1,5; 100 mW/cm²) gemessen.

Die erzeugte Photospannung, die in Relation zu dem Abstand des HOMO-Niveaus des Donors zum LUMO-Niveau des Akzeptors steht,²⁹ wies eine Wert

von $V_{oc} = 0,32$ V auf. Der Kurzschlussstrom wurde mit $I_{sc} = 0,58$ mA/cm² gemessen. Der Füllfaktor für diese Zelle wurde mit einem sehr niedrigen Wert von lediglich $FF = 0,28$ ermittelt. Die externe Quanteneffizienz η_e betrug unter Beleuchtung (AM 1,5; 100 mW/cm²) 0,06 %. Der geringe Füllfaktor resultierte in erster Linie aus dem nur schwachen Kurzschlussstrom, was bereits für Polymer **207** beobachtet wurde. Beide Donor-Moleküle **206** und **211** trugen am Rückgrat räumliche anspruchsvolle Einheiten, die höchstwahrscheinlich einen engen intermolekularen π - π -Abstand zwischen den Polymersträngen verhinderten. Ein Zeichen dafür war eine kaum bemerkbare Verbreiterung der Absorptionsbanden beim Übergang von der Lösung zum Film. Eine Folge der Stärkung des Donors im Polymer **212** gegenüber dem vorangegangenen Polymer **207** wurde durch ein um 40 nm bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum sichtbar, welches die Absorption von weiteren Photonen mit niedrigerer Energie ermöglichte. Auch die Bande des n - π^* -Übergangs der Carbonyl-Gruppen war intensiver, was auf die stärkere Donorwirkung zurückzuführen war.

Um noch einen Schritt weiterzugehen und zu untersuchen, ob sich die Eigenschaften der Solarzelle (insbesondere die Erhöhung des Photostroms) durch den vollständigen Austausch von Carbazol gegen Thiophen weiter verbessern würden, wurde ein Thiophen-Oligomer gesucht, das möglichst nahe an die hier gesetzte Vorgabe eines Makromonomers mit einer Länge von 1,5 nm oder länger herankam. Dementsprechend musste das Monomer mindestens fünf Thiophen-Ringe beinhalten. Leiterförmige Strukturen von Thiophen mit einer sp^3 -Verbrückung zur notwendigen Einführung von löslichkeitsvermittelnden Alkylketten wurden mit dieser Länge (Struktur **A** in Abbildung 4.26a) in der Literatur bislang nicht beschrieben, was sicherlich mit dem sehr aufwendigen Syntheseweg zusammenhängt.

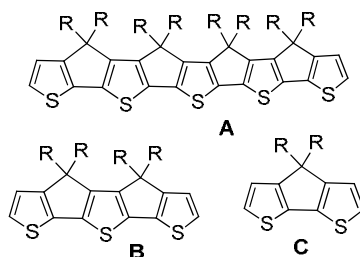


Abbildung 4.26a: Thiophen-Oligomere mit Methin-Brücken.

Selbst über Verbindung **B** mit drei Thiophenen gibt es nur zwei Veröffentlichungen, wobei eine davon eine theoretische Betrachtung ist,³⁰ und die andere lediglich über die Synthese von **B** als Modellverbindung ohne Alkylketten berichtet.³¹ Die kleinste Einheit ist das Cyclopentadithiophen **C**,³² welches in einer Vielzahl von Donor-Akzeptor-Polymeren mit niedriger Bandlücke und hohen Ladungsträgermobilitäten eingesetzt wurde.^{33,34} Eine ganze Reihe von Leiterstrukturen des Thiophens mit Heteroatomen wurde von Gao und Müllen et al. erst kürzlich veröffentlicht.³⁵⁻³⁸ Allerdings eignen sich diese Strukturen aufgrund ihrer begrenzten Löslichkeit (Alkylketten befinden sich in den α -Positionen, die für die Polymerisation benötigt werden) nicht als Monomere. In einem anderen Projekt, in dem nicht die anvisierte Zielverbindung erreicht wurde, konnte 5,5''''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen (**218**) dargestellt werden, dass den Anforderungen hinsichtlich der Länge und Zusammensetzung (ausschließlich aus Thiophen bestehend) sehr gut entsprach.^{39,40} Das Substitutionsmuster am Pentamer **218** mit kurzen linearen Hexylketten war dabei der ursprünglichen Anwendung geschuldet. Im folgenden Kapitel werden die Synthese des Donor-Bausteins sowie die Darstellung und Charakterisierung des entsprechenden Polymers mit **199** als Akzeptor besprochen.

4.8 Die Synthese und Charakterisierung von 5,5''''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen (**218**)

Eine Ausgangsverbindung für die Darstellung von 5,5''''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen (**218**) war 2-Brom-3-hexylthiophen (**213**). Es ließ sich aus 3-Bromthiophen durch Alkylierung und selektiver Bromierung mit einem Äquivalent N-Bromsuccinimid in 2-Position synthetisieren.⁴¹

Aus **213** wurde mit trockenen Magnesiumspänen unter inerten Bedingungen das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt. Durch sofortige Umsetzung mit 2,5-Dibromthiophen (**214**) unter Katalyse von Pd(PPh₃)₄ entstand in einer Kumada-Kupplung⁴² das Terthiophen **215** (70 %). Die anschließende NBS-Bromierung in einer Mischung aus Chloroform und Essigsäure (1:1) erfolgte nur an den

reaktiven α -Positionen der äußeren Thiophene (**216**, 83 %). Die erneute Darstellung der Grignard-Verbindung von **213** ergab in Kombination mit Dibrom-3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophen (**216**) unter Palladium-Katalyse das Pentathiophen **217** (54 %). Für die anstehende Polymerisation wurde **217** noch mit N-Bromsuccinimid bromiert. Die Aufreinigung von **218** bedurfte der mehrmaligen Säulenchromatographie, um monohalogenierte Bausteine zu entfernen, die trotz eines Überschusses an NBS auftraten.

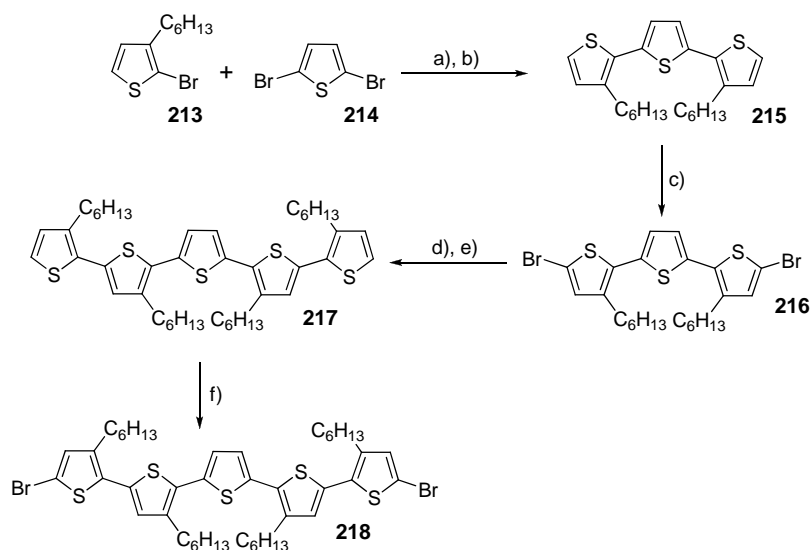


Abbildung 4.27: Synthese von 5,5''-Dibrom-3,3',3'',3'''-tetrahexyl-2,5':2',5'',2''':5''',2''''-pentathiophen (**218**); Reaktionsbedingungen: a) Mg, THF, b) Pd(PPh₃)₄, THF, 65 °C, 4 h; 5,5 g, 70 %; c) NBS, AcOH/CHCl₃ (1/1), RT, 1 d; 7,28 g, 83 %; d) Mg, THF, e) Pd(PPh₃)₄, THF, 65 °C, 8 h; 2,43 g, 54%; f) NBS, AcOH/CHCl₃ (1/1), RT, 1 d; 0,93 g, 79 %.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **218** ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Die Integration der Signale zeigte, dass sich die sechs aromatischen Protonen auf zwei Singulets bei 6.85 und 7.03 ppm verteilen. Das Verhältnis der aromatischen Wasserstoffatome zu den Methylenprotonen direkt am Thiophen stimmte mit 6:8 exakt überein. Mit der sauberen Verbindung **218** konnten daher die geplante Polymerisation durchgeführt werden.

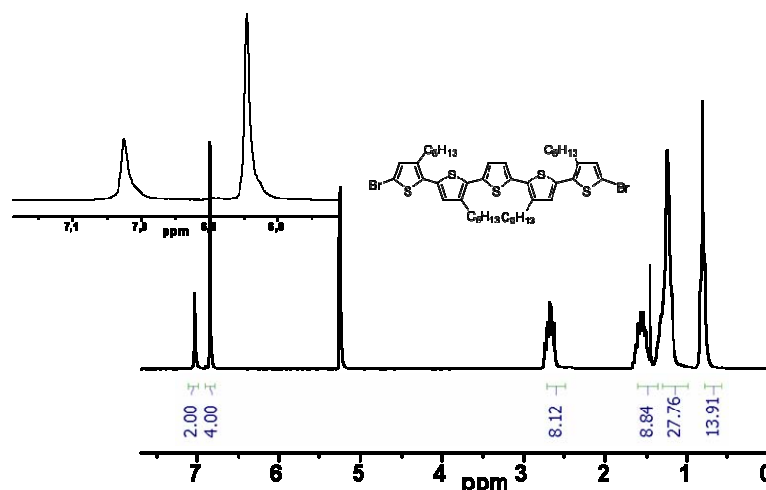


Abbildung 4.28: ¹H-NMR-Spektrum von 5,5''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen (**218**) in CD₂Cl₂.

4.9 Die Synthese und Charakterisierung von Poly(3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**219**)

Die Suzuki-Polykondensation von 5,5''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen (**218**) als Donor und Bis[2,7-di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) als Akzeptor-Einheit erfolgte in einer Toluol-Wasser-Mischung mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base. Das Molekulargewicht des aus der Polymerisation und anschließend durchgeführter Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat erhaltenen Polymers **219** wurde über Gelpermeationschromatographie bestimmt.

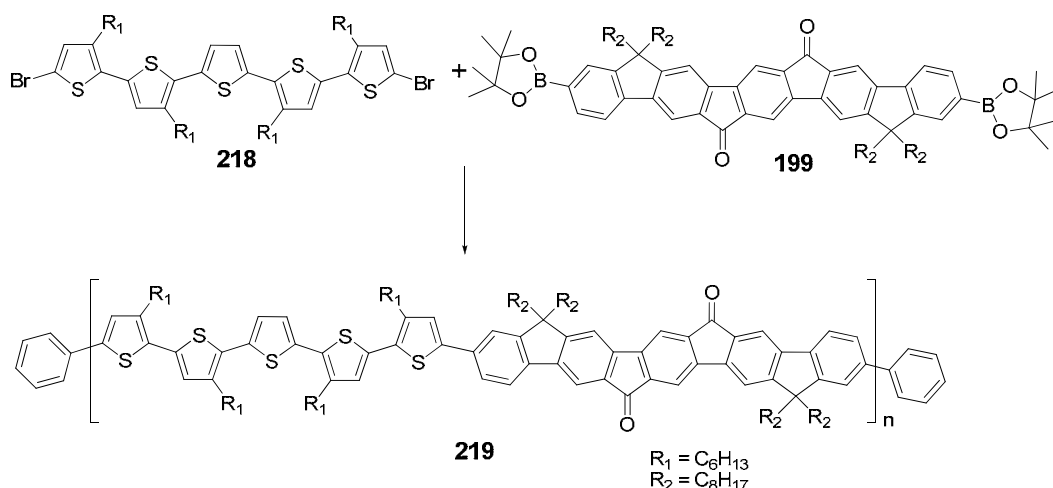


Abbildung 4.29: Suzuki-Polykondensation zur Darstellung von Poly(3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathienphen-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**219**) aus 5,5''''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathienphen (**218**) als Donor und Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) als Akzeptor. Reaktionsführung: Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 90 °C, 3d, Phenylboronsäure, 6h, Brombenzol 6h, 87 mg, 65 %.

Die GPC Analytik von **219** ergab folgende charakteristischen Kenngrößen: $M_n = 24.600$ g/mol und $M_w = 39.200$ g/mol (PPP-Standard). Dies entsprach einer Anzahl von 15 Wiederholungseinheiten, wobei jede Wiederholungseinheit aus 5 Thiophen- und 5 leiterverbrückten Phenylen-Bausteinen bestand. Demnach war das Polymer **219** aus durchschnittlich über 150 aromatischen, aneinander gereihten Einheiten aufgebaut. Im Vergleich zu den Polymeren **207** und **212** erreichte damit diese Suzuki-Polymerisation das höchste Molekulargewicht. Der Unterschied im erzielten Molekulargewicht zeigte, dass sich Makromonomere grundsätzlich schon recht gut miteinander über Suzuki-Polykondensationen kuppeln lassen, wobei die hier erzielte Verbesserung auf keine Veränderung in der Handhabung der Reaktion zurückgeführt werden konnte. Die Polydispersität wurde mit einem Wert von 1,59 bestimmt. Das Polymer zeigte eine hervorragende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder THF.

Die optischen Eigenschaften von Poly(3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathienphen-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**219**) wurden mit UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In Abbildung 4.30 ist das Absorptionsspektrum, aufgenommen in Chloroform mit einer Konzentration von

$c = 10^{-6}$ mol/l, zu sehen (rote Linie). Der Film auf Quarzsubstrat wurde über drop-casting aus einer THF-Lösung (1 mg/1 ml) hergestellt.

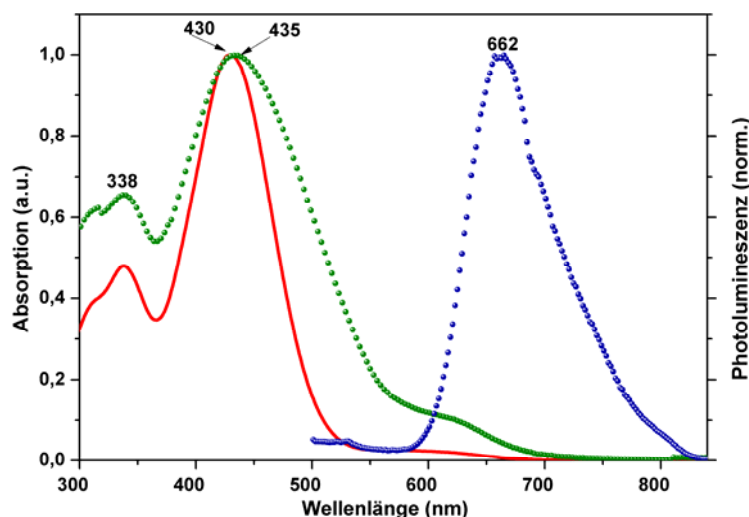


Abbildung 4.30: UV/Vis (rot) und Fluoreszenzspektrum (blau, ext. 430 nm) von Poly(3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**219**) in Chloroform ($c = 10^{-6}$ mol/l); grün (Absorption im Film), blau (Emission im Film)

Das Absorptionsspektrum von **219** zeigte in Lösung eine breite wohl definierte π - π^* -Absorptionsbande, die einem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang im Pentathiophen zugeordnet werden konnte.⁴³ Wie bereits für eine Serie von Oligothiophenen gezeigt werden konnte, ist bei Raumtemperatur die Schwingungsfeinstruktur nicht aufgelöst und lässt sich nur im Film unter tiefen Temperaturen (80 K) beobachten.⁴³ Das Absorptionsmaximum lag bei 430 nm, was eine hypsochrome Verschiebung um 50 nm gegenüber dem Polymer **212** mit den Thiophen-Einheiten in der Leiterstruktur bedeutete und aus einer verringerten Konjugation im Donorbaustein resultierte. Die untersuchte Thiophen-Leiterstruktur von Roncali (siehe Struktur **B** in Abbildung 4.26a mit $R = H$) zeigten eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um über 20 nm verglichen mit den unverbrückten Verbindungen.^{31,44} Diese Rotverschiebungen, die als Zeichen einer deutlichen Ausdehnung der Konjugation im versteiften System interpretiert wurden, waren gleichzeitig auch ein Beleg dafür, dass die freien Rotationsmöglichkeiten beträchtlich die effektive Konjugation beeinflussen.^{31,44,45} Die Absorption des Akzeptors (n - π^* -Übergang der Carbonyl-Gruppen) bei etwa 570 nm war wie schon in bei den vorangegangenen Polymeren in der Lösung nur schwach. Das Absorptionsspektrum im Film war leicht rotverschoben, was auf eine stärker

eingebnete Anordnung der Einheiten im Festkörper zurückgeführt werden konnte.⁴³ Das Maximum befand sich 435 nm. Der breite Bandenverlauf mit der intensivsten Absorption bei 570 nm im Vergleich zu den Polymeren **207** und **212** entsprechend des stärksten eingesetzten Donors führte zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Emissionsspektrum der Sonne. Die optische Bandlücke E_g^{opt} des Polymers **219** wurde auf 1,80 eV (690 nm) abgeschätzt. Polymer **219** zeigte wie schon **207** und **212** in Lösung keine Fluoreszenz, was auf einen Zustand getrennter Ladungen hinwies, der immer mit einem starken Quenchprozess der Photolumineszenz verbunden ist.²² Im Film lag das Emissionsmaximum bei 662 nm (Anregungswellenlänge: 430 nm). Da keine Fluoreszenz des Donors beobachtet wurde (vollständiger Energietransfer), stammte die Emission ausschließlich aus der Akzeptor-Einheit.

Die Untersuchung von Polymer **219** in OPVs

Für den Test von Polymer **219** in einer Solarzelle wurden als Elektronenakzeptor PDI **106** und PCBM[70] **220** gewählt. In Abbildung 4.31 sind die drei Substanzen gezeigt.

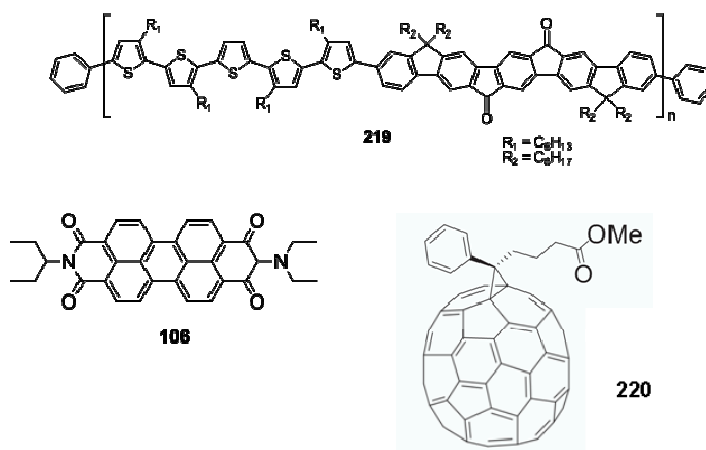


Abbildung 4.31: Donor-Akzeptor-Polymer **219**, sowie die beiden Akzeptoren PDI **106** und PCBM[70] **220**.

Die Solarzellen aus Polymer **219** und PDI **106** bzw. PCBM[70] **220** wurden wieder von Miaoyin Liu angefertigt und untersucht. Als Anode diente ein mit ITO-beschichtetes Glassubstrat. Für einen effizienten Lochtransport wurde darauf eine PEDOT:PSS-Schicht (nur für **220**) aufgetragen. Durch Aufschleudern einer gemeinsamen Lösung des Polymers und der jeweiligen Akzeptoren wurde die

Zelle mit dem Komposit beschichtet. Die Auftragung der Metallkathode (Silber) erfolgte in allen Fällen durch Aufdampfen des Metalls unter Vakuum. Verschiedene Konzentrationsverhältnisse (Polymer/Akzeptor) wurden untersucht. Es zeigte sich dabei, dass wie bei den Carbazol-Polymeren von Dierschke ein Molverhältnis von **219 : 106** bzw. **220 = 1 : 4** die besten Ergebnisse brachte.²

Die entsprechenden Konfigurationen der Solarzellen lauteten daher:

[ITO/219:PDI(1:4)/Ag] und *[ITO/PEDOT:PSS/219:PCBM[70](1:4) /Ag]*

In Abbildung 4.32 sind die Strom-Spannungskennlinien der beiden Solarzellen gezeigt. Die simulierten Lichtbedingungen hatten folgende Charakteristik: AM 1,5; Lichtintensität 100 mW/cm².

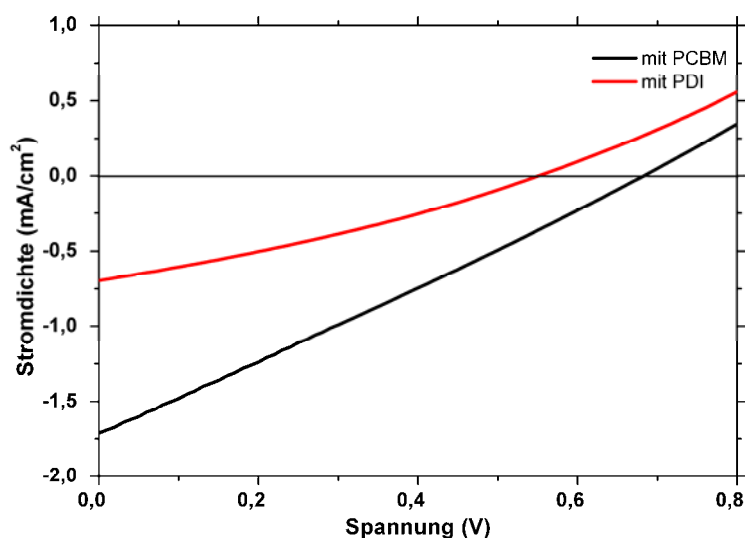


Abbildung 4.32: Strom-Spannungskennlinie der *[ITO/219:PDI(1:4)/Ag]*-Solarzelle (rot) bzw. des *[ITO/PEDOT:PSS/219:PCBM[70](1:4)/Ag]*-basierten Device (schwarz). Die Daten wurden mit simuliertem Sonnenlicht (AM 1,5; 100 mW/cm²) gemessen.

Die Strom-Spannungskennlinie mit PDI **106** als Akzeptor verlief sehr flach. Die erzeugte Photospannung wies einen Wert von $V_{oc} = 0,51$ V auf. Der Kurzschlussstrom wurde mit $I_{sc} = 0,69$ mA/cm² gemessen. Daraus resultierte ein Füllfaktor von $FF = 0,30$. Die externe Quanteneffizienz der Solarzelle erreichte unter Beleuchtung (mit einer Sonne) einen Wert von $\eta_e = 0,16$ %. Eine Verbesserung des Zellwirkungsgrads um etwa den Faktor 3 ($\eta_e = 0,41$ %) konnte

mit folgendem Aufbau des Device [ITO/PEDOT:PSS/**219**:PCBM[70](1:4)/Ag] erzielt werden. Die Leerlaufspannung erreichte dabei einen Wert von $V_{oc} = 0,68$ V. Der Kurzschlussstrom konnte im Vergleich zur PDI-basierten Zelle mehr als verdoppelt werden und lag bei $I_{sc} = 1,71$ mA/cm². Damit war der bessere Zellwirkungsgrad nahezu ausschließlich auf den höheren Kurzschlussstrom zurückzuführen. Der Füllfaktor verringerte sich allerdings auf $FF = 0,26$, was sich im steilen, fast linearen Verlauf der Strom-Spannungskennlinie manifestierte. Die Integration des Thiophen-Pentamers **218** als Donor in das Polymer mit **199** als Akzeptor zeigte klar, dass sich bei vergleichbaren Absorptionsspektren der Polymere **207**, **212** und **219** eine eindeutige Optimierung des Zellwirkungsgrades erzielen ließ, wenn der Kurzschlussstrom gesteigert werden konnte. Da alle besprochenen Polymere die gleiche Akzeptoreinheit beinhalteten, war die Steigerung durch den Donor begünstigt. Für Oligothiophene wurden in Donor-Akzeptor-Polymeren bereits gute Ladungsträgerbeweglichkeiten berichtet.⁴⁶⁻⁴⁸ Die Transporteigenschaften von Ladungen sind dabei gewöhnlich verbunden mit dem Packungsverhalten im Festkörper sowie dem Molekulargewicht des Polymers,⁴⁹ wie es kürzlich für P3HT-basierte Bulkheterojunction-Solarzellen gezeigt wurde.⁵⁰⁻⁵²

Nachdem nun schrittweise der Donor-Baustein durch den Übergang von reinen Carbazol- auf reine Thiophen-Strukturen immer stärker gemacht wurde, schloss sich die Frage an, ob sich nicht auch der Akzeptor variieren ließe. Die Kombination eines starken Donors mit einem starken Akzeptor würde zu einer mehr rotverschobenen ICT-Bande führen, womit zusätzlich der Hauptteil des Photonenflusses genutzt werden könnte.⁵³ Infolge dessen könnte die größere Anzahl an Photonen auch zu mehr Excitonen und daraus resultierenden getrennten Ladungen an den Grenzflächen führen. Alle drei Prozesse würden zu einer Erhöhung des Photostroms beitragen. Eine Möglichkeit, den Akzeptor zu stärken, ohne die Länge der Einheit deutlich zu verändern, bestand in der Steigerung der Anzahl an Keto-Gruppen. Als Motiv dafür wurde ein Fluorenon-Trimer gewählt, so dass später drei statt zwei Carbonyl-Funktionen im Akzeptor zur Verfügung ständen. Die Synthese und Charakterisierung des Akzeptor-Bausteins wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

4.10 Die Synthese von 2,7-Bis(2'-chlorfluoren-9'-on-7'-yl)fluoren-9-on (227a)

In Kapitel 1 war bereits erwähnt worden, dass Derivate des Fluorenons wie auch das anvisierte Trimer **227a** nur eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen. Während die Leiterstruktur von **199** es erlaubte, an den Methin-Brücken Octylketten für die Löslichkeit einzuführen, musste hier für die offene Form eine andere Methode gewählt werden. Inspiriert von den Arbeiten von Uckert und Müllen et al. zu Poly(2,7-fluoren-9-on)^{19,54} (siehe Kapitel 1, Abbildung 1.41) wurden die beiden Bausteine **222** und **225** in ihre Ketal-Derivate überführt, die eine Darstellung von **227a** ermöglichen sollte. Die Synthese des dafür notwendigen 2,7-Bis(2'-chlorspiro[[1'',3'']dioxolan-2'',9'-fluoren-7'-yl)spiro[[1''',3''']dioxolan-2''',9'-fluoren]s (**227**) ist in Abbildung 4.34 gezeigt.

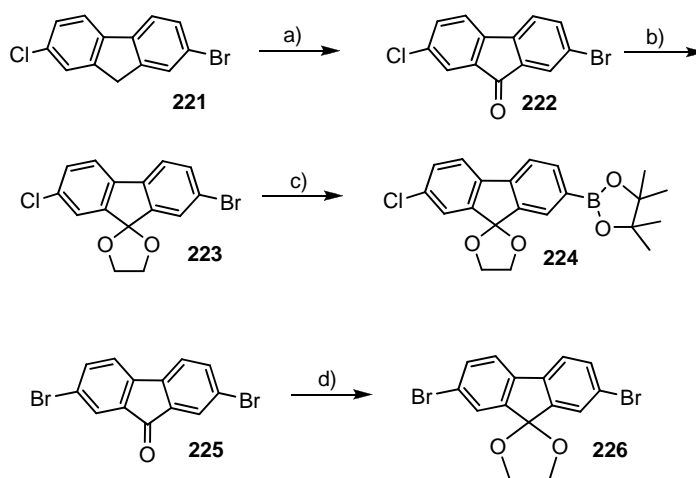


Abbildung 4.33: Synthese der Ethylenglycol-geschützten Fluorenon-Bausteine **224** und **226**.
 Reaktionsführung: a) O₂, Pyridin, MeOH, TBAOH, 75 %; b) Ethylenglycol, 4-Methylbenzolsulfonsäure, Toluol, 110 °C, 2 d, 40 %; c) Bispin, PdCl₂(dppf), KOAc, DMF, 100 °C, 12 h, 72 %; d) Ethylenglycol, 4-Methylbenzolsulfonsäure, Toluol, 110 °C, 2 d, 45 %.

Dafür wurde zunächst der äußere Baustein des Trimers **227** dargestellt. Die Oxidation von 2-Brom-7-chlorfluoren (**221**) zum entsprechenden Fluorenon **222** gelang durch Einleiten von Luft in eine Lösung von Pyridin unter Zugabe von Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol.⁵⁵ Nach der Umkristallisation betrug die Ausbeute 75 %. Im Anschluss wurde das Keton für eine verbesserte Löslichkeit vorerst geschützt. Dabei wurde Ethylenglycol als Diol gewählt. Zum

einen war es kommerziell verfügbar, zum anderen beinhaltete es nur ein Minimum an ungewünschten Alkylresten. Damit wäre nach einer Spaltung des Ketals zur Regenerierung der Keto-Funktionen im Polymerfilm später sichergestellt, dass die erzeugten Defekte nur in einem geringen Umfang auftreten würden (verglichen mit größeren Alkylgruppen). Über eine thermische Behandlung des Films unter Vakuum könnte zudem ein Teil des Ethylenglycols (Siedepunkt 197 °C) wieder entfernt werden. Bei der Darstellung von Poly(2,7-fluoren-9-on) nach Uckert und Müllen waren hingegen längere Alkylketten notwendig, da es in dem Homopolymer keinen zweiten Baustein gab, der für weitere Löslichkeit hätte sorgen können.^{19,54} In einer Dean-Stark-Apparatur mit Toluol als Lösungsmittel konnte **222** mit Ethylenglycol zum Ketal **223** umgesetzt werden (40 %). Die Einführung des Boronsäureester in der 2-Position wurde mit Bispinacolatodiboron und PdCl₂(dppf) als Katalysator durchgeführt. Nach chromatographischer Aufreinigung wurde **224** in 72 %iger Ausbeute isoliert. Der zentrale Baustein des Trimers 2,7-Dibromspiro[[1',3']dioxolan-2',9'-fluoren] (**226**) konnte ebenfalls in einer Dean-Stark-Apparatur durch das Entfernen von Wasser bei der Umsetzung von 2,7-Dibromfluoren-9-on (**225**) mit Ethylenglycol gewonnen werden (45 %). Die beiden sehr gut löslichen, Bausteine **224** und **226** für das Trimer **227** waren damit dargestellt und sollten in einer Suzuki-Reaktion mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator gekuppelt werden.

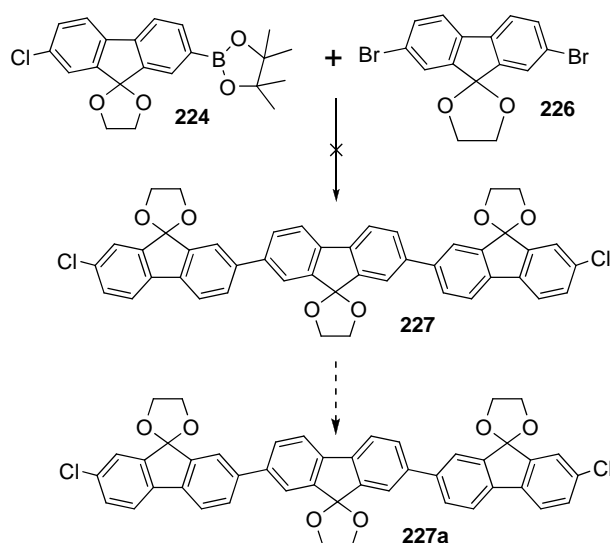


Abbildung 4.34: Gescheiterte Darstellung von 2,7-Bis(2'-chlorspiro[[1'',3'']dioxolan-2'',9'-fluoren-7'-yl)spiro[[1''',3''']dioxolan-2''',9'-fluoren] (**227**). Reaktionsführung: Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃ (Na₂CO₃), Aliquat 336, Toluol, H₂O, 90 °C, 10 h.

Dabei bildete sich während der Reaktion ein gelber Niederschlag. Die Reaktion wurde mit Dünnschichtchromatographie überwacht und so lange fortgeführt, bis **226** (im Unterschuss zugegeben) nicht mehr vorhanden war. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Niederschlag abfiltriert. Lösungsversuche scheiterten in diversen organischen Lösungsmitteln.

In Abbildung 4.35 sind die IR-Spektren von 2-Chlor-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-spiro[[1',3']dioxolan-2',9-fluoren] (**224**, Ketal), 2-Brom-7-chlorfluoren-9-on (**222**, Keton) und des unlöslichen Rückstands gezeigt.

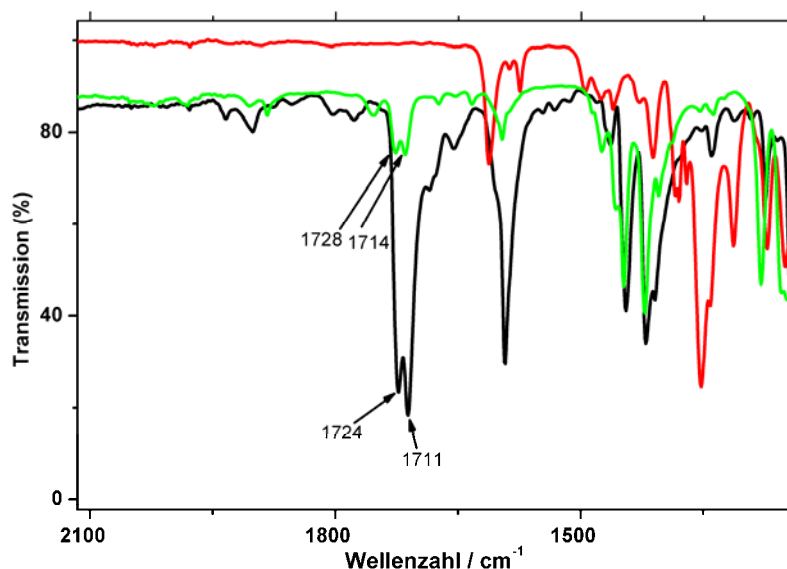


Abbildung 4.35: IR-Spektren von 2-Chlor-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-spiro[[1',3']dioxolan-2',9-fluoren] (**224**, rot), 2-Brom-7-chlorfluoren-9-on (**222**, schwarz) und des unlöslichen Niederschlags aus der Suzuki-Kupplung von **224** und 2,7-Dibromspiro[[1',3']dioxolan-2',9-fluorene] (**226**, grün).

Das Ketal (rote Linie) zeigte dabei nicht die für Ketone typische Carbonylbande bei rund 1710 - 1740 cm⁻¹ (siehe **222**, schwarz). Im Spektrum des Niederschlags (grün) war zu sehen, dass auch hier, wenn auch nicht so deutlich wie bei Fluorenon **222**, eine Carbonylschwingung vorlag. (1728 + 1714 cm⁻¹). Daraus ließ sich schließen, dass teilweise bereits die Spaltung der Ketal-Schutzgruppe unter Wiederausbildung der Keto-Funktion erfolgt war. Diese führte erwartungsgemäß zu einer starken Veränderung der Löslichkeit.

Die Reaktion wurde noch mal mit Na₂CO₃ statt K₂CO₃ wiederholt, aber auch hier wurde nur ein unlösliches Material erhalten. Die Spaltung des Ketals sollte prinzipiell nur mit stärkeren Säuren erfolgen,^{19,54} doch in diesem Fall führte

bereits die Suzuki-Reaktion zur unerwünschten Regeneration des Ketons. Im Gegensatz zu Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) von Jacob und Müllen et al.³ verfügte dieser Ansatz eines Fluorenon-Trimers über keine Löslichkeit vermittelnden Alkylgruppen, was zwar für die elektronischen Eigenschaften sehr vorteilhaft gewesen wäre (keine zusätzliche „Verdünnung“ des aromatischen Gerüsts, verbesserte Konjugation in Folge von verminderter sterischer Abstoßung⁵⁴), aber für die Synthese sehr zum Nachteil gereichte.

Um die Anzahl an Keto-Gruppen gegenüber **199** zu erhöhen wären daher Alkylketten mit einzuplanen, die eine Löslichkeit während der gesamten Synthese gewährleisten. Ihre Einführung in die 3- bzw. 6-Position bei Fluoren ist im Gegensatz zu Carbazol allerdings nicht ohne weiteres möglich, da die dirigierende Wirkung des Stickstoffatoms entfällt. Ein Beispiel für löslichkeitsvermittelnde Gruppen in 4- bzw. 5-Position zeigten Oldridge und Müllen et al. 2006 bei der Synthese eines Poly(2,7-fluoren-9-on)-Derivats. Allerdings können solche sterisch anspruchsvollen Reste die Konjugation negativ beeinflussen. Ein Weg, diesen Umstand zu vermeiden und gleichzeitig die Konjugation zu verbessern, könnte über eine verlängerte Leiterstruktur von **199** führen. Am Ende des Kapitels ist unter „Ausblick“ ein dafür notwendiger Syntheseweg kurz dargestellt.

Die bisher synthetisierten Polymere wiesen alle eine niedrige Bandlücke zwischen 1,77 bis 1,91 eV auf, doch die ICT-Bande war in allen Fällen nicht sehr stark. Zwar wurde über eine Steigerung der Donorstärke die Bande etwas intensiver, doch verglichen mit anderen Polymeren, die sowohl einen starken Donor als auch einen starken Akzeptor vereinen, blieb sie schwach.³³ Das Konzept, die Polymere aus Makromonomeren mit einer Länge von mindestens 1,5 nm aufzubauen, erlaubte nur eine geringe Auswahl an Akzeptoren. Die Synthese eines stärkeren Akzeptors aufgrund von drei Keto-Gruppen im Vergleich zu zwei in Verbindung **199** hatte leider nicht geklappt. Um zu untersuchen, ob die Leistungsfähigkeit der dargestellten Donor-Verbindungen in einer Solarzelle sich mit einem kleineren, aber dafür stärkeren Akzeptor wie 2,1,3-Benzothiadiazol (BTZ) verbessern lassen würden, wurde das ursprüngliche Konzept an dieser Stelle erweitert. Die Einbindung des 5,5''''-Dibrom-3,3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2''':5'',2''':5''',

2''''-pentathiophens (**218**) in ein Copolymer mit BTZ war bereits in der Einleitung als nicht sinnvoll angesehen worden, da die bereits literaturbekannten Strukturen mindestens über verzweigte Hexylketten verfügten und auch dafür nur geringe Molekulargewichte in den Polymeren erreicht wurden.⁵⁶⁻⁵⁸ Der wesentlich interessante Baustein war Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**), da er wie in der Einleitung bereits erwähnt einer leiterverbrückten Variante des Donors im Polymer **114** von Leclerc et al. entsprach,^{49,53,59} welches Zellwirkungsgrade von über 6 % erreichte.⁵⁴

Nachfolgend wird daher die Synthese und Charakterisierung von Poly(bis-[thienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol-alt-2,1,3-benzothiadiazol) (**230**) beschrieben.

4.11 Die Integration von Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**) als leiterverbrückten Donor in ein D-A-Polymer mit 2,1,3-Benzothiadiazol als Akzeptor

Die Synthese von Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**) wurde bereits in diesem Kapitel beschrieben, so dass als Comonomer nur noch 4,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**229**) dargestellt werden musste. Dies wurde in einem Schritt nach Zhang und Müllen et al.⁶⁰ aus dem Dibromderivat **228** mittels Miyaura-Reaktion unter Verwendung von PdCl₂(dppf) als Katalysator und KOAc als Base erhalten. Die Ausbeute von 50 % für diese Reaktion diese Reaktion war nicht besonders hoch und verringerte sich noch deutlich, da das chromatographierte Produkt anschließend noch umkristallisiert wurde, um ein hochreines Monomer zu erhalten.

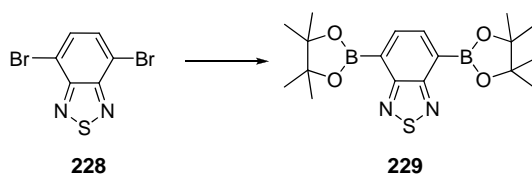


Abbildung 4.36: Die Synthese von 4,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazol; Reaktionsführung: PdCl₂(dppf), bispin, Dioxan, 100 °C, 50 %.

Die Polykondensation wurde unter den Suzuki-Bedingungen der vorangegangenen Polymere durchgeführt.

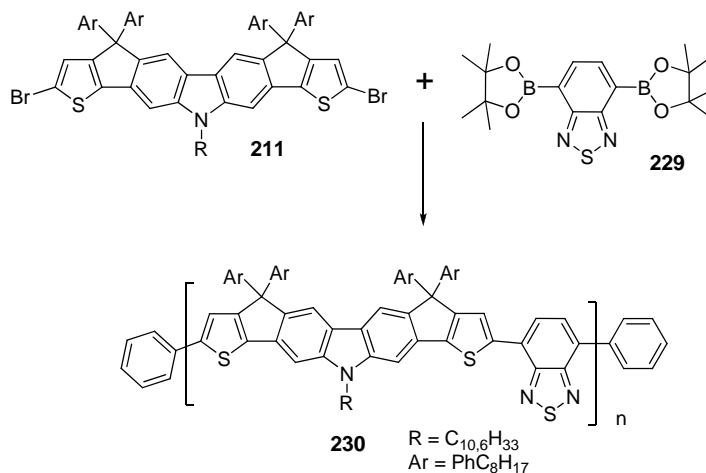


Abbildung 4.37: Suzuki-Polykondensation zur Darstellung von Poly(bis-[thienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-2,1,3-benzothiadiazol) (**230**) aus Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**) als Donor und 4,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-2,1,3-benzothiadiazol (**229**) als Akzeptor; Reaktionsführung: Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol, H₂O, 90 °C, 3 d; Phenylboronsäure, 3 h; Brombenzol, 3 h, 98 mg, 72 %.

Die Soxhlet-Extraktionen des Polymers mit Aceton und Ethylacetat über jeweils drei Tage erfolgten nach mehrmaliger Fällung des Materials in Methanol, um kleinere Oligomere zu entfernen.

Über die GPC-Analytik (PPP-Standard) wurden die durchschnittlichen Molekulargewichtsverteilungen ($M_n = 14.200$ g/mol und $M_w = 32.000$ g/mol) des danach erhaltenen Polymers **230** bestimmt. Die Polydispersität betrug $D = 2,25$. Dies entsprach einer durchschnittlichen Anzahl von 10 Wiederholungseinheiten. Durch die Verwendung einer wesentlich kürzeren Akzeptor-Einheit kam es damit nicht zu einer Veränderung der Molekulargewichtsverteilung im Vergleich zu den Polymeren **207**, **212** und **219**, welche über die Kupplung von Makromonomeren dargestellt wurden. Das Polymer **114** von Leclerc et al. wurde über die Größenausschlusschromatographie mit Polystyrol als Standard bestimmt.⁵³ Hier wurden Werte von $M_n = 37.000$ g/mol und $M_w = 73.000$ g/mol berichtet. Allerdings fand die Suzuki-Kupplung dort nicht zwischen dem Akzeptor **229** und dem Donor **211**, sondern zwischen **113a** und **113b** (siehe Abbildung 4.38) statt. Da auch die Rotationsmöglichkeiten wie im Donor **211** nicht eingeschränkt

waren, war eine eindeutige Bewertung hinsichtlich der Ursache für die erreichten Molekulargewichte recht schwierig. Die Löslichkeit von Polymer **230** in organischen Lösungsmitteln wie THF und Chloroform war sehr gut.

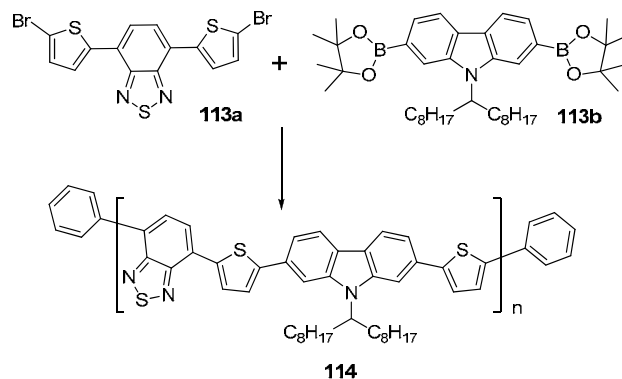


Abbildung 4.38: Polymer **114**, dargestellt von Leclerc et al.,^{49,53} zeigte in einer polymerbasierten Bulkheterojunction-Solarzelle mit PCBM[70] einen Zellwirkungsgrad von 6,1 %, wobei das Modul von der Heeger-Gruppe erstellt wurde.⁵⁹

Die Bestimmungen der optischen Eigenschaften von Poly(bis-[thienyl][1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl))-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-2,1,3-benzothiadiazol) (**230**) erfolgte mit UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowohl in Lösung als auch im Film. In Abbildung 4.39 sind die entsprechenden Spektren zu sehen. Das Absorptionsspektrum in Lösung wurde in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol/l aufgenommen. Der Polymerfilm wurde aus einer THF-Lösung (1 mg/1 ml) auf ein Quarz-Substrat aufgebracht (drop-casted) und vermessen.

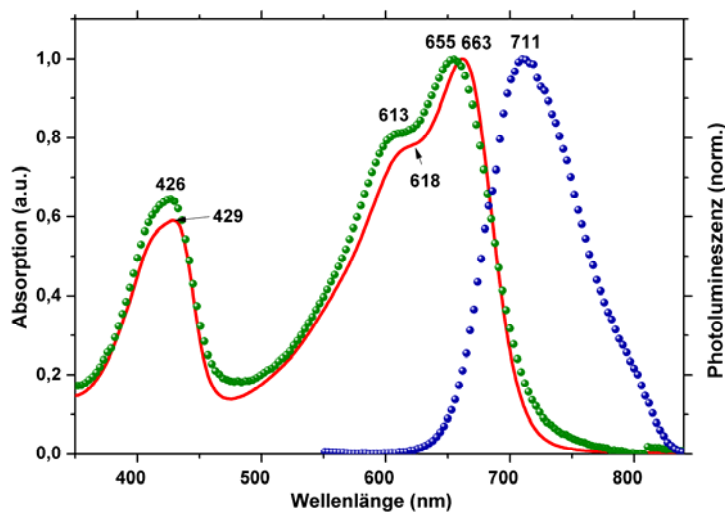


Abbildung 4.39 Absorptionsspektren von Poly(bis-[thienyl][1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl))-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-2,1,3-benzothiadiazol) (**230**) in Chloroform ($c = 10^{-6}$ M) (rot) und im Film (grün) sowie das Emissionsspektrum im Film (blau).

Im Gegensatz zu den Spektren mit Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion (**199**) als Akzeptor zeigte das Polymer **230** in Lösung ein lokales Maximum bei 429 nm welches von einem π - π^* -Übergang im leiterartig verbrückten Donor stammte sowie dazu ein deutlich bathochrom verschobenes Maximum bei 663 nm. Zusätzlich war noch eine Seitenbande bei 618 nm zu erkennen. Während eine der langwelligen Absorptionsbanden aus einem intramolekularen Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor resultierte, könnte die zweite Bande eine Folge von Aggregationen sein. Um dies zu überprüfen, wurde die Lösung von 10^{-6} M auf 10^{-9} M verdünnt. Dabei nahm jedoch die Intensität beider Banden im gleichen Maße ab, was gegen eine Aggregation sprach. Es ist allerdings zu bemerken, dass auch Leclerc et al. für Polymer **114** in THF und Chloroform anhand von GPC-Daten einen Hinweis auf die Zusammenlagerung von Polymersträngen hatten, wobei Absorptionsmessungen bei 135 °C in Trichlorbenzol (TCB) dies nicht bestätigen konnten.⁵³ Eine eigene Messung von Polymer **230** in TCB bei rund 100 °C (Probe wurde erhitzt und heiß in eine vorgewärmte verschließbare Küvette eingefüllt) zeigte das gleiche Spektrum wie in Abbildung 4.39 bei Raumtemperatur. Die zweite Bande schien also einen anderen Ursprung zu haben, zumal die recht sperrigen Aryl-Einheiten am Rückgrat des Donors eine gute Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymersträngen eher verhindern würden. Die deutliche Rotverschiebung der ICT-Bande im Spektrum war das Resultat aus der Kombination eines starken Donors mit einem starken Akzeptor. Während in den Polymeren mit Akzeptor **199** noch der π - π^* -Übergang die stärkste Bande im Spektrum verursachte, war hier die Charge-Transfer-Bande dominierend. Das Absorptionsspektrum von Polymer **114** der Leclerc-Gruppe zeigte in *o*-Dichlorbenzol bei 90 °C zwei Maxima bei 390 und 545 nm.⁵³ Die Absorptionsmaxima des verbrückten Polymers **230** wiesen damit eine bathochrome Verschiebung um 39 bzw. 73 (118) nm auf. Die Planarisierung des Donors hatte erwartungsgemäß zu einer verbesserten Konjugation zwischen den Thiophenen und dem zentralen Carbazol-Baustein geführt. Die deutlich bathochrom verschobene langwelligste Absorptionsbande verbildlichte die verbesserte Konjugation im Polymer.

Ein dünner Film von Polymer **230** zeigte im Vergleich zu den Spektren in Lösung leicht hypsochrom verschobene Absorptionsbanden bei 426 und 655 nm. Eine Verbreiterung der Banden wurde beim Übergang vom Lösungs- zum Filmspektrum nicht beobachtet. Die beiden Ergebnisse deuteten darauf hin, dass es aufgrund der Aryl-Einheiten am Polymerrückgrat zu keinen weiteren engeren Wechselwirkungen der einzelnen Strängen im Film gegenüber der Lösung kam.⁶¹ Das unverbrückte Polymer **114** dagegen wies eine bathochrome Verschiebung zur Lösung auf (Absorption bei 398 und 576 nm auf).⁵³ Dennoch gab es weiterhin einen beträchtlichen Unterschied der Maxima zwischen **114** und **230** von 28 respektive 37 (79) nm. Die optische Bandlücke E_g^{opt} der beiden Polymere betrug 1,88 eV (**114**, $A_{onset} = 660$ nm) und 1,73 eV (**230**, $A_{onset} = 715$ nm). Damit war die optische Bandlücke der Leiterstruktur um 0,15 eV kleiner als die von **114**. Die Photolumineszenz im Film ergab ein Maximum im roten Bereich des Emissionsspektrums bei 711 nm und wies damit nur eine sehr geringe Differenz von 6 nm (705 nm) gegenüber Polymer **114** auf. Ein Film der Zusammensetzung **230**/PCBM[70] (1:4) zeigte die nahezu vollständige Auslöschung der Fluoreszenz. Dies war eine Konsequenz aus dem ultraschnellen photoinduzierten Ladungstransfers vom Polymer zum Akzeptor. Das gleiche Verhalten war für **114** beobachtet worden.⁵³

Untersuchung von Poly(bis-[thienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-2,1,3-benzothiadiazol) (230) in OPVs

Für die photovoltaischen Untersuchung von Polymer **230** wurden wieder die Akzeptoren PDI **106** und PCBM[70] **220** verwendet. Die Solarzellen mit diesen Materialien wurden in Kooperation mit Miaoyin Liu angefertigt und untersucht. Der Aufbau der Zelle (Elektrodenmaterial, zusätzliche Schichten) entsprach dem bereits oben beschriebenen Setup.

Die untersuchten Verhältnisse (Polymer/Akzeptor) waren wie folgt:

Polymer **230** : PCBM[70] **220** - 1:1, 1:2, 1:3, 1:4

Polymer **230** : PDI **106** - 1:1, 1:2, 1:3, 1:4

Es zeigte sich dabei, dass die Molverhältnisse von 1 : 1 für PCBM[70] und 1 : 2 für PDI **106** die besten Ergebnisse brachten.

Die entsprechenden Konfigurationen der Solarzellen lauteten daher:

[ITO/PEDOT:PSS/230:PCBM[70](1:1) /Ag] und *[ITO/230:PDI](1:2) /Ag]*

In Abbildung 4.40 sind die Strom-Spannungskennlinien der genannten Zellen gezeigt.

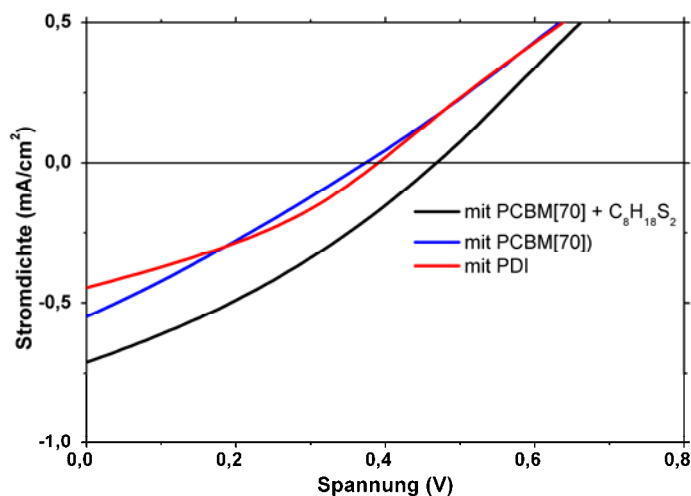


Abbildung 4.40: Strom-Spannungskennlinien der [ITO/230-PDI(1:2)/Ag]-Solarzelle (rot) bzw. des [ITO/PEDOT:PSS/230-PCBM[70](1:1)/Ag]-basierten Device ohne (blau) bzw. mit 1,8-Octandithiol (schwarz). Die Daten wurden mit simuliertem Sonnenlicht (AM 1,5; 100 mW/cm²) gemessen.

Die Strom-Spannungskennlinie mit PDI als Akzeptor (rot) ergab einen Wert für die erzeugte Photospannung von $V_{oc} = 0,39$ V auf. Der Kurzschlussstrom wurde mit $I_{sc} = 0,44$ mA/cm² gemessen. Daraus resultierte ein Füllfaktor von $FF = 0,34$. Die externe Quanteneffizienz der Solarzelle erreichte unter Beleuchtung (AM 1,5; Lichtintensität 100 mW/cm²) einen Wert von $\eta_e = 0,07$ %.

Die Verwendung von PCBM[70] **220** sollte hinsichtlich der Analogie mit dem Modul von Leclerc eine leistungsfähigere Solarzelle ergeben. Während die

Leerlaufspannung etwas gesteigert werden konnte ($V_{oc} = 0,55$ V), fiel der Kurzschlussstrom minimal ab ($I_{sc} = 0,37$ mA/cm²). Der Füllfaktor betrug $FF = 0,28$. Auch für diese Zelle wurde ein Zellwirkungsgrad von $\eta_e = 0,07$ % ermittelt. Durch die Zugabe von 1,8-Octandithiol als Additiv zur Lösung vor dem Auftragen des Komposits konnten Bazan et al. zeigen, dass sich die Effizienz einer Solarzelle deutlich erhöhen lässt.⁶²⁻⁶⁴ Durch die Zugabe des Additivs fiel die Leerlaufspannung leicht ab, während der Kurzschlussstrom verdoppelt werden konnte ($V_{oc} = 0,47$ V; $I_{sc} = 0,71$ mA/cm²). Die Steigerungen machten sich jedoch nicht in einem besseren Füllfaktor bemerkbar. Dieser erreichte, verglichen mit den anderen Zellen, einen durchschnittlichen Wert von $FF = 0,31$. Der Zellwirkungsgrad konnte zwar verdoppelt werden ($\eta_e = 0,14$ %), blieb aber insgesamt hinter den Erwartungen weit zurück. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse für diese Serie nochmals zusammengefasst.

Zellstruktur: 230 +	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η_e (%)
PCBM[70] (1:1) + C ₈ H ₁₈ S ₂	0.71	0.47	0.31	0.14
PCBM[70] (1:1)	0.55	0.37	0.28	0.07
PDI (1:2)	0.44	0.39	0.34	0.07
P3HT : PCBM	10.13	0.58	0.56	3.7

Tabelle 4.1: Photovoltaische Charakteristika der untersuchten Solarzellen mit Poly(bis-[thienyl[1,2-*b*]]indeno-7,7',13,13'-tetra-(4-octylphenyl))-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-2,1,3-benzothiadiazol) (**230**)

Um einen systematischen Fehler bei der Fabrikation der Solarzellen auszuschließen, wurde mit dem gleichen Aufbau eine andere Solarzelle mit der Zusammensetzung (P3HT:PCBM) getestet. Die daraus erhaltenen Werte ließen keinen Zweifel an der Probenvorbereitung und Messdurchführung zu.

Beim Betrachten der Spalten für die Photospannungen und Füllfaktoren fiel auf, dass hier im Vergleich zu Polymer **114** ($V_{oc} = 0,88$ V bzw. $FF = 0,66$) nur etwa halb so hohe Werte erreicht wurden. Daraus alleine hätte sich der deutliche Unterschied im Zellwirkungsgrad nicht erklären lassen. Entscheidend waren in allen Fällen die sehr geringen Photoströme, die um mehr als den Faktor 10 hinter den berichteten Ergebnissen von Heeger et al. zurückblieben.⁵⁹ Eine Ursache dafür dürften die Aryl-Einheiten am Rückgrat von Polymer **230** sein, die, was bereits die Absorptionsspektren angedeutet hatten, eine engere Stapelung zwischen den Polymersträngen im Festkörper verhinderten. Die daraus

resultierende bessere intermolekulare π - π -Wechselwirkung ist allerdings unerlässlich für einen effizienten Ladungstransfer. Eine Optimierung könnte beispielsweise durch die Synthese des verbrückten Donors mit Alkylketten anstelle von Aryl-Einheiten gelingen. Mögliche Syntheserouten dafür sind am Ende des Kapitels im Ausblick geschildert. Der Photostrom wird ermittelt aus dem Produkt der Anzahl an absorbierten Photonen des Sonnenspektrums und internen Quanteneffizienz (IQE).⁶⁵⁻⁶⁷ Die IQE wiederum hängt von drei hintereinander ablaufenden Prozessen ab: (1) Migration/Diffusion der photogenerierten Excitonen zur Polymer/Akzeptor-Grenzfläche, (2) Excitonen-Dissoziation und Ladungstrennung an der Grenzfläche und (3) Transport und Sammlung der Ladungsträger an den jeweiligen Elektroden.⁵⁹ Eine Untersuchung der Phasenseparation des Polymer/Akzeptor-Blends könnte darüber Aufschluss geben, ob eine ausreichende Durchmischung stattgefunden hat, damit die Excitonen, deren Diffusionslänge meist weniger als 10 nm beträgt,^{68,69} auch zu den Grenzflächen gelangen können. Damit verbunden sind zudem geschlossene Perkolationspfade für die beiden Ladungsträger mit möglichst wenigen Ladungsträgerverlusten. Die Morphologie auf Nanometerebene wird dabei durch viele Prozessierungsparameter bestimmt. So haben die Wahl des Lösungsmittels, des Blend-Verhältnisses und der Lösungsmittelkonzentration sowie die thermische Behandlung des Films direkten Einfluss auf die molekulare Struktur des Kompositmaterials.⁷⁰⁻⁷² Bis auf die unterschiedliche Zusammensetzung im Blend wurden bei den oben gezeigten Messungen alle anderen Parameter möglichst konstant gehalten. Es bieten sich daher noch viele Möglichkeiten, die Photoströme zu erhöhen und damit den Zellwirkungsgrad der Solarzellen mit Verbindung **230** als elektronenspendendes, breitbandig absorbierendes Material mit geringer Bandlücke zu optimieren.

4.12 Zusammenfassung und Ausblick

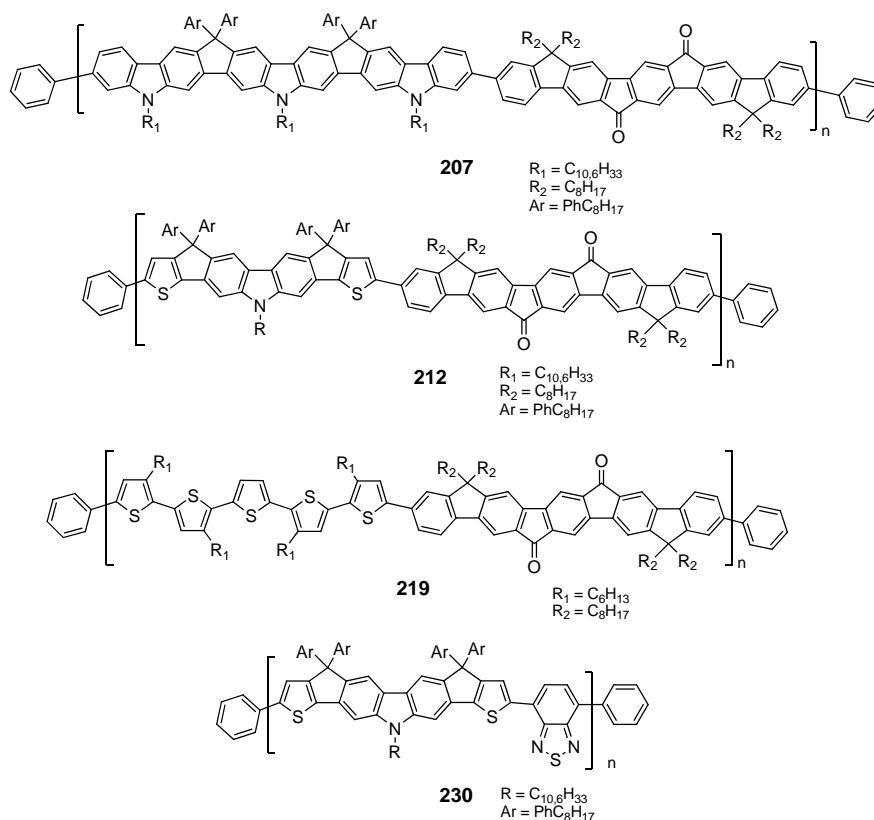


Abbildung 4.41: Strukturformeln der dargestellten Polymere **207**, **212**, **219** und **230**.

In Kapitel 4 dieser Arbeit wurden neue Donor-Akzeptor-Polymere mit niedrigen Bandlücken bis 1,73 eV vorgestellt und auf ihr Potential in organischen Solarzellen untersucht. Die ersten drei Polymere (**207**, **212** und **219**) wurden über Suzuki-Kupplungen von Makromonomeren mit einer Länge von mindestens 1,5 nm dargestellt. Die Synthese der Monomere erfolgte sowohl über bekannte als auch neue Routen, die den Einsatz der Verbindungen in Copolymeren erst möglich machten. Speziell die drei Donormoleküle 2,7-Bis[2'-iod-9'-(2-hexyldecyl)carbazol-7'-yl]-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**188**), Bis-[2,7-diiod-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (**206**) und Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**) wurden zum ersten Mal in dieser Form dargestellt und in Donor-Akzeptor-Polymeren eingesetzt. Als Akzeptor diente in allen genannten Fällen Bis[2,7-di-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-

dioxaborolan-2-yl)-9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren - 12,15-dion (**199**).

Polymer **207** war zu Vergleichsstudien mit den Polymeren **107** und **108** von Zhang und Müllen et al. dargestellt worden.¹ Da sich aus dem unverbrückten Carbazol-Trimer **188** kein Polymer mit **199** darstellen ließ, wurde das Monomer **206** mit Leiterstruktur synthetisiert. Das erlaubte zum einen einen einfacheren TMS-Iod-Austausch, da vier der sechs reaktiven *para*-Positionen zum Stickstoff über Methin-Brücken blockiert waren und zum anderen zusätzlich die Einführung von weiteren löslichkeitsvermittelnden Gruppen erlaubte. Das Absorptionsmaximum von **207** war bedingt durch den höheren Carbazolgehalt (Verlängerung der Konjugation) und die Verbrückung um rund 35 nm zu **107** bathochrom verschoben. Die ICT-Bande von **207** überlagerte sich mit der n- π^* -Absorption der Carbonyl-Gruppen im Akzeptor. Die Fluoreszenz des Polymers wurde mit der von **199** bei gleicher Akzeptor-Konzentration verglichen. Dabei wurde wie schon bei den Polymeren **107** und **108** die fast vollständige Auslöschung der Emission beobachtet.¹ Dies wurde mit dem Auftreten eines ladungstrennten Zustandes nach der Photoanregung des Polymers erklärt.¹

Ein Austausch von zwei Carbazol-Einheiten gegen Thiophen im Donor (**211**) führte zu einem stärkeren elektronenabgebenden Verhalten, was sich im Polymer **212** in der Verringerung der Bandlücke und einer intensiveren ICT-Absorption bemerkbar machte. Das Absorptionsmaximum (479 nm) lag, verglichen mit **207**, um 40 nm bathochrom verschoben. Eine Gegenüberstellung der Emission von **212** und **199** alleine bei gleicher Akzeptorkonzentration zeigte auch hier keine Fluoreszenz des Donors und des Akzeptors im Polymer, was wieder für das Auftreten eines ladungstrennten Zustandes nach der Photoanregung des Polymers sprach. Untersuchungen von **212** als photoaktive Schicht mit PCBM[70] als Akzeptor ergab eine externe Quanteneffizienz η_e von 0,06 %.

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n	$\lambda_{\max(\text{abs})}$	$\lambda_{\max(\text{PL})}$	Solarzelle*
					Lsg.;Film [nm]	Film [nm]	
207	11.900	24.500	2,06	4	446;446	641	-
212	19.100	26.400	1,38	8-9	479;484	681	$V_{oc} = 0,32 \text{ V}$ $I_{sc} = 0,58 \text{ mA/cm}^2$ FF = 0,28 $\eta_e = 0,06 \%$
219	24.600	39.200	1,59	15	430;435	662	$V_{oc} = 0,68 \text{ V}$ $I_{sc} = 1,71 \text{ mA/cm}^2$ FF = 0,26 $\eta_e = 0,41 \%$
230	14.200	32.000	2,25	10	663;655	711	$V_{oc} = 0,47 \text{ V}$ $I_{sc} = 0,71 \text{ mA/cm}^2$ FF = 0,31 $\eta_e = 0,14 \%$

* gezeigt sind nur die besten erzielten Ergebnisse

Tabelle 4.2: Zusammenfassung aller Daten für die Polymere **207**, **212**, **219** und **230**.

Dem vollständigen Austausch von Carbazol gegen Thiophen als weitere Stärkung des Donor, wenn auch in Form des unverbrückten Pentamers **218**, folgte die Darstellung von Polymer **219**. Während bei den Polymeren **207** und **212** die Aryl-Einheiten im Rückgrat zu keinen Veränderungen der Absorptionsspektren beim Übergang von Lösung zu Film führten (Verhinderung einer besseren π - π -Wechselwirkung), konnte für **219** eine deutlich verbreiterte Bandenlage im Festkörper registriert werden. Für **219** wurden die höchsten externen Quanteneffizienzen aller dargestellten Polymere erhalten. Mit PDI **106** als Akzeptor lag η_e bei 0,16 %, während PCBM[70] **220** eine Steigerung auf 0,41 % ermöglichte. Dies beruhte hauptsächlich auf einer Steigerung des Photostroms, was auf eine bessere Mobilität der Ladungsträger im Material hindeutete und für Oligo- und Polythiophen-basierte Substanzen erwartet werden konnte.⁴⁶⁻⁴⁸

Die Darstellung eines alternativen Akzeptors zu **199** mit insgesamt drei Ketofunktionen, um die Stärke des Akzeptors zu erhöhen, war nicht erfolgreich. Bei der Kupplung der synthetisierten Ketal-Vorstufen **224** und **226** zu einem Trimer ergab sich ein unlöslicher Niederschlag. Über IR-Spektroskopie konnte teilweise die Spaltung der Ketale zum Keton nachgewiesen werden. Da die Löslichkeit von Fluorenon selbst schon limitiert ist, war unter diesen Umständen die Unlöslichkeit zwangsläufig. Die Integration von mehr als zwei Ketogruppen könnte aber beispielsweise über eine Verlängerung des Pentaphenyl-Rückgrats zum Octaphenyl **234** realisiert werden. Während beim Akzeptor-Baustein **199**

pro Keton zwei Alkylketten für Löslichkeit sorgen, ständen für eine Verbindung wie **234** immerhin noch jeweils 1,5 aliphatische Ketten (grün angedeutet) zur Verfügung. In Abbildung 4.42 ist ein möglicher Weg zur Darstellung von **234** gezeigt.

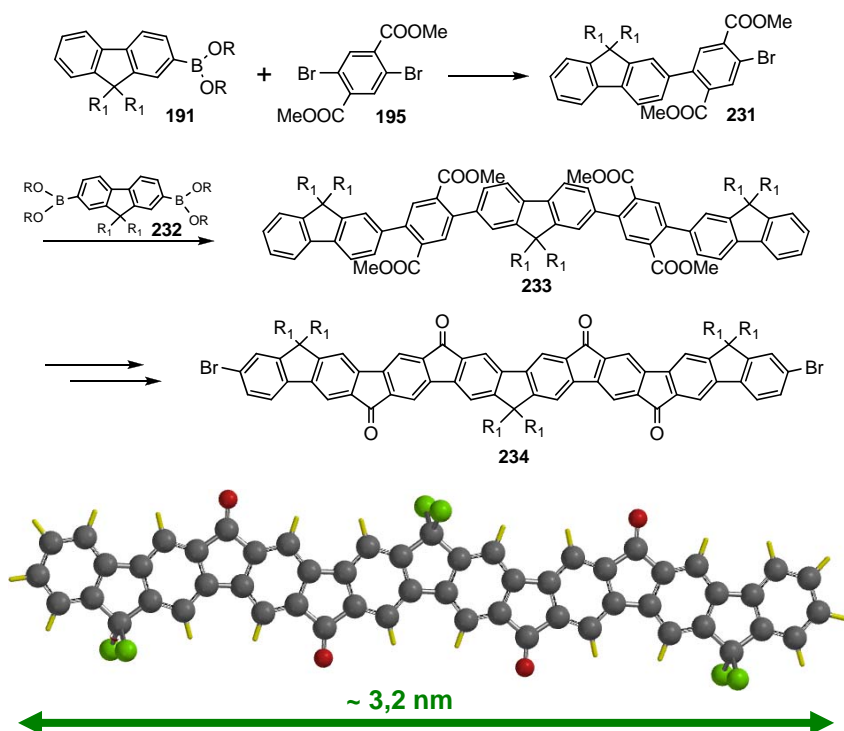


Abbildung 4.42: Syntheschema für die Darstellung eines leiterverbrückten Octaphenylens mit vier Keto-Funktionen. Der Abstand zwischen den äußersten Kohlenstoffatomen beträgt rund 3,2 nm. Die Positionen für die Alkylketten sind in grün angedeutet.

Zunächst müsste nur ein Äquivalent von **191** an 2,5-Dibromterephthalsäuredimethylester (**195**) gekuppelt werden. Anschließend würde in einer weiteren Suzuki-Reaktion **231** mit **232** zum offenkettigen Octaphenylen **233** reagieren. Nach selektiver Bromierung an den äußeren 2- und 7-Positionen könnte in Schwefelsäure die vierfache intramolekulare Zyklisierung erfolgen. Der Baustein **234** hätte eine Länge von etwa 3,2 nm (C-C-Abstand) und würde damit das längste synthetisierte Akzeptor-Makromonomer darstellen.

Das meiste Potential zur Optimierung seiner Leistungsdaten in organischen Solarzellen wird aber dem Polymer **230** zugeschrieben. Die Verbrückung innerhalb des Donors **211** hatte in Kombination mit BTZ **229** über einen internen Ladungstransfer zu einer langwelligen Absorption bis etwa 750 nm geführt. Dabei konnte das Absorptionsmaximum (655 nm) verglichen mit der unverbrückten

Version von Leclerc et al. um fast 80 nm bathochrom verschoben werden.⁵³ Die Aryl-Einheiten am Polymerrückgrat verhinderten jedoch vermutlich eine engere π - π -Wechselwirkung im Festkörper, was sich sowohl in den Absorptionsspektren (Lösung vs. Film) als auch in den Ergebnissen aus den Solarzellen-Tests zeigte. Trotz der ungünstigen voluminösen Gruppen an den Brückenstellen zwischen den Thiophenen und dem zentralen Carbazol zeigte Polymer **230** immer noch einen Zellwirkungsgrad von 0,14 %. Hier gilt es insbesondere durch weitere Untersuchungen zu versuchen, den Photostrom zu erhöhen, der weit hinter den Werten für das unverbrückte Polymer **114** zurückblieb.

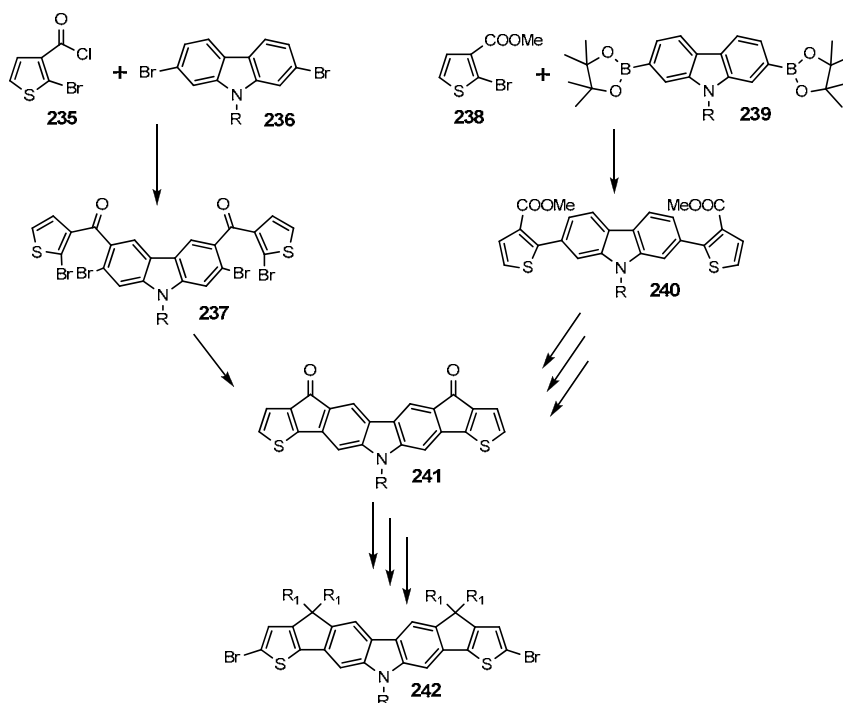


Abbildung 4.43: Syntheschema für die Darstellung von Donormolekül **242** mit Alkylketten anstelle von sperrigen Aryl-Einheiten.

Es ist stark damit zu rechnen, dass sich wesentlich höhere Photoströme erreichen ließen, wenn man die sperrigen Aryl-Gruppen gegen lineare Alkylketten austauschen würde. Wie so etwas geschehen könnte, ist in Abbildung 4.43 dargestellt. Um zum Monomer **242** zu gelangen, gäbe es theoretisch mehrere Wege, wovon zwei gezeigt sind. Der linke Pfad ginge von einer Friedel-Crafts-Acylierung von Carbazol-Derivat **236** mit **235** aus. **235** kann dabei aus dem entsprechenden Carbonsäure-Derivat mit Thionylchlorid in einem Schritt erhalten werden. Anschließend würde die zweifache Zyklisierung unter Ullman-

Bedingungen mit Cu erfolgen. **241** als Zwischenstufe wäre selbst eine sehr interessante Verbindung, würde sie doch alternierend aus Donor- und Akzeptorstrukturen (DADAD) bestehen. Für ein Homopolymer von **241** müsste allerdings eine möglichst gute Löslichkeit über den Rest R sichergestellt werden. Für die Darstellung von **242** wäre **241** erst zu Bromieren, dann unter Wolff-Kishner-Bedingungen zu Reduzieren und abschließend zu Alkylieren. An dieser Stelle wären viele Möglichkeiten gegeben, durch Variationen der Alkylketten (lang, kurz, linear, verzweigt) den besten Kompromiss zwischen ausreichender Löslichkeit und Morphologie zu finden. Das Synthesekonzept ähnelt dabei der Synthese von Cyclopentadithiophenen,³² die sich in Kombination mit BTZ bereits als sehr attraktive Polymere mit niedriger Bandlücke und hohen Ladungsträgermobilitäten gezeigt hatten.^{33,34,73,74} Ein alternativer Pfad ist auf der rechten Seite von Abbildung 4.43 dargestellt. Hier würde zunächst **240** über Suzuki-Reaktion von **238** mit **239** gebildet. Nach der Hydrolyse der Estergruppen und der Umwandlung in die Säurechloride sollte die doppelte intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung ebenfalls zu **241** führen. Aufgrund der geringeren Zahl an Reaktionsschritten wäre allerdings die linke Route zu bevorzugen.

4.13 Literaturverzeichnis

- (1) Zhang, M.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Pisula, W.; Zhou, G.; Schmaltz, B.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chemical Communications* **2007**, 1704-1706.
- (2) Dierschke, F., Doktorarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2005.
- (3) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6987-6995.
- (4) Li, T.; Yamamoto, T.; Lan, H.-L.; Kido, J. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 266-269.
- (5) Lamba, J. J. S.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11723-11736.
- (6) Nguyen, H. H.; Li, X.; Wang, N.; Wang, Z. Y.; Ma, J.; Bock, W. J.; Ma, D. *Macromolecules* **2009**, *42*, 921-926.
- (7) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6987-6995.
- (8) Ebel, F.; Deuschel, W. *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2794-2799.
- (9) Brunel, J. M. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* **2004**, *1*, 249-277.
- (10) Zhou, G.; Pschirer, N.; Schöneboom, J. C.; Eickemeyer, F.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 1808-1815.
- (11) Sakamoto, J.; Rehahn, M.; Wegner, G.; Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 653-687.
- (12) Patil, S. A.; Scherf, U.; Kadashchuk, A. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 609-614.
- (13) Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1147-1154.
- (14) Mishra, A. K.; Graf, M.; Grasse, F.; Jacob, J.; List, E. J. W.; Mullen, K. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2879-2885.
- (15) Mishra, A. K., Doktorarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2006.
- (16) Demadrille, R.; Firon, M.; Leroy, J.; Rannou, P.; Pron, A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1547-1552.
- (17) Foster, R. *Organic Charge-Transfer Complexes*; Academic Press: London, New York, 1969.
- (18) Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Auflage; VCH: Weinheim, 1988.
- (19) Uckert, F.; Setayesh, S.; Müllen, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4519-4524.
- (20) Oldridge, L.; Kastler, M.; Müllen, K. *Chemical Communications* **2006**, 885-887.
- (21) Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S., Ed.; Wiley: New York, 1996; Vol. 1, p 414-450.
- (22) Winder, C.; Sariciftci, N. S. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1077-1086.
- (23) Beljonne, D.; Pourtois, G.; Silva, C.; Hennebicq, E.; Herz, L. M.; Friend, R. H.; Scholes, G. D.; Setayesh, S.; Müllen, K.; Brédas, J. L. *PNAS* **2002**, *99*, 10982-10987.
- (24) Ajayaghosh, A. *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*, 181-191.
- (25) Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 96-100.
- (26) Thompson, Barry C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62-82.

- (27) Hegedus, L. S. *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*; VCH: Weinheim, 1995.
- (28) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
- (29) Shrotriya, V.; Li, G.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2016-2023.
- (30) Ortí, E.; Sanchís, M. J.; Viruela, P. M.; Viruela, R. *Synthetic Metals* **1999**, *101*, 602-603.
- (31) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846-848.
- (32) Coppo, P.; Turner, M. L. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 1123-1133.
- (33) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3472-3473.
- (34) Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 209-212.
- (35) Gao, P.; Beckmann, D.; Tsao, H. N.; Feng, X.; Enkelmann, V.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chemical Communications* **2008**, 1548-1550.
- (36) Gao, P.; Feng, X.; Yang, X.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 9207-9213.
- (37) Gao, P.; Beckmann, D.; Tsao, H. N.; Feng, X.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 213-216.
- (38) Gao, P.; Cho, D.; Yang, X.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5119-5128.
- (39) Yue, W.; Zhao, Y.; Tian, H.; Song, D.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6510-6518.
- (40) Zoombelt, A. P.; Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1663-1669.
- (41) Gondo, S.; Goto, Y.; Era, M. *Molecular Crystals & Liquid Crystals* **2007**, *470*, 353-358.
- (42) Kumada, M. *Pure & Applied Chemistry* **1980**, *52*, 669-679.
- (43) Janssen, R. A. J.; Smilowitz, L.; Sariciftci, N. S.; Moses, D. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 1787-1798.
- (44) Brisset, H.; Thobie-Gautier, C.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Roncali, J. *J. Chem. Soc; Chem. Commun.* **1994**, 1305-1306.
- (45) Brisset, H.; Thobie-Gautier, C.; Jubault, M.; Gorgues, A.; Roncali, J. *J. Chem. Soc; Chem. Commun.* **1994**, 1765-1766.
- (46) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
- (47) Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3378-3379.
- (48) Ong, B. S.; Wu, Y.; Li, Y.; Liu, P.; Pan, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4766-4778.
- (49) Wakim, S.; Beaupre, S.; Blouin, N.; Aich, B.-R.; Rodman, S.; Gaudiana, R.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5351-5358.
- (50) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
- (51) Schilinsky, P.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Biele, M.; Brabec, C. J. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 2175-2180.

- (52) Ma, W.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1776-1780.
- (53) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295-2300.
- (54) Uckert, F.; Tak, Y. H.; Müllen, K.; Bässler, H. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 905-908.
- (55) Pei, J.; Ni, J.; Zhou, X.-H.; Cao, X.-Y.; Lai, Y.-H. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 4924-4936.
- (56) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2823-2831.
- (57) Bundgaard, E.; Shaheen, S. E.; Krebs, F. C.; Ginley, D. S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 1631-1637.
- (58) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 1019-1025.
- (59) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297-302.
- (60) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3472-3473.
- (61) Yassar, A.; Horowitz, G.; Valat, P.; Wintgens, V.; Hmyene, M.; Deloffre, F.; Srivastava, P.; Lang, P.; Garnier, F. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 9155-9159.
- (62) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat Mater* **2007**, *6*, 497-500.
- (63) Hou, J.; Chen, T. L.; Zhang, S.; Chen, H.-Y.; Yang, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1601-1605.
- (64) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.
- (65) Mayer, A. C.; Scully, S. R.; Hardin, B. E.; Rowell, M. W.; McGehee, M. D. *Materials Today* **2007**, *10*, 28-33.
- (66) Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. *J. Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 3885-3887.
- (67) Dennler, G.; Forberich, K.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J.; Tomis, I.; Hingerl, K.; Fromherz, T. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 054516-7.
- (68) Vacar, D.; Maniloff, E. S.; McBranch, D. W.; Heeger, A. J. *Physical Review B* **1997**, *56*, 4573.
- (69) Shaw, P. E.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3516-3520.
- (70) Yao, Y.; Hou, J.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1783-1789.
- (71) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324-1338.
- (72) Zhang, F.; Jespersen, K. G.; Björström, C.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Sundström, V.; Magnusson, K.; Moons, E.; Yartsev, A.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 667-674.
- (73) Brabec, C.; Scherf, U.; Dyakonov, V. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- (74) Chen, C.-H.; Hsieh, C.-H.; Dubosc, M.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 697-708.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Methoden

Chemikalien und Lösungsmittel

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei ABCR, Acros, Aldrich, Alpha-Aesar, Fluka, Lancaster, Merck, Synthonix und Strem eingekauft. Sie wurden, wenn es nicht speziell vermerkt ist, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Chromatographie

Für die präparative Säulenchromatographie wurde Silica Gel von Merck verwendet. Die Korngröße betrug dabei entweder 63 - 200 μm (normales Silica Gel) oder 40 - 63 μm (Flash Silica Gel). Zur Dünnschichtchromatographie wurden mit 60 F254-beschichtete Silica-Platten auf Aluminium benutzt. Durch Fluoreszenz-Löschung konnten Verbindungen sichtbar gemacht werden. Manche Verbindungen zeigten auch selbst eine Fluoreszenz unter einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366 \text{ nm}$. Für Substanzen ohne ausgedehntes π -System und Alkylketten eignete sich eine Lösung aus Molybdänsäure in Ethanol. Die präparative Gelpermeationschromatographie wurde mit einem Gerät der Firma JAI durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Chloroform. Die beiden verwendeten PS-Säulen hatten einen Trennbereich 0 – 5000 g/mol bzw. von 5000 – 20000 g/mol.

Inerte Atmosphäre

Feuchtigkeit- und sauerstoffempfindliche Reaktionen wurden unter Argon (Westfalen AG) durchgeführt. Zum Entgasen von Lösungsmitteln wurde ein Argon-Strom für längere Zeit durchgeleitet. Für Polymerisationen wurde immer auf die Entgasung unter Vakuum mit Einfrieren und Auftauen der Reaktionsmischung zurückgegriffen.

5.2 Analytik

Massenspektrometrie

Die Bestimmung der Molmasse von Verbindungen bis 2000 g/mol erfolgte am Felddesorptions-Massenspektrometer (VG Instruments ZAB 2-SE-FPD). Für höhere Molmassen wurden Messungen am MALDI-TOF Spektrometer der Firma Bruker (Reflex II-TOF Spektrometer) vorgenommen, wobei ein Stickstoff-Laser mit einer Wellenlänge von 337 nm als Energiequelle diente. Die Proben wurden entweder aus Lösung (THF, Chloroform) oder als Feststoff gemessen. Dementsprechend wurden unterschiedliche Matrices verwendet (Dithranol, Luftmann, TCNQ).

NMR-Spektroskopie

^1H -NMR, ^{13}C -NMR, H,H-COSY, C,H-COSY and NOESY-Experimente wurden in den jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmittel durchgeführt. Folgende NMR-Spektrometer wurden dabei genutzt: Bruker DPX 250, Bruker AMX 300, Bruker DRX 500 und Bruker DRX 700. Die Spektren wurden auf den jeweiligen internen Standard (deuteriertes Lösungsmittel) angepasst.

Infrarotspektroskopie

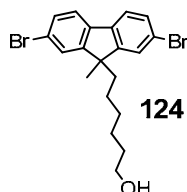
Die Infrarotspektren wurden alle an einem Nicolet 730 FT-IR Spektrometer gemessen. Die Proben wurden ohne weitere Zusätze auf einen Diamant aufgetragen und mit einem Stempel angedrückt. Der Einfluss des Hintergrunds wurde durch die Subtraktion eines Spektrums ohne Substanz minimiert.

Analytische Gelpermeationschromatographie

Die Messungen wurden mit PSS-GPC-Säulen in THF oder 1,2,4-Trichlorbenzol vorgenommen. Als Detektoren dienten ein SOMA UV-Detektor sowie ein RI-Detektor. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards von PSS. Es ist anzumerken, dass die erhaltenen Werte von der GPC-Analytik keine absoluten Werte sind, sondern nur hydrodynamische Volumina beschreiben. Steife Polymerketten haben in Lösung völlig unterschiedliche hydrodynamische Eigenschaften verglichen mit flexiblen Polymeren.¹ Dies führt in Kombination mit einem nicht idealen Standard wie PS zu ungenauen Werten.² Eine Gelegenheit, dem Rechnung zu tragen, ermöglichte die Arbeit von Wegner et al. zu löslichen Poly(para-phenylenen).³ Mit Hilfe einer Eichkurve lassen sich durch Umrechnung auch für steife Polymere verlässlichere Molekulargewichte (mit PPP-Standard bezeichnet) angeben.

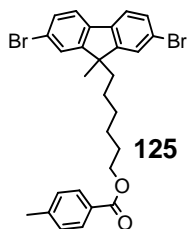
5.3 Synthese der Makrozyklen

5.3.1. 6-(2,7-Dibrom-9-methyl-fluoren-9-yl)hexan-1-ol (124)



In einen 100 ml Kolben wurden 2,7-Dibrom-9-methylfluoren **123** (580 mg, 1,74 mmol), KOH (106 mg, 1,91 mmol) und 18-Krone-6 (80 mg) in DMSO (30 ml) vorgelegt. 6-Bromhexanol (410 mg, 2,26 mmol) wurde anschließend tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h gerührt. Durch die Zugabe von Wasser wurde die Reaktion beendet und mit Dichlormethan (3x 50ml) extrahiert. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt über Säulenchromatographie mit Silica und Dichlormethan als Laufmittel. (510 mg, 68 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.51 (m, 6H), 3.47 (t, $J = 6.4$, 2H), 2.04 – 1.85 (m, 2H), 1.51 – 1.18 (m, 5H), 1.18 – 0.99 (m, 4H), 0.61 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 154.33, 138.54, 130.56, 126.61, 121.75, 121.74, 62.95, 51.68, 40.54, 33.03, 29.90, 26.68, 25.71, 24.56. FD-MS: $m/z = 438.2$ [M^+] (berechnet: 438.2).

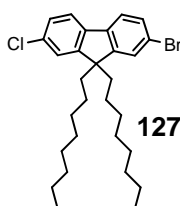
5.3.2. 6-(2,7-Dibrom-9-methyl-fluoren-9-yl)hexyl-4-methylbenzoat (125)



Fluoren **124** (400 mg, 0,91 mmol) wurden in THF (15 ml) vorgelegt. Danach wurden 4-Methylbenzoylchlorid (847 mg, 5,48 mmol) und Pyridin (721 mg) tropfenweise dazugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser (60 ml) beendet und mit Dichlormethan (3x 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum vollständig entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt über Säulenchromatographie mit

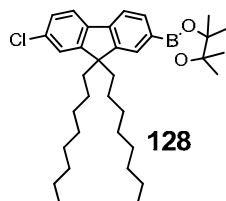
Silica und einer Mischung von Dichlormethan/Hexan (4/1). (381 mg, 75 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.86 (d, $J = 8.2$, 2H), 7.51 (m 6H), 7.23 (d, $J = 8.0$, 2H), 4.16 (t, $J = 6.6$, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.96 (m, 2H), 1.65 – 1.49 (m, 2H), 1.21 (m, 3H), 0.63 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 200.13, 154.33, 142.36, 138.74, 130.50, 128.73, 127.22, 126.61, 121.74, 62.95, 51.68, 40.61, 33.05, 29.95, 26.73, 25.75, 24.58. FD-MS: $m/z = 556.2$ [M^+] (berechnet: 556.3).

5.3.3 2-Brom-7-chlor-9,9'-dioctylfluoren (127)



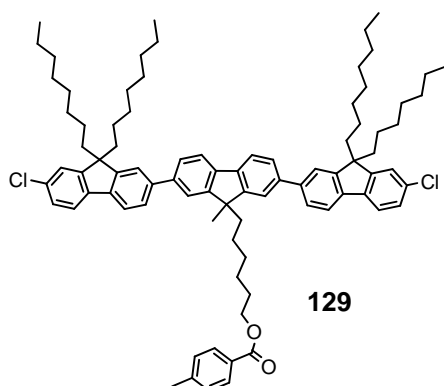
Zu einer Reaktionsmischung von 2-Brom-9,9'-dioctylfluoren **126** (10,93 g, 23 mmol) und N-Chlorsuccinimid (3,73 g, 28 mmol) in Acetonitril (40 ml) wurde HCl (3 ml) tropfenweise zugegeben und anschließend für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylacetat (3x 100 ml) extrahiert, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum wurde das Produkt nach Umkristallisation in Methanol erhalten. (9,05 g, 77%). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.56 (m, 4H), 7.31 (d, $J = 6.7$, 2H), 3.42 (d, $J = 5.6$, 2H), 2.00 – 1.82 (m, 4H), 1.04 (m, 20H), 0.82 (m, 6H), 0.56 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 153.53, 150.66, 140.60, 140.32, 130.12, 127.77, 127.20, 126.53, 123.42, 121.31, 121.12, 119.99, 80.49, 54.13, 53.77, 53.41, 41.06, 31.59, 30.47, 28.86, 24.17, 22.43, 13.58. FD-MS: $m/z = 503.9$ [M^+] (berechnet: 504.0).

5.3.4 2-(7-Chlor-9,9-dioctylfluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (128)



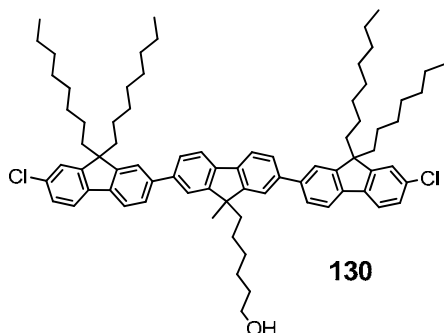
2-Brom-7-chlor-9,9-dioctylfluoren **127** (7 g, 14 mmol) wurde in THF (140 ml) unter Schutzgas vorgelegt und die Mischung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. *n*-BuLi (1.6 M, 10,43 ml, 16,7 mmol) wurde tropfenweise hinzu gegeben und anschließend wurde die Reaktionsmischung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 45 Min gerührt. Nach der langsamen Zugabe von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (4,25 ml, 21 mmol) wurde für 30 Min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitergerührt und man ließ die Lösung langsam auf Raumtemperatur kommen. Man rührte für weitere 48 h und extrahierte mit Ethylacetat (3x 120 ml). Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Hexan/Ethylacetat (50/1). (4,1 g, 54 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.75 (dd, 1H, $J = 7.52$, 0.94 Hz), 7.72 (s, 1H), 7.68 (dd, 1H, $J = 7.52$, 0.65 Hz), 7.66 (d, 1H, $J = 7.91$ Hz), 7.35 (d, 1H, $J = 1.52$ Hz), 7.31 (dd, 1H, $J = 8.01$, 1.94 Hz), 2.14-1.85 (m, 4H), 1.36 (s, 12H), 1.29-0.91 (m, 20H), 0.81 (t, 6H, $J = 6.97$ Hz), 0.69-0.42 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 153.69, 150.03, 143.28, 139.98, 134.02, 133.59, 129.17, 127.36, 123.74, 121.43, 119.35, 84.14, 55.78, 40.51, 32.13, 30.25, 29.55, 29.53, 25.11, 24.06, 22.96, 14.19. FD-MS: $m/z = 549.9$ [M^+] (berechnet: 551.1).

5.3.5 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hexyl-4-methylbenzoat)-9-methyl-fluoren (129)

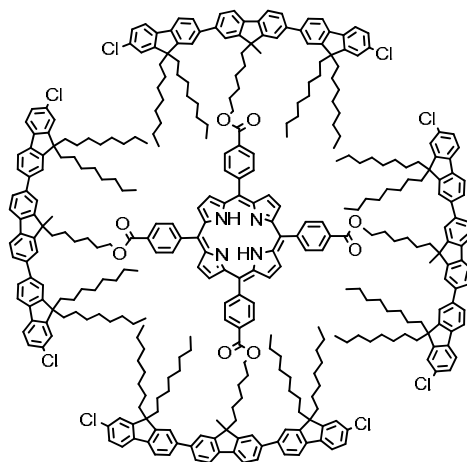


125 (1,8 g, 3,2 mmol), **128** (4,1 g, 7,4 mmol), K_2CO_3 (13,82 g, 99 mmol) und Aliquat 336 (5 Tropfen) wurden in einem Kolben vorgelegt. Nach der Zugabe von Toluol (100 ml) und Wasser (10 ml) wurde ein Argon-Strom für 30 Min durch die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend erfolgte die Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (374 mg, 10 mol%) im Argon-Gegenstrom und die Reaktionsmischung wurde für 36 h bei 80 °C gerührt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Ethylacetat, neutral waschen mit Wasser wurde die abgetrennte organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Toluol/Hexan (3/2). (1,86 g, 46 %). 1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.99 – 7.55 (m, 16H), 7.35 (m, 4H), 7.19 (d, $J = 8.1, 2$), 4.15 (t, $J = 6.6$, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.22 – 1.91 (m, 10H), 1.66 – 1.48 (m, 6H), 1.36 – 0.94 (m, 40H), 0.94 – 0.52 (m, 16H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 166.74, 153.58, 153.44, 151.70, 143.86, 141.12, 140.90, 139.91, 139.69, 139.48, 133.10, 129.72, 129.35, 128.22, 127.44, 126.67, 126.55, 123.73, 121.84, 121.09, 120.59, 120.40, 65.07, 55.96, 51.44, 40.64, 32.16, 30.30, 29.57, 24.17, 22.98, 21.71, 14.21. FD-MS: $m/z = 1245.0 [M^+]$ (berechnet: 1244.7).

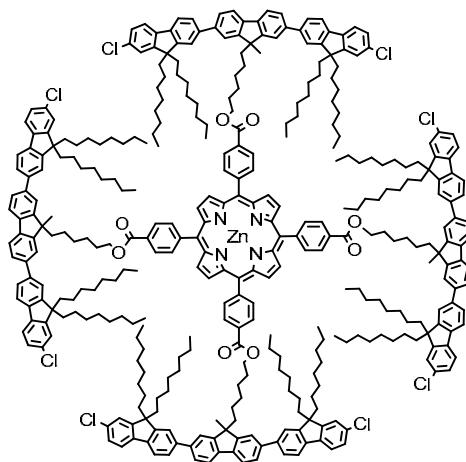
5.3.6 2,7-Bis[2'-chlor-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (130)



In einem 100 ml Kolben wurden Fluoren-Trimer **129** (0,752 g, 0,6 mmol) und KOH (474 mg, 8,5 mmol) in einer Mischung von THF (80 ml), Methanol (5 ml) und Wasser (5 ml) vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Dichlormethan (3x 100 ml) extrahiert, mit Wasser und Brine gewaschen und die vereinten organischen Fraktionen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum erfolgte die Aufreinigung des Produktes über Säulenchromatographie mit Silica und Dichlormethan als Lösungsmittel. (656 mg, 96 %) ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.93 – 7.56 (m, 14H), 7.35 (m, 4H), 3.54 – 3.36 (m, 2H), 2.22 – 1.94 (m, 8H), 1.65 – 0.51 (m, 58H). ¹³C NMR (63 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 153.59, 153.43, 151.70, 141.13, 140.88, 139.90, 139.69, 139.47, 134.08, 133.10, 127.44, 126.64, 126.54, 123.73, 121.84, 121.79, 121.08, 120.57, 120.39, 63.00, 55.95, 51.45, 40.63, 35.00, 33.12, 32.15, 31.97, 30.30, 29.59, 29.57, 27.30, 24.18, 22.98, 20.79, 14.20. FD-MS: m/z = 1126.5 [M⁺] (berechnet: 1126.6).

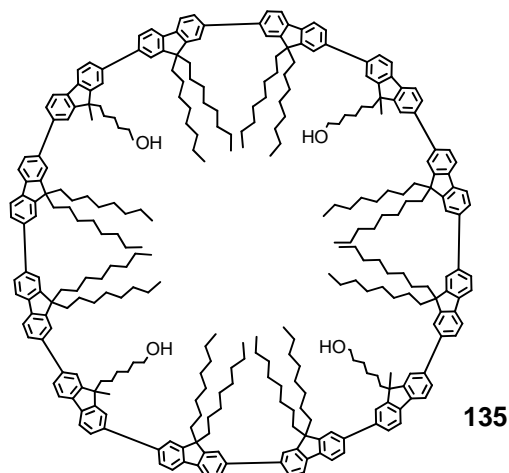
5.3.7 Cyclododeca-2,7-fluoren-Precursor **132****132**

Fluoren-Trimer **130** (537 mg, 0,48 mmol), Porphyrin **131** (90 mg, 0,11 mmol) und Triphenylphosphin (164 mg, 0,62 mmol) wurden in einem Schlenkkolben unter Schutzgas in THF (10 ml) vorgelegt. Tropfenweise erfolgte die Zugabe von Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) (115 mg, 0,66 mmol). Die Reaktion wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Nach Extraktion mit Dichlormethan (3x 70 ml) und waschen mit Wasser wurden die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Toluol/Hexan (3/1). (380 mg, 64 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.69 (s, 8H), 8.27 (d, *J* = 8.2, 8H), 8.14 (d, *J* = 8.2, 8H), 7.75 (d, *J* = 7.9, 8H), 7.71 – 7.48 (m, 48H), 7.32 (d, *J* = 8.1, 8H), 7.21 (s, 8H), 6.99 (d, *J* = 8.1, 8H), 4.28 (t, *J* = 6.4, 8H), 2.19 – 0.41 (m, 324H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 166.82, 153.60, 153.45, 153.35, 151.72, 151.68, 146.80, 141.12, 140.96, 140.91, 139.92, 139.78, 139.66, 139.51, 134.89, 134.87, 133.13, 133.03, 130.57, 128.21, 128.14, 127.45, 127.31, 126.71, 126.54, 123.64, 121.84, 120.95, 120.62, 120.59, 120.36, 119.87, 55.91, 51.48, 35.02, 32.16, 32.13, 32.10, 31.98, 30.31, 30.27, 30.09, 30.05, 29.56, 29.54, 29.51, 27.31, 22.95, 14.20.

5.3.8 Cyclododeca-2,7-fluoren-Precursor mit Zn^{2+} 133**133**

In einem 50 ml Kolben wurden **132** (300 mg, 0,06 mmol) und $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$ (645 mg, 0,9 mmol) in Dichlormethan (20 ml) und Methanol (5 ml) vorgelegt und für 48 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum vollständig entfernt und die Reinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Toluol/Hexan (4/1). (258 mg, 85 %). 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.69 (s, 8H), 8.27 (d, $J = 8.2$, 8H), 8.14 (d, $J = 8.2$, 8H), 7.75 (d, $J = 7.9$, 8H), 7.71 – 7.48 (m, 48H), 7.32 (d, $J = 8.1$, 8H), 7.21 (s, 8H), 6.99 (d, $J = 8.1$, 8H), 4.28 (t, $J = 6.4$, 8H), 2.19 – 0.41 (m, 324H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 166.82, 153.60, 153.45, 153.35, 151.72, 151.68, 146.80, 141.12, 140.96, 140.91, 139.92, 139.78, 139.66, 139.51, 134.89, 134.87, 133.13, 133.03, 130.57, 128.21, 128.14, 127.45, 127.31, 126.71, 126.54, 123.64, 121.84, 120.95, 120.62, 120.59, 120.36, 119.87, 55.91, 51.48, 35.02, 32.16, 32.13, 32.10, 31.98, 30.31, 30.27, 30.09, 30.05, 29.56, 29.54, 29.51, 27.31, 22.95, 14.20. MALDI-TOF $m/z = 5287$ (berechnet: 5288); EA ber. (%) für $C_{360}H_{428}Cl_8N_4O_8Zn$: C, 81.76; H, 8.16; Cl, 5.36; N, 1.06; O, 2.42; Zn, 1.24. gefunden: C, 80.72; H, 7.26; N, 0.85.

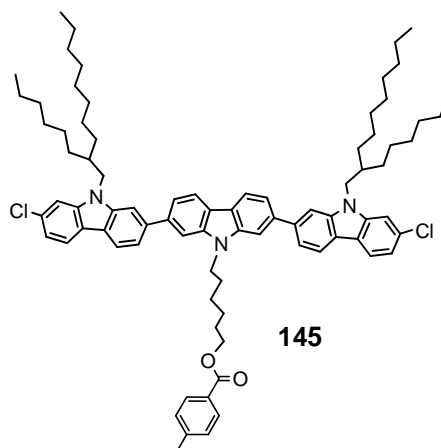
5.3.9 Cyclododeca-2,7-fluoren (135)



Für die Katalysator-Lösung wurden in der Glovebox unter Schutzgas $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (1,146 g, 4,2 mmol), Cyclooctadien (451 mg, 4,2 mmol) und 2,2'-Bipyridine (651 mg, 4,2 mmol) in einer Mischung aus Toluol (150 ml) und DMF (300 ml) vorgelegt. Die Mischung wurde für eine Stunde bei 60 °C gerührt. In einem zweiten Kolben wurde **133** (0,29 g, 0,055 mmol) in Toluol (50 ml) gelöst und tropfenweise zur aktivierten Katalysatorlösung gegeben. Die Reaktion wurde für 2 h bei 70 °C gerührt und anschließend in der Mikrowelle fortgeführt. Verwendetes Programm: 3 h bei 80 °C und 8 h at 100 °C, beide bei einer Maximalleistung von 300W. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach starker Reduktion des Lösungsmittelvolumens wurde das Rohprodukt in Methanol ausgefällt und abfiltriert. Durch erneutes Lösen in Dichlormethan und Filtration über Silica konnten Katalysatorreste entfernt werden. Unter Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in THF (75 ml) aufgenommen. Zu dieser Mischung wurde Methanol (3 ml), Wasser (3 ml) und KOH (1 g) gegeben und danach das Ganze über Nacht unter Rückfluss gerührt. THF wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand 8 Mal mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und die vereinten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über präparative HPLC-GPC mit Chloroform als Lösungsmittel (3,5 mg, 1,5 %). ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.87 – 7.83 (m, 24H), 7.74 (m, 24H), 7.69 (d, $J = 8.9, 16\text{H}$),

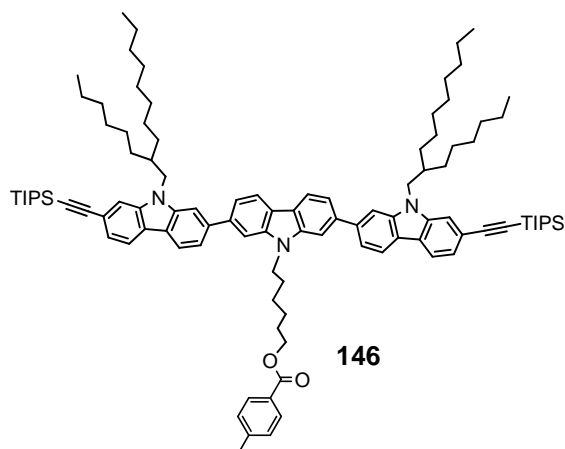
7.64 (s, 8H), 3.47 (m, 8H), 2.15 (m, 40H), 1.69 (s, 12H), 1.27 – 1.02 (m, 236H), 0.94 – 0.73 (m, 48H). MALDI-TOF $m/z = 4222$ (berechnet: 4222)

5.3.10 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(hexyl-4-methylbenzoat)-carbazol (145)



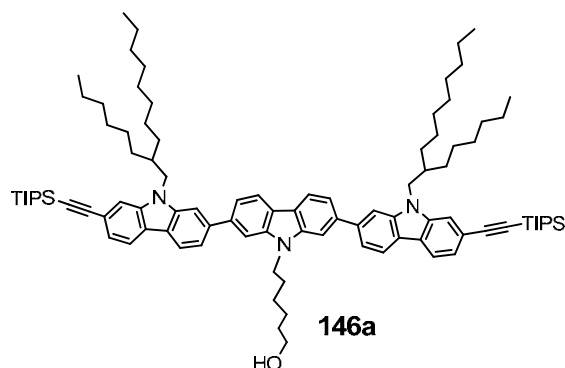
144 (1 g, 0,9 mmol) wurde in THF (50 ml) vorgelegt. Anschließend wurden 4-Methylbenzoylchlorid (830 mg, 5,4 mmol) und Pyridin (0,72 ml, 9 mmol) hinzugegeben. Das Rühren der Reaktion für 15 h erfolgte bei Raumtemperatur. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethylacetat (120 ml) gelöst und mit Wasser gewaschen (4x 50 ml). Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Toluol (1/1). (1 g, 95 %). 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.22 (d, $J = 8.07$, 2H), 8.16 (d, $J = 8.14$, 2H), 8.04 (d, $J = 8.29$, 2H), 7.83 (d, $J = 8.09$, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.66 (d, $J = 7.32$, 2H), 7.63 (d, $J = 8.07$, 2H), 7.43 (d, $J = 1.35$, 2H), 7.22 (dd, $J = 8.31$, 1.56, 2H), 7.15 (d, $J = 8.07$, 2H), 4.51 (t, $J = 6.90$, 6.90, 2H), 4.23 (m, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.20 (m, 2H), 2.11-1.95 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.29 (m, 54H), 0.82 (t, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 166.94, 144.09, 142.65, 142.50, 142.22, 142.15, 142.10, 140.91, 140.82, 140.53, 131.78, 129.87, 129.51, 128.29, 122.44, 122.40, 122.29, 121.93, 121.82, 121.64, 121.15, 121.01, 120.01, 119.81, 119.68, 109.81, 109.72, 108.81, 108.25, 65.16, 48.43, 43.68, 38.35, 32.43, 32.36, 32.26, 30.53, 30.21, 30.09, 29.84, 29.61, 29.267, 27.71, 27.16, 27.08, 26.55, 23.21, 21.85, 14.42. FD-MS: $m/z = 1232.9$ [M^+] (berechnet: 1231.7).

5.3.11 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(hexyl-4-methylbenzoat)-carbazol (146)



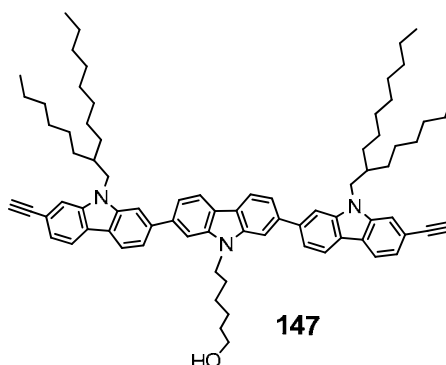
Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) (45 mg, 0,17 mmol) und 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (53 mg, 0,11 mmol) wurden in einem Schlenk-Kolben vorgelegt. In der Glovebox wurden **145** (1,18 g, 1,07 mmol), Cs₂CO₃ (2,1 g, 6,5 mmol) und Dioxan (40 ml) hinzu gegeben. Der Kolben wurde mit einem Ar-Ballon versehen und auf 90 °C erhitzt. Die Zugabe von TIPS-Acetylen (1,95 g, 10,7 mmol) erfolgte tropfenweise mittels Spritze. Die Reaktion wurde bei 90 °C für 24 h gerührt und mit der Zugabe von 150 ml Wasser beendet. Nach mehrmaliger Extraktion mit Diethylether (3x 100 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Toluol (1/1). (1,28 g, 86 %) ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.23 (d, *J* = 8.11, 2H), 8.17 (d, *J* = 8.14, 2H), 8.06 (d, *J* = 8.03, 2H), 7.83 (d, *J* = 8.16, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.65 (dd, *J* = 8.14, 3.86, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.03, 2H), 7.30-7.10 (m, 4H), 4.51 (t, *J* = 6.63, 6.63, 2H), 4.24 (dd, *J* = 12.91, 6.67, 6H), 2.39-2.29 (m, 4H), 2.28-2.13 (m, 2H), 2.12-1.97 (m, 2H), 1.84-1.65 (m, 2H), 1.49-1.06 (m, 80H), 0.82 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 166.74, 143.99, 142.71, 141.99, 141.39, 140.85, 140.50, 129.70, 129.35, 128.54, 127.83, 125.62, 123.14, 122.31, 121.95, 121.02, 120.54, 119.68, 113.04, 109.02, 108.55, 108.05, 90.25, 64.28, 48.06, 43.05, 38.32, 32.27, 32.19, 30.37, 30.09, 30.04, 29.93, 29.68, 26.94, 25.90, 23.04, 23.00, 21.59, 21.53, 18.91, 14.25, 14.23, 11.85. FD-MS: *m/z* = 1522.5 [M⁺] (berechnet: 1524.1).

5.3.12 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-carbazol (146a)

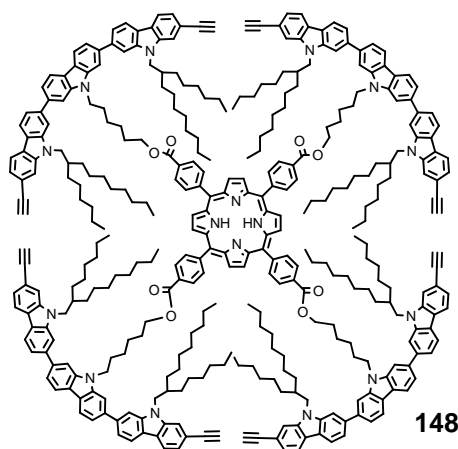


146 (0,516 mg, 0,34 mmol) wurde in THF (100 ml), MeOH (10 ml) und Wasser (10 ml) vorgelegt. Nach der Zugabe von KOH (2 g) wurde die Reaktionsmischung für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung erfolgte die Zugabe von 200 ml Wasser. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 100 ml) extrahiert, anschließend die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Dichlormethan/Hexan (2/1). (360 mg, 75 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.22 (d, *J* = 8.24, 2H), 8.18 (d, *J* = 8.26, 2H), 8.06 (d, *J* = 8.01, 2H), 7.76 (s, 4H), 7.66 (d, *J* = 5.15, 2H), 7.63 (d, *J* = 6.06, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.37 (d, *J* = 7.99, 2H), 4.58-4.43 (m, 2H), 4.27 (d, *J* = 7.24, 4H), 3.54 (m, 2H), 2.30-2.13 (m, 2H), 2.09-1.93 (m, 2H), 1.48-1.13 (m, 54H), 0.83 (m, 12H). FD-MS: *m/z* = 1408.2 [*M*⁺] (berechnet: 1407.1).

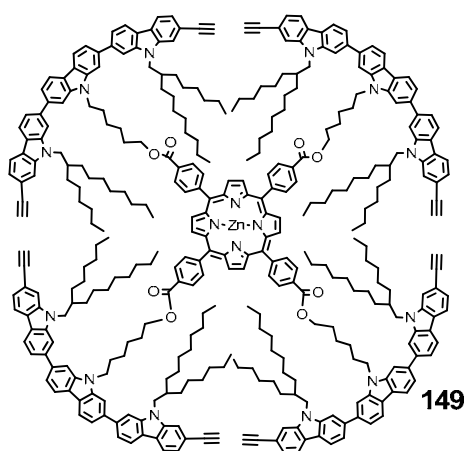
5.3.13 2,7-Bis[2'-ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)carbazol (147)



146a (0,256 g, 0,18 mmol) wurde in THF (10 ml) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (100 mg, 0,36 mmol) in THF (5 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt über eine Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Dichlormethan/Hexan (2/1) als Laufmittel aufgereinigt (270 mg, 98 %). (270 mg, 98%). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.23 (d, $J = 8.01$, 2H), 8.19 (d, $J = 8.04$, 2H), 8.08 (d, $J = 8.03$, 2H), 7.76 (s, 4H), 7.71 - 7.55 (m, 6H), 7.37 (d, $J = 8.05$, 2H), 4.50 (t, $J = 6.98$, 2H), 4.27 (d, $J = 7.33$, 4H), 3.54 (dd, $J = 10.81$, 5.35, 2H), 3.22 (s, 2H), 2.34 - 2.13 (m, 3H), 2.12 - 1.92 (m, 3H), 1.46 - 1.09 (m, 54H), 0.83 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 142.67, 142.03, 141.33, 141.07, 140.32, 123.45, 123.24, 122.22, 121.81, 121.12, 120.95, 120.51, 119.72, 119.48, 118.94, 113.36, 108.57, 108.11, 85.28, 76.79, 62.92, 48.18, 38.22, 33.11, 32.23, 32.17, 30.35, 30.03, 29.91, 29.71, 29.64, 29.47, 27.57, 26.89, 26.04, 23.01, 17.83, 14.22. FD-MS: $m/z = 1094.7$ [M^+] (berechnet: 1093.8).

5.3.14 Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltriscarbazol)]-Precursor **148**

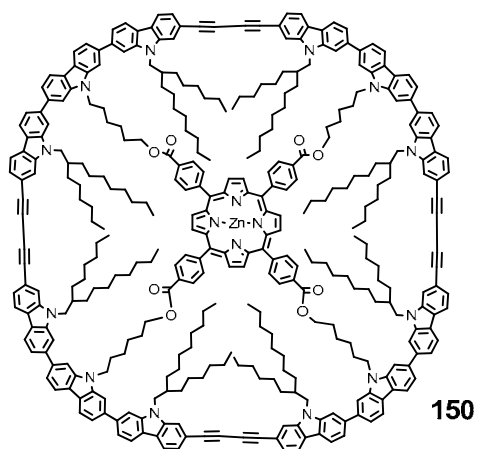
147 (202 mg, 0,18 mmol), **131** (33 mg, 0,042 mmol) und Triphenylphosphin (110 mg, 0,42 mmol) wurden in einem Schlenkkolben unter Schutzgas in THF (8 ml) vorgelegt. Tropfenweise wurde Azocarbonsäurediethylester (73 mg, 0,42 mmol) hinzu gegeben und die Reaktion für 48 h bei 40 °C gerührt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (3x 70 ml) und Waschen mit Wasser wurden die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan (2/1). (150 mg, 70 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.72 (s, 8H), 8.37 (d, *J* = 8.26, 8H), 8.20 (dd, *J* = 8.11, 3.70, 16H), 8.11 (d, *J* = 8.10, 8H), 7.92 (d, *J* = 8.01, 8H), 7.82 (s, 8H), 7.74 (s, 8H), 7.69 - 7.59 (m, 16H), 7.51 (s, 8H), 7.23 (dd, *J* = 8.03, 0.89, 8H), 4.56 (t, *J* = 6.58, 8H), 4.47 (t, *J* = 6.38, 8H), 4.24 - 4.11 (m, 16H), 3.14 (s, 8H), 2.24 - 2.07 (m, 16H), 1.99 - 1.85 (m, 8H), 1.81 - 1.59 (m, 16H), 1.40 - 1.08 (m, 254H), 0.79 (m, 48H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 166.87, 146.83, 142.65, 142.10, 141.28, 141.05, 140.40, 134.90, 131.29, 130.44, 129.14, 128.17, 125.79, 123.40, 123.18, 122.31, 121.82, 121.12, 121.00, 120.41, 119.72, 119.56, 118.92, 113.27, 108.55, 108.10, 85.28, 76.79, 72.08, 65.55, 48.11, 38.19, 32.22, 32.15, 30.48, 30.33, 30.08, 30.01, 29.89, 29.63, 28.15, 27.58, 26.88, 26.48, 23.00, 22.98, 19.28, 14.22, 14.20. MALDI-TOF: *m/z* = 5099 (berechnet: 5097).

5.3.15 Cyclo[tetrakis(2,7-diethynyltriscarbazol)]-Precursor mit Zn^{2+} 149

In einem 50 ml Kolben wurden **148** (1,5 g, 0,29 mmol) und $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$ (3,22 g, 14 mmol) in Dichlormethan (60 ml) und Methanol (6 ml) vorgelegt und für 48 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum vollständig entfernt und die Reinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Dichlormethan (3/7). (1,21 g, 80 %). 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.82 (s, 8H), 8.34 (d, $J = 8.18$, 8H), 8.09 (d, $J = 8.09$, 8H), 7.89 (d, $J = 8.03$, 8H), 7.82 (s, 8H), 7.74 (s, 8H), 7.64 (t, $J = 9.13$, 16H), 7.47 (s, 8H), 7.20 (d, $J = 8.67$, 8H), 8.20 (dd, $J = 8.13$, 2.97, 16H), 4.64 - 4.49 (m, 8H), 4.44 (t, $J = 5.54$, 8H), 4.15 (d, $J = 6.77$, 16H), 3.11 (s, 8H), 2.26 - 2.08 (m, 16H), 1.92 (m, 8H), 1.71 (m, 8H), 1.49 - 1.09 (m, 254H), 0.82 (m, 48H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 167.13, 150.31, 147.90, 142.80, 142.28, 141.40, 141.20, 140.55, 135.06, 132.48, 132.39, 130.29, 128.21, 123.55, 123.33, 122.50, 121.97, 121.31, 121.21, 120.74, 120.57, 119.91, 119.76, 119.04, 113.41, 108.71, 108.27, 85.48, 77.00, 65.71, 54.72, 54.57, 54.52, 54.36, 54.20, 54.00, 53.84, 53.64, 53.28, 48.23, 43.69, 38.38, 32.46, 32.39, 31.10, 30.56, 30.24, 30.12, 29.87, 29.70, 29.39, 27.78, 27.09, 26.67, 23.23, 14.48. MALDI-TOF: $m/z = 5157$ (berechnet: 5158).

5.3.16 Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] mit Porphyrin-Templat

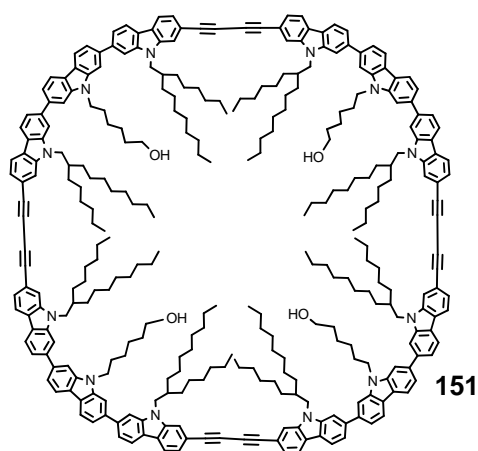
150



150

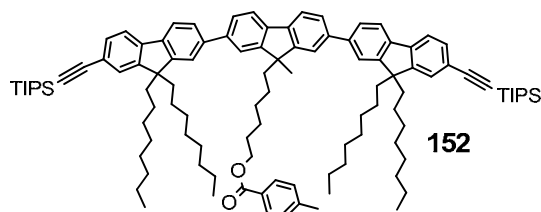
Eine Lösung aus **149** (100 mg, 0,019 mmol) in Pyridin (10 ml) wurde über einen Zeitraum von 4 h zu einer Suspension von CuCl (385 mg, 3,8 mmol) und CuCl₂ (85 mg, 0,63 mmol) in Pyridin (40 ml) unter Argon gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in eine Mischung von Dichlormethan (200 ml) und Wasser (200 ml) geschüttet. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser, wässriger Ammoniak-Lösung (25 %) und wieder Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und Dichlormethan als Lösungsmittel (14 mg, 14 %). ¹H NMR (250 MHz, THF-d₈) δ ppm 8.77 (s, 8H), 8.42 (d, *J* = 7.58, 8H), 8.31 - 8.05 (m, 36H), 7.96 (s, 8H), 7.87 (s, 8H), 7.81 (s, 8H), 7.76 - 7.61 (m, 16H), 7.54 (dd, *J* = 5.60, 3.39, 8H), 7.41 (d, *J* = 8.04, 8H), 4.72 - 4.32 (m, 16H), 4.23 (m, 8H), 3.00-0.48 (m, 334H). MALDI-TOF: *m/z* = 5153 (berechnet: 5153).

5.3.17 Cyclo[tetrakis(2,7-diethinyltriscarbazol)] (151)



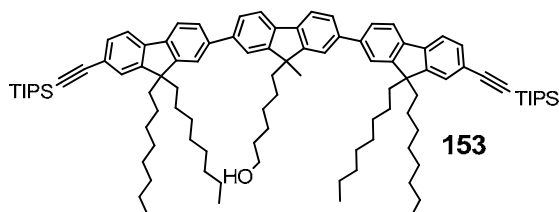
150 (62 mg) wurde in THF (60 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurden Methanol (2 ml), Wasser (2 ml) und KOH (337 mg) gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht unter Rückfluss gerührt. Das THF wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand 6 Mal mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und die vereinten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über präparative HPLC-GPC mit Chloroform als Lösungsmittel (42 mg, 85 %). ^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.23 (d, $J = 7.88$, 8H), 8.20 (d, $J = 7.89$, 8H), 8.11 (d, $J = 7.79$, 8H), 7.77 (s, 8H), 7.76 (s, 8H), 7.72 (s, 8H), 7.68 (ddd, $J = 11.77$, 7.86, 1.06, 16H), 7.42 (dd, $J = 7.73$, 1.01, 8H), 4.52 (t, $J = 6.26$, 8H), 4.32 (d, $J = 7.07$, 16H), 3.53 (dd, $J = 10.64$, 6.18, 8H), 2.31 - 2.22 (m, 16H), 2.09 - 1.99 (m, 16H), 1.49 - 1.08 (m, 100H), 0.86 (m, 100H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 143.14, 142.35, 141.62, 141.51, 140.50, 124.19, 123.15, 122.60, 122.12, 121.58, 121.33, 120.98, 119.99, 119.64, 118.80, 114.66, 108.81, 108.28, 84.25, 74.45, 63.11, 48.46, 43.70, 38.59, 33.35, 32.55, 32.47, 32.42, 30.69, 30.63, 30.31, 30.13, 29.89, 29.74, 27.94, 27.20, 26.32, 23.24, 14.47. MALDI-TOF: $m/z = 4370$ [M^+] (berechnet: 4371).

5.3.18 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(hexyl-4-methylbenzoat)-9-methylfluoren (152)



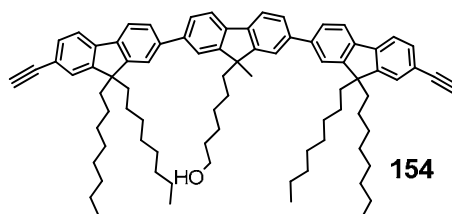
Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) (11 mg, 0,04 mmol) und 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (35 mg, 0,07 mmol) wurden in einem Schlenk-Kolben vorgelegt. In der Glovebox wurden **129** (0,9 g, 0,72 mmol), Cs₂CO₃ (1,5 g, 4,6 mmol) und Dioxan (40 ml) hinzu gegeben. Der Kolben wurde mit einem Ar-Ballon versehen und auf 90 °C erhitzt. TIPS-Acetylen (1,95 g, 10,7 mmol) wurde tropfenweise über eine Spritze zugegeben. Die Reaktion wurde bei 90 °C für 24 h gerührt und mit der Zugabe von 150 ml Wasser beendet. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 100 ml) extrahiert, anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Toluol (1/1). (907 mg, 82 %) ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.90 – 7.64 (m, 16H), 7.54 – 7.46 (m, 4H), 7.19 (d, *J* = 8.0, 2H), 4.16 (t, *J* = 6.6, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.26 – 1.94 (m, 10H), 1.62 (d, *J* = 10.6, 4H), 1.36 – 0.52 (m, 109H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 166.73, 153.59, 152.27, 151.44, 143.84, 141.63, 141.26, 140.93, 140.08, 139.50, 131.64, 129.72, 129.35, 128.24, 126.69, 126.51, 122.15, 121.85, 120.66, 120.59, 119.91, 108.54, 90.74, 65.07, 55.75, 51.45, 40.65, 32.16, 30.29, 29.58, 29.56, 29.04, 26.17, 24.17, 22.98, 21.71, 18.89, 14.22, 11.83. FD-MS: *m/z* = 1536.1 [M⁺] (berechnet: 1536.5)

5.3.19 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (153)



152 (0,386 mg, 0,25 mmol) wurde in THF (100 ml), MeOH (10 ml) und Wasser (10 ml) vorgelegt. Nach der Zugabe von KOH (1,6 g) wurde die Reaktionsmischung für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurden 200 ml Wasser hinzugefügt. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 100 ml) extrahiert, anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Dichlormethan/Hexan (4/3). (274 mg, 77 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.92 – 7.66 (m, 14H), 7.57 – 7.49 (m, 4H), 3.56 – 3.41 (m, 2H), 2.26 – 1.97 (m, 10H), 1.66 (s, 3H), 1.51 – 0.55 (m, 111H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 153.63, 152.30, 151.46, 141.65, 141.30, 140.94, 140.11, 139.53, 131.69, 126.70, 126.54, 122.20, 121.85, 120.69, 120.61, 119.94, 108.59, 90.77, 63.02, 55.78, 51.48, 40.68, 33.16, 32.19, 30.34, 30.15, 29.60, 27.26, 25.84, 24.91, 24.21, 23.01, 18.93, 14.26, 11.86. FD-MS: m/z = 1418.2 [M⁺] (berechnet: 1418.4)

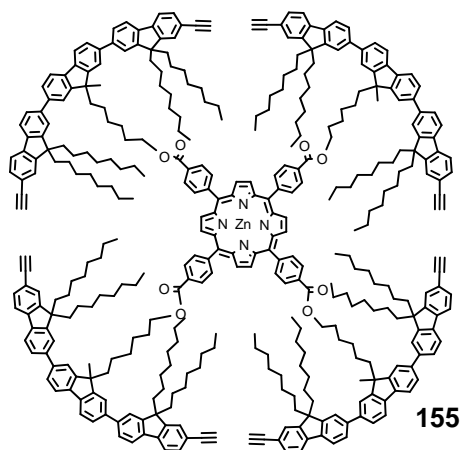
5.3.20 2,7-Bis[2'-ethynyl-9',9'-dioctylfluoren-7'-yl]-9-(6-hydroxyhexyl)-9-methylfluoren (154)



Fluoren-Trimer **153** (0,220 g, 0,16 mmol) wurde in THF (10 ml) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (15 mg, 0,36 mmol) in THF (5 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt über eine Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von

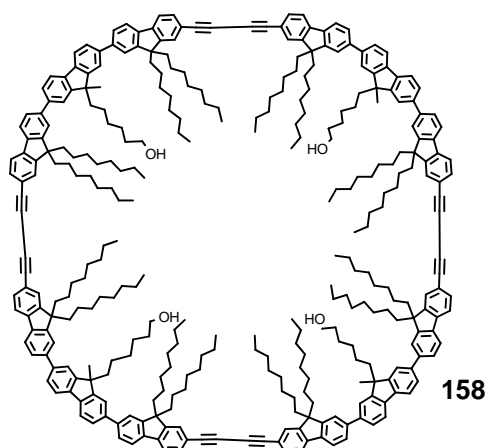
Dichlormethan/Hexan (2/1) als Laufmittel aufgereinigt (168 mg, 95 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.83 (dd, $J = 7.9, 13.1$, 4H), 7.75 – 7.64 (m, 10H), 7.54 – 7.47 (m, 4H), 3.51 – 3.40 (m, 2H), 3.20 (s, 2H), 2.23 – 1.96 (m, 10H), 1.53 (s, 3H), 1.31 – 0.55 (m, 69H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 153.61, 152.30, 151.50, 142.05, 141.43, 140.88, 139.92, 139.51, 131.49, 127.00, 126.67, 126.54, 121.87, 121.82, 120.73, 120.59, 120.00, 84.92, 77.30, 63.01, 55.74, 51.46, 40.63, 33.12, 32.15, 30.33, 29.57, 25.80, 24.20, 22.97, 17.85, 14.20, 12.70. FD-MS: $m/z = 1104.8$ [M^+] (berechnet: 1105.7).

5.3.21 Cyclo[tetrakis-2,7-diethynyltrisfluoren] mit Porphyrin-Templat **155**



154 (150 mg, 0,14 mmol), **131** (25 mg, 0,032 mmol) und Triphenylphosphin (80 mg, 0,32 mmol) wurden in einem Schlenkcolben unter Schutzgas in THF (8 ml) vorgelegt. Tropfenweise wurde DEAD (56 mg, 0,32 mmol) hinzugefügt und die Reaktion für 48 h bei 40 °C gerührt. Nach der Extraktion mit Dichlormethan (3x 50 ml) und Waschen mit Wasser wurden die vereinten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan (2/1). (113 mg, 68 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm δ 8.79 (s, 8H), 8.30 (dd, $J = 8.1, 32.6$, 16H), 7.91 – 7.60 (m, 48H), 7.53 – 7.42 (m, 16H), 7.29 (d, $J = 8.7$, 8H), 4.44 – 4.28 (m, 8H), 3.15 (s, 8H), 2.32 – 2.16 (m, 10H), 2.16 – 1.87 (m, 36H), 1.87 – 0.42 (m, 278H). MALDI-TOF: $m/z = 5202$ [M^+] (berechnet: 5205).

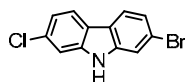
5.3.22 Cyclo[tetrakis-2,7-diethinyltrisfluoren] (158)



Eine Lösung aus **156** (60 mg, 0,012 mmol) in Pyridin (8 ml) wurde über einen Zeitraum von 4 h zu einer Suspension von CuCl (238 mg, 2,4 mmol) und CuCl₂ (53 mg, 0,396 mmol) in Pyridin (35 ml) unter Argon gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in eine Mischung von Dichlormethan (150 ml) und Wasser (150 ml) geschüttet. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser, wässriger Ammoniak-Lösung (25 %) und wieder Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Unter reduziertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in THF (75 ml) aufgenommen. Zu dieser Mischung wurde Methanol (3 ml), Wasser (3 ml) und KOH (1 g) gegeben und danach das Ganze über Nacht unter Rückfluss gerührt. THF wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand 8 Mal mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über präparative HPLC-GPC mit Chloroform als Lösungsmittel (6 mg, 12 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.91 – 7.79 (m, 16H), 7.79 – 7.62 (m, 48H), 7.56 – 7.49 (m, 8H), 3.46 (t, *J* = 6.6, 8H), 2.25 – 1.97 (m, 40H), 1.73 – 1.63 (m, 12H), 1.60 – 0.59 (m, 276H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 153.71, 152.51, 151.70, 142.64, 141.60, 140.79, 139.87, 139.62, 130.63, 128.87, 128.67, 126.41, 126.34, 122.14, 122.06, 121.02, 120.72, 120.24, 120.22, 84.28, 74.76, 62.99, 55.57, 51.26, 40.66, 33.12, 32.17, 30.33, 30.11, 30.07, 29.61, 29.58, 27.17, 25.84, 24.89, 24.21, 22.99, 22.98, 14.23, 14.20. MALDI-TOF: *m/z* = 4414 [M⁺] (berechnet: 4414).

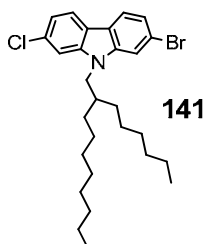
5.4. Synthese der Doppelstrang-Polymere

5.4.1 2-Brom-7-chlorcarbazol (**23**)

**23**

Eine Mischung von 4-Brom-4'-chlor-2-nitrobiphenyl **22** (10,7 g, 34,2 mmol) und Triethylphosphit (60 ml) wurde unter Schutzgas für 20 h unter Rückfluss gerührt. Der Überschuss an Triethylphosphit wurde abdestilliert. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (5/1). (4,8 g, 50 %). $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm H 8.05 (d, 1H, $J = 1.9\text{Hz}$), 7.79 (dd, 1H, $J = 2.0\text{Hz}$, $J = 8.2\text{Hz}$), 7.43 (d, 2H, $J = 8.5\text{Hz}$), 7.32 (d, 1H, $J = 8.3\text{Hz}$), 7.25 (d, 2H, $J = 8.5\text{Hz}$). $^{13}\text{C NMR}$ (75.46 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 141.17, 140.72, 132.41, 123.69, 122.29, 122.02, 121.96, 121.75, 121.03, 120.04, 114.44, 111.47. FD-MS: $m/z = 280.3$ [M^+] (berechnet: 280.5)

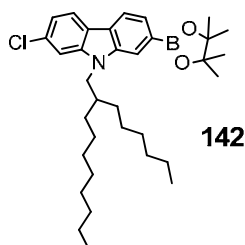
5.4.2 2-Brom-7-chlor-9-(2-hexyl)decyl-carbazol (**141**)

**141**

Zu einer Mischung von **23** (3,0 g, 10.7 mmol) und NaH (480 mg, 19,3 mmol, 60% w/w Dispersion in Mineralöl) wurde unter Schutzgas langsam bei Raumtemperatur wasserfreies DMF (50 mL) zugegeben. Nach 45 Minuten tropfte man 1-Brom-2-hexyldecan (3,92 g, 12,8 mmol) zu und rührte die Lösung bei 50 °C für 24 h unter Schutzgas. Durch Zugabe von Wasser (50 ml) wurde die Reaktion beendet und mit Diethylether (3x 50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und Hexan als Laufmittel. (4,6 g, 85 %). $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.93 (dd, $J = 8.3$,

14.3, 2H), 7.54 (d, $J = 1.5$, 1H), 7.38 (d, $J = 1.6$, 1H), 7.33 (dd, $J = 1.6, 8.3$, 1H), 7.20 (dd, $J = 1.7, 8.3$, 1H), 4.06 (d, $J = 7.6$, 2H), 2.16 – 2.02 (m, 1H), 1.45 – 1.11 (m, 24H), 0.94 – 0.78 (m, $J = 6.6$, 6H). ^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 142.47, 142.04, 132.08, 122.74, 121.74, 121.60, 121.48, 121.25, 120.07, 119.78, 112.77, 109.81, 48.32, 37.93, 32.25, 32.14, 32.02, 30.27, 29.96, 29.84, 29.63, 26.75, 23.04, 23.00, 14.26, 14.22. FD-MS: $m/z = 504.8$ [M^+] (berechnet: 505.0)

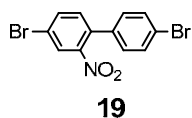
5.4.3 2-Chlor-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-hexyldecyl)-carbazol (142)



In der Glovebox wurden **141** (8,5 g, 14,8 mmol), Bis(pinacolato)diboron (4.88 g, 19.2 mmol), (1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocene)dichlorpalladium ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})$) Komplex mit Dichlormethan (1:1) (0.6 g, 0.74 mmol) und Kaliumacetat (5.8 g, 59.2 mmol) in einem Kolben vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 90 ml trockenes Dioxan hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 15 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurden 150 ml Wasser hinzu gegeben. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 75 ml) extrahiert, danach wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Dichlormethan/Hexan (1/1). (gelbes viskoses Öl, 7 g, 86 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.05 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.62 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 1.7$ Hz, $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.14 (br, 1H), 1.37 - 1.21 (m, 36H), 0.89 - 0.81 (m, 6H). ^{13}C NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 142.28, 141.22, 132.14, 125.61, 124.91, 121.83, 121.54, 119.71, 119.46, 116.01, 109.70, 84.17, 48.06, 38.00, 32.24, 32.14, 32.05, 30.27, 29.95, 29.85, 29.62, 26.76, 26.73, 25.10, 23.03, 22.97. FD-MS: $m/z = 551.7$ [M^+] (berechnet: 552.0).

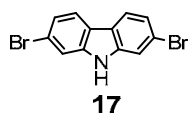
EA ber. (%) für $C_{34}H_{51}BClNO_2$: C, 73,97; H, 9,31; B, 1,96; Cl, 6,42; N, 2,54; O, 5,80. gefunden: C, 73,84; H, 10,20; N, 2,85.

5.4.4 4,4'-Dibrom-2-nitrobiphenyl (19)



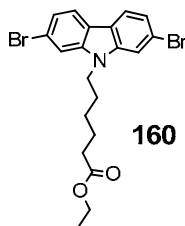
4,4'-Dibrombiphenyl (10 g, 0.032 mol) wurde in Eisessig (200 ml) vorgelegt. Nach der Erwärmung auf 100 °C wurde langsam eine Mischung aus rauchender Salpetersäure (46,3 ml) und Wasser (3,7 ml) zur Reaktionsmischung zugetropft. Die Reaktion wurde noch weitere 30 Minuten gerührt. Der Kolben wurde langsam abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff konnte abfiltriert und mit Ethanol umkristallisiert werden. (10,3 g, 91 %). 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 8.38 (d, $J = 1.9$ Hz, 2 H), 8.29 (d, $J = 8.53$ Hz, 2 H), 8.18 (dd, $J = 8.83, 1.88$ Hz, 2 H). ^{13}C NMR (75.46 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 149.24, 135.54, 135.27, 134.10, 133.00, 132.01, 129.38, 127.24, 123.04, 121.81. FD-MS $m/z = 356.9$ [M^+] (berechnet 357.0).

5.4.5 2,7-Dibromcarbazol (17)



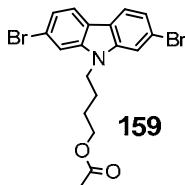
Eine Mischung von **19** (10,4 g, 29.1 mmol) und Triethylphosphit (60 ml) wird unter Schutzgas für 20 h unter Rückfluss gerührt. Der Überschuss an Triethylphosphit wird abdestilliert. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Dichlormethan (5/2). (5,1 g, 52 %). 1H NMR (250 MHz, Aceton- d_6) δ ppm 10.59 (br s, 1 H), 8.07 (d, $J = 8.53$ Hz, 2 H), 7.72 (d, $J = 1.58$ Hz, 2 H), 7.35 (dd, $J = 1.58, J = 8.53$ Hz, 2 H). ^{13}C NMR (75.46 MHz, Aceton- d_6) δ ppm 141.97, 123.28, 122.58, 122.46, 119.93, 114.87. FD-MS $m/z = 325.1$ [M^+] (berechnet 324.0).

5.4.6 2,7-Dibrom-9-(ethoxycarbonyl-pentyl)carbazol (160)



Zu einer Mischung von **17** (3,5 g, 10,7 mmol) und NaH (0,6 g, 60% w/w Dispersion in Mineralöl) wurde langsam bei Raumtemperatur wasserfreies DMF (50 mL) gegeben. Nach 45 Minuten tropfte man 6-Bromhexansäureethylester zu und rührte die Lösung bei 50 °C für 24h unter Schutzgas. Durch Zugabe von Wasser wurde die Reaktion beendet und mit Diethylether (3x 50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (5/1). (4,2 g, 84 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.34 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 8.3 Hz, 2H), 4.20 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 4.07 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.26 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.90 - 1.78 (m, 2H), 1.70 - 1.58 (m, 2H), 1.45 - 1.32 (m, 2H), 1.20 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 173.53, 141.71, 122.79, 121.83, 121.59, 119.94, 112.41, 60.51, 43.54, 34.32, 28.79, 26.96, 24.97, 14.39. FD-MS: *m/z* = 466.9 [M⁺] (berechnet: 467.2) EA ber. (%) für C₂₀H₂₁Br₂NO₂: C, 51.42; H, 4.53; Br, 34.21; N, 3.00; O, 6.85. gefunden: C, 51.18; H, 4.74; N, 2.81.

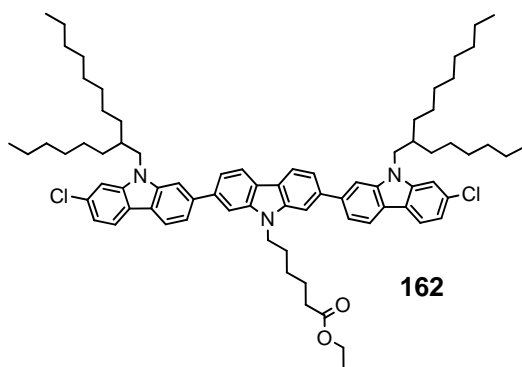
5.4.7 2,7-Dibrom-9-(4-(1-acetoxybutyl)carbazol (159)



Zu einer Mischung von **17** (1 g, 3,1 mmol) und NaH (222 mg, 5,5 mmol, 60% w/w Dispersion in Mineralöl) wurde langsam bei Raumtemperatur wasserfreies DMF (50 mL) gegeben. Nach 45 Minuten tropfte man 4-Brombutylacetat (780 mg, 0,58 ml, 4 mmol) zu und rührte die Lösung bei 50 °C für 24 h unter

Schutzgas. Durch Zugabe von Wasser wurde die Reaktion beendet und mit Diethylether (3x 50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan (7/1). (1,1 g, 80 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.87 (d, $J = 8.3$, 2H), 7.56 (d, $J = 1.4$, 2H), 7.33 (dd, $J = 1.5$, 8.3, 2H), 4.20 (t, $J = 7.3$, 2H), 4.06 (t, $J = 6.4$, 2H), 2.03 (s, 3H), 1.90 (dt, $J = 7.2$, 14.8, 2H), 1.78 – 1.56 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 171.13, 141.61, 122.86, 121.84, 121.60, 119.97, 112.35, 63.90, 43.20, 26.54, 25.61, 21.06. FD-MS: $m/z = 438,6$ [M^+] (berechnet: 439,1)

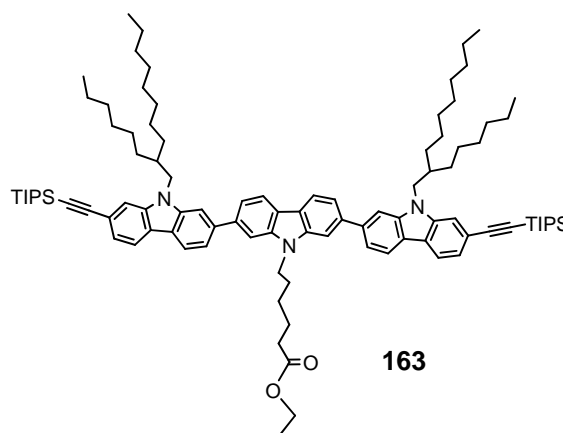
5.4.8 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(ethoxycarbonyl-pentyl)-carbazol (162)



160 (4,1g, 8,78 mmol), **142** (11,15 g, 20,2 mmol), K_2CO_3 (12,21 g, 87,8 mmol) und Aliquat 336 (7 Tropfen) wurden in einem Kolben vorgelegt. Nach der Zugabe von Toluol (90 ml) und Wasser (10 ml) wurde ein Argon-Strom für 30 Min durch die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (608 mg, 6 mol%) im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Reaktionsmischung für 72 h bei 70 °C gerührt. Es wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und die abgetrennte organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Toluol/Hexan (3/2). (5,7 g, 56 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.19 (dd, $J = 8.1$, 13.0, 4H), 8.05 (d, $J = 8.3$, 2H), 7.76 (s, 4H), 7.70 – 7.58 (m, $J = 7.9$, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.23 (d, $J = 8.3$, 2H), 4.55 – 4.43 (m, 2H), 4.23 (d, $J = 7.3$, 4H), 4.01 (q, $J = 7.1$, 2H), 2.30 – 2.13 (m, $J = 7.3$, 4H), 2.10 – 1.91 (m, 2H), 1.79 – 1.60 (m, 2H), 1.48 – 1.08 (m, 53H), 0.92 – 0.73 (m, 12H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 173.51, 142.48, 142.33, 142.03, 140.73, 140.37, 131.61, 129.35, 128.54, 125.62, 122.24, 121.76, 121.66, 121.46, 120.97, 120.82, 119.85, 119.64, 119.53, 109.63, 108.63, 108.07, 60.47, 48.23, 43.38, 38.18, 34.43, 32.27, 32.19, 30.37, 30.05, 29.93, 29.67, 29.21, 27.27, 26.92, 25.16, 23.04, 23.02, 21.53, 14.36, 14.26, 14.23. FD-MS: $m/z = 1157.3$ [M^+] (berechnet: 1157.5).

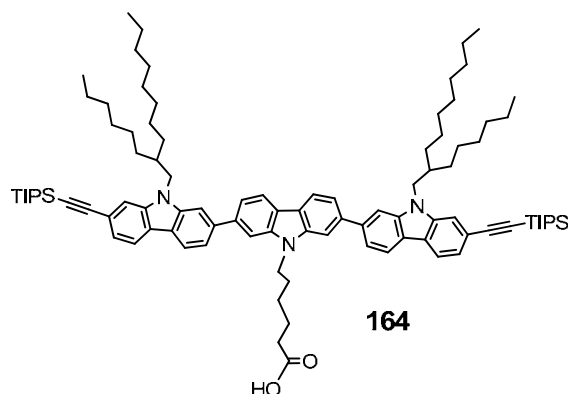
5.4.9 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(ethoxycarbonyl-pentyl)-carbazol (163)



Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) (57 mg, 0,22 mmol) und Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (66 mg, 0,14 mmol) wurden in einem Schlenk-Kolben vorgelegt. In der Glovebox wurden **162** (1,6 g, 1,38 mmol), Cs_2CO_3 (2,702 g, 8,3 mmol) und Dioxan (50 ml) hinzu gegeben. Der Kolben wurde mit einem Ar-Ballon versehen und auf 90 °C erhitzt. Dabei wurde mittels Spritze tropfenweise TIPS-Acetylen (9,3 g, 41,5 mmol) hinzu gegeben. Die Reaktion wurde bei 90 °C für 24 h gerührt und mit der Zugabe von 150 ml Wasser beendet. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 100 ml) extrahiert, anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Toluol (1/1). (1,733 g, 87 %) ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.21 (dd, $J = 8.2, 10.7, 4\text{H}$), 8.07 (d, $J = 8.0, 2\text{H}$), 7.77 (s, 4H), 7.65 (dd, $J = 3.9, 8.0, 4\text{H}$), 7.57 (s, 2H), 7.38 (d, $J = 8.6, 2\text{H}$), 4.50 (s, 2H), 4.28 (d, $J = 7.2, 4\text{H}$), 4.01 (q, $J = 7.1, 2\text{H}$), 2.36 – 2.15 (m, 4H), 2.12 – 1.93 (m, 2H), 1.78 – 1.60 (m, 2H), 1.58 – 1.00 (m, 95H), 0.92 – 0.73 (m, 12H). ^{13}C NMR (75

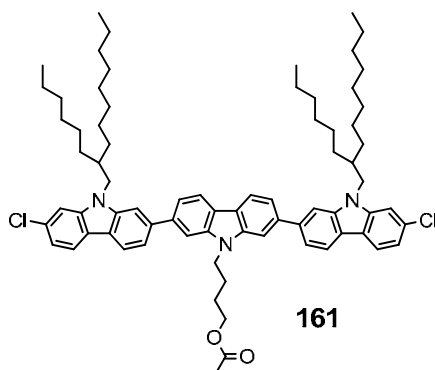
MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 173.50, 142.71, 142.03, 141.39, 140.92, 140.42, 123.38, 123.13, 122.24, 121.94, 121.06, 120.96, 120.53, 120.41, 119.69, 119.53, 113.03, 109.01, 108.56, 108.09, 90.24, 60.46, 48.08, 43.41, 38.31, 34.43, 32.27, 32.18, 30.37, 30.04, 29.92, 29.68, 29.21, 27.27, 26.97, 26.95, 25.16, 23.04, 23.00, 18.91, 14.35, 14.25, 14.23, 11.85. FD-MS: $m/z = 1447.6 [M^+]$ (berechnet: 1449.4)

5.4.10 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(5-carboxypentyl)carbazol (164)



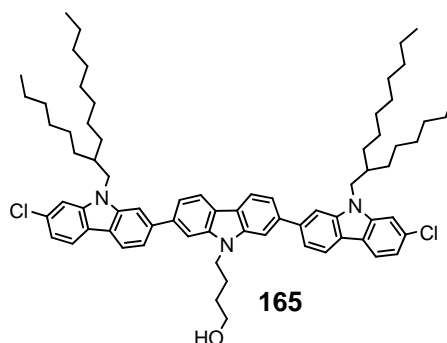
163 (1,4 g, 0,97 mmol) wurde in THF (60 ml) und Wasser (10 ml) vorgelegt. Nach der Zugabe von KOH (325 mg, 5,80 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 72 h bei 60 °C gerührt. Man ließ die Lösung abkühlen und gab weitere 200 ml Wasser hinzu. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 100 ml) extrahiert, anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (3/1). (1,12 g, 81 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.19 (dd, $J = 8.1, 13.1$, 4H), 8.04 (d, $J = 8.0$, 2H), 7.75 (s, 4H), 7.64 (d, $J = 8.0$, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.37 (d, $J = 8.1$, 2H), 4.57 - 4.40 (m, 2H), 4.26 (d, $J = 7.1$, 4H), 2.39 - 2.11 (m, 4H), 2.11 - 1.90 (m, 2H), 1.78 - 1.61 (m, 2H), 1.61 - 1.04 (m, 93H), 0.94 - 0.72 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 178.36, 142.69, 142.01, 141.38, 140.90, 140.44, 123.38, 123.13, 122.25, 121.94, 121.06, 120.52, 120.40, 119.56, 113.02, 109.03, 108.54, 108.05, 90.23, 48.06, 38.29, 33.89, 32.27, 32.18, 30.36, 30.04, 29.93, 29.68, 29.18, 27.19, 26.94, 24.88, 23.04, 23.00, 18.91, 14.26, 14.23, 11.85. FD-MS: $m/z = 1417.6 [M^+]$ (berechnet: 1421.3)

5.4.11 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(1-acetoxybutyl)-carbazol (161)



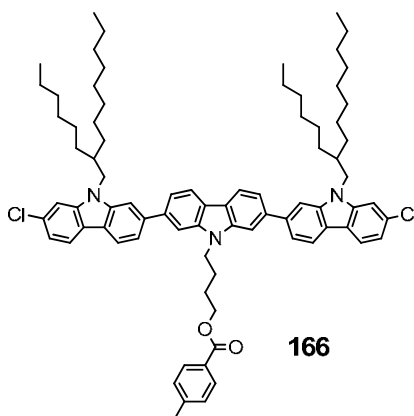
159 (2,22 g, 5,05 mmol), **142** (5,85 g, 10,6 mmol), K_2CO_3 (13,82 g, 99,4 mmol) und Aliquat 336 (5 Tropfen) wurden in einem Kolben vorgelegt. Nach der Zugabe von Toluol (90 ml) und Wasser (10 ml) wurde ein Argon-Strom für 30 Min durch die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend wurde $Pd(PPh_3)_4$ (345 mg, 6 mol%) im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Reaktionsmischung für 72 h bei 70 °C gerührt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Dichlormethan und neutral Waschen mit Wasser wurde die abgetrennte organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Toluol/Hexan (2/1). (2,5 g, 44 %). 1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.19 (dd, $J = 8.1, 14.1$, 4H), 8.04 (d, $J = 8.3$, 2H), 7.76 (d, $J = 3.5$, 4H), 7.70 – 7.59 (m, 4H), 7.43 (s, 2H), 7.23 (dd, $J = 1.7, 8.3$, 2H), 4.58 – 4.48 (m, $J = 6.9$, 2H), 4.22 (d, $J = 7.3$, 4H), 4.09 (t, $J = 6.4$, 2H), 2.29 – 2.14 (m, 2H), 2.14 – 2.00 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 1.86 – 1.71 (m, 2H), 1.51 – 1.11 (m, $J = 40.4$, 46H), 0.92 – 0.77 (m, 12H). ^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 171.10, 142.45, 142.31, 141.96, 140.63, 131.61, 129.34, 128.53, 125.61, 122.26, 121.77, 121.62, 121.45, 121.00, 120.82, 119.81, 119.64, 119.61, 109.62, 108.60, 108.01, 64.10, 48.19, 43.04, 38.15, 32.26, 32.18, 30.36, 30.04, 29.92, 29.66, 26.89, 26.00, 23.03, 23.01, 21.03, 14.25. FD-MS: $m/z = 1129.5$ [M^+] (berechnet: 1129.5)

5.4.12 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxybutyl)-carbazol (165)



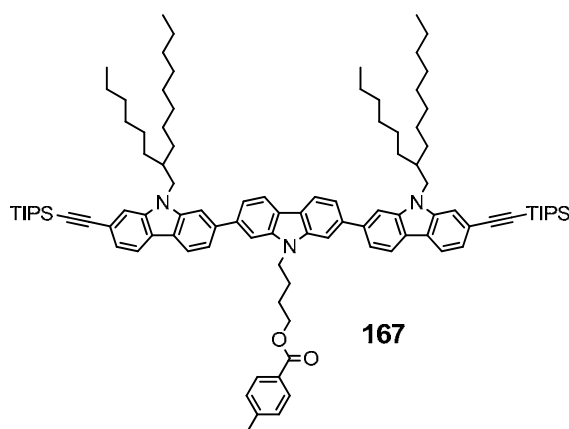
161 (1,4 g, 1,2 mmol) wurde in THF (60 ml) und Wasser (10 ml) vorgelegt. Nach der Zugabe von KOH (416 mg, 7,4 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 40 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurden 200 ml Wasser hinzugefügt. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 100 ml) extrahiert, anschließend wurden die organische Phasen abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Hexan/Ethylacetat (3/1). (1,12 g, 83 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.22 (d, *J* = 8.1, 2H), 8.17 (d, *J* = 8.1, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.3, 2H), 7.76 (d, *J* = 7.0, 4H), 7.69 – 7.59 (m, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.22 (d, *J* = 8.3, 2H), 4.62 – 4.47 (m, 2H), 4.24 (d, *J* = 7.5, 4H), 3.71 – 3.58 (m, 2H), 2.29 – 2.14 (m, 2H), 2.14 – 1.99 (m, 2H), 1.76 – 1.61 (m, 2H), 1.50 – 1.07 (m, 49H), 0.91 – 0.76 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 142.52, 142.38, 142.08, 140.75, 140.41, 131.66, 122.30, 121.82, 121.70, 121.46, 120.99, 120.83, 119.86, 119.68, 119.57, 109.66, 108.64, 108.13, 62.75, 48.30, 43.33, 38.22, 32.30, 32.28, 32.20, 30.80, 30.38, 30.06, 29.93, 29.68, 26.95, 26.04, 23.05, 23.02, 14.25, 14.22. FD-MS: *m/z* = 1187.3 [M⁺] (berechnet: 1187.4)

5.4.13 2,7-Bis[2'-chlor-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(4-methylbenzoyloxy-butyl)-carbazol (166)



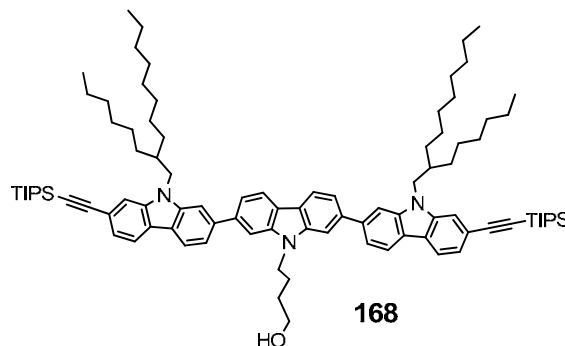
165 (0,8 g, 0,7 mmol) wurde in THF (30 ml) vorgelegt. Anschließend wurden 4-Methylbenzoylchlorid (682 mg, 0,58 ml, 4,4 mmol) und Pyridin (582 mg, 0,6 ml, 7,4 mmol) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethylacetat (120 ml) gelöst und mit Wasser (4x 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan (4/1). (0,7 g, 79 %). $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.19 (dd, $J = 8.1, 16.6$, 4H), 8.04 (d, $J = 8.3$, 2H), 7.86 – 7.79 (m, 2H), 7.79 – 7.72 (m, 4H), 7.69 – 7.58 (m, 4H), 7.43 (s, 2H), 7.26 – 7.12 (m, 4H), 4.57 – 4.45 (m, 2H), 4.31 – 4.17 (m, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.28 – 2.12 (m, 2H), 2.12 – 1.95 (m, 2H), 1.81 – 1.65 (m, 2H), 1.49 – 1.12 (m, 46H), 0.89 – 0.77 (m, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 165.61, 142.76, 141.32, 141.17, 140.89, 139.57, 139.20, 130.45, 128.54, 128.18, 126.96, 121.11, 121.07, 120.60, 120.49, 120.31, 119.82, 119.67, 118.67, 118.48, 118.35, 108.47, 107.47, 106.92, 63.83, 47.10, 42.35, 31.10, 31.03, 29.20, 28.88, 28.76, 28.51, 28.28, 27.93, 26.37, 25.83, 25.75, 25.22, 21.87, 21.85, 20.52, 13.09. FD-MS: $m/z = 1204.7$ [M^+] (berechnet: 1205.1).

5.4.14 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-(4-methylbenzoyloxy-butyl)-carbazol (167)



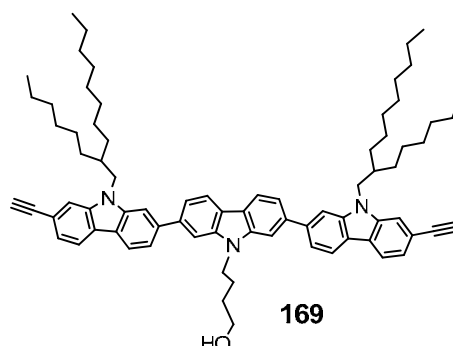
Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) (39 mg, 0,15 mmol) und 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (44 mg, 0,09 mmol) wurden in einem Schlenk-Kolben vorgelegt. In der Glovebox wurden **166** (1,12 g, 0,9 μ mol), Cs₂CO₃ (1,82 g, 5,6 mmol) und Dioxan (50 ml) hinzu gegeben. Der Kolben wurde mit einem Ar-Ballon versehen und auf 90 °C erhitzt. Dabei gab man mittels Spritze tropfenweise TIPS-Acetylen (9,3 g, 41,5 mmol) hinzu. Die Reaktion wurde bei 90 °C für 24 h gerührt und mit der Zugabe von 150 ml Wasser beendet. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 100 ml) extrahiert, anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Toluol (1/1). (1,255 g, 90 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.24 (d, *J* = 8.1, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.1, 2H), 8.07 (d, *J* = 8.0, 2H), 7.85 – 7.73 (m, 6H), 7.65 (dd, *J* = 3.8, 8.1, 4H), 7.57 (s, 2H), 7.38 (dd, *J* = 1.1, 8.0, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.0, 2H), 4.66 – 4.53 (m, 2H), 4.36 (t, *J* = 6.2, 2H), 4.27 (d, *J* = 7.3, 4H), 2.35 (s, 3H), 2.29 – 2.13 (m, 2H), 2.01 – 1.86 (m, 2H), 1.50 – 1.11 (m, 92H), 0.93 – 0.76 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 166.74, 143.99, 142.71, 141.99, 141.39, 140.85, 140.50, 129.70, 129.35, 128.54, 127.83, 125.62, 123.14, 122.31, 121.95, 121.02, 120.54, 119.68, 113.04, 109.02, 108.55, 108.05, 90.25, 64.28, 48.06, 43.05, 38.32, 32.27, 32.19, 30.37, 30.09, 30.04, 29.93, 29.68, 26.94, 25.90, 23.04, 23.00, 21.59, 21.53, 18.91, 14.25, 14.23, 11.85. FD-MS: *m/z* = 1494.6 [M⁺] (berechnet: 1497.4).

5.4.15 2,7-Bis[2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxybutyl)-carbazol (168)



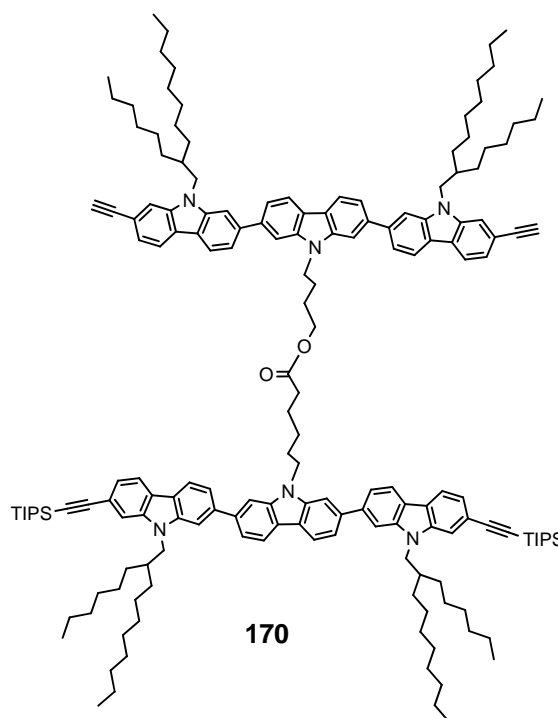
167 (1,255 g, 0,84 mmol) wurde in THF (50 ml), MeOH (10 ml) und Wasser (5 ml) vorgelegt. Nach der Zugabe von KOH (281 mg, 5,03 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 4,5 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung erfolgte die Zugabe von 200 ml Wasser. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 100 ml) extrahiert, anschließend die organische Phase abgetrennt und selbige über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Dichlormethan/Hexan (2/1). (879 mg, 76 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.20 (dd, *J* = 8.1, 11.7, 4H), 8.07 (d, *J* = 8.0, 2H), 7.78 (d, *J* = 6.4, 4H), 7.65 (dd, *J* = 2.9, 8.1, 4H), 7.57 (s, 2H), 7.38 (d, *J* = 8.1, 2H), 4.64 - 4.46 (m, 2H), 4.28 (d, *J* = 7.2, 4H), 3.66 (q, *J* = 6.2, 2H), 2.32 - 2.16 (m, 2H), 2.16 - 2.00 (m, 2H), 1.79 - 1.63 (m, 2H), 1.51 - 1.03 (m, 91H), 0.93 - 0.72 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 142.83, 142.03, 141.34, 141.05, 140.35, 123.49, 123.24, 122.28, 121.87, 121.13, 120.98, 120.52, 119.73, 119.55, 118.96, 113.41, 108.56, 108.12, 85.31, 76.82, 62.72, 48.18, 38.25, 32.25, 32.18, 30.75, 30.36, 30.04, 29.92, 29.65, 26.91, 26.01, 23.02, 23.00, 17.85, 14.29, 14.25, 12.69. FD-MS: *m/z* = 1379.1 [M⁺] (berechnet: 1379.3).

5.4.16 2,7-Bis[2'-ethynyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-hydroxybutyl)-carbazol (169)



168 (0,96 g, 0,66 mmol) wurde in THF (50 ml) vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (0,52 g, 1,65 mmol) in THF (10 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt und das Produkt über eine Säulenchromatographie mit Silica und Dichlormethan als Laufmittel gereinigt (740 mg, 99 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.21 (dd, $J = 8.1, 11.0, 4\text{H}$), 8.08 (d, $J = 8.0, 2\text{H}$), 7.78 (d, $J = 7.4, 4\text{H}$), 7.70 – 7.58 (m, 6H), 7.38 (dd, $J = 1.2, 8.0, 2\text{H}$), 4.55 (t, $J = 7.0, 2\text{H}$), 4.26 (d, $J = 7.4, 4\text{H}$), 3.72 – 3.58 (m, 2H), 3.22 (s, 2H), 2.30 – 2.15 (m, 2H), 2.15 – 2.00 (m, 2H), 1.79 – 1.62 (m, 2H), 1.52 – 1.11 (m, 45H), 1.05 (m, 4H), 0.94 – 0.76 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 142.69, 142.03, 141.34, 141.04, 140.35, 123.47, 123.24, 122.26, 121.82, 121.13, 120.98, 120.52, 119.73, 119.54, 118.96, 113.37, 108.56, 108.12, 85.31, 76.81, 62.72, 48.17, 38.23, 32.25, 32.18, 30.75, 30.36, 30.04, 29.92, 29.65, 26.91, 26.01, 23.02, 23.00, 17.85, 14.24, 14.21, 12.69. FD-MS: $m/z = 1065.3$ [M^+] (berechnet: 1066.6).

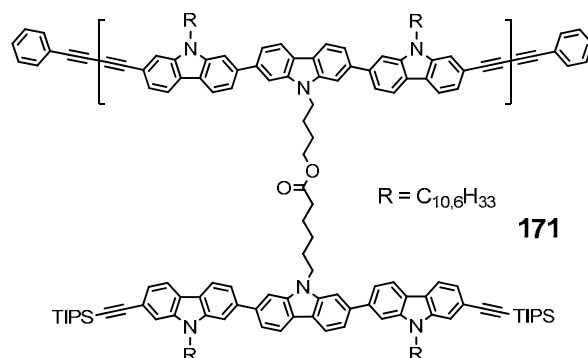
5.4.17 4-(2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-carbazoly)butyl-6-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazoly)hexanoat (170)



169 (554 mg, 0,52 mmol), **164** (613 mg, 0,44 mmol) und Triphenylphosphin (158 mg, 0,6 mmol) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt. Der Kolben wurde mehrmals sekuriert und anschließend unter Schutzgas trockenes THF (20 ml) zugegeben. Danach erfolgte die tropfenweise Zugabe von DEAD (110 mg, 0,1 ml, 0,6 mmol). Bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung für 96 h gerührt. Nach dem Beenden der Reaktion durch Zugabe von Wasser wurde die Mischung mit Dichlormethan (3x 100 ml) extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Toluol/Hexan (1/1). (812 mg, 74 %). ¹H NMR (700 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.16 (d, *J* = 7.9, 2H), 8.08 (d, *J* = 7.9, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.1, 2H), 8.04 (d, *J* = 8.1, 2H), 7.98 (d, *J* = 5.6, 2H), 7.96 (d, *J* = 5.6, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.68 (s, 4H), 7.63 (s, 2H), 7.60 – 7.58 (m, 2H), 7.55 (d, *J* = 8.0, 4H), 7.53 (m, 6H), 7.34 (dd, *J* = 1.2, 7.9, 2H), 7.33 (dd, *J* = 1.2, 7.9, 2H), 4.38 (t, *J* = 7.1, 2H), 4.25 (t, *J* = 7.1, 2H), 4.18 (d, *J* = 7.4, 4H), 4.15 (d, *J* = 7.5, 4H), 4.03 (t, *J* = 6.4, 2H), 3.20 (s, 2H), 2.21 – 2.11 (m, 6H), 1.99 – 1.93 (m, 2H), 1.86 – 1.79 (m, 2H), 1.72 – 1.66

(m, 2H), 1.58 – 1.51 (m, 2H), 1.44 – 1.12 (m, 140H), 0.84 – 0.77 (m, 24H). ^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 173.42, 142.54, 141.86, 141.82, 141.24, 141.20, 140.83, 140.77, 140.24, 123.34, 123.31, 123.17, 123.02, 122.17, 122.12, 121.81, 121.73, 121.04, 120.95, 120.88, 120.42, 120.40, 120.32, 119.61, 119.57, 119.50, 119.42, 118.85, 113.25, 112.93, 108.97, 108.40, 107.95, 107.84, 90.11, 85.27, 76.77, 63.73, 47.95, 43.08, 42.80, 38.20, 38.12, 34.28, 32.22, 32.14, 32.14, 32.10, 32.08, 30.31, 30.00, 29.98, 29.89, 29.64, 29.63, 28.96, 27.10, 26.87, 26.84, 26.82, 26.80, 26.76, 25.82, 25.00, 23.00, 22.96, 18.87, 14.23, 14.20, 11.78. MALDI-TOF: $m/z = 2468$ (berechnet: 2468).

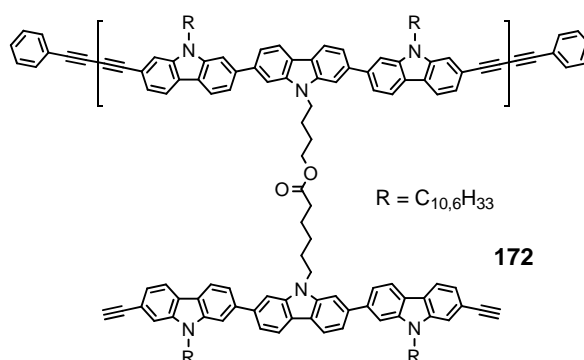
5.4.18 Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethynyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol]-2',7'-diethynyl (171): 1. Polymerstrang



In einem Schlenkkolben wurde **170** (150 mg, 0,061 mmol), CuCl (60 mg, 0,61 mmol) und CuCl₂ (40,5 mg, 0,304 mmol) vorgelegt. Anschließend wurde der Kolben mehrmals sekuriert und mit Argon gefüllt. Nach der Zugabe von trockenem Dichlormethan (0,5 ml) und Pyridin (6 ml) wurde die Reaktionslösung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 Minuten fiel dabei das Polymer bereits aus. Durch die Zugabe weiteren Dichlormethans (1,5 ml) konnte das Polymer wieder in Lösung gebracht werden, worin es auch bis zum Ende der Reaktionsführung blieb. Nach den 24 h wurde Phenylacetylen (0,1 ml) hinzugefügt und die Lösung für weitere 10 h gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe weiteren Dichlormethans (150 ml) und das Waschen mit ammoniakalischer Lösung (5 %ig), bis sich die wässrige Phase nicht mehr blau

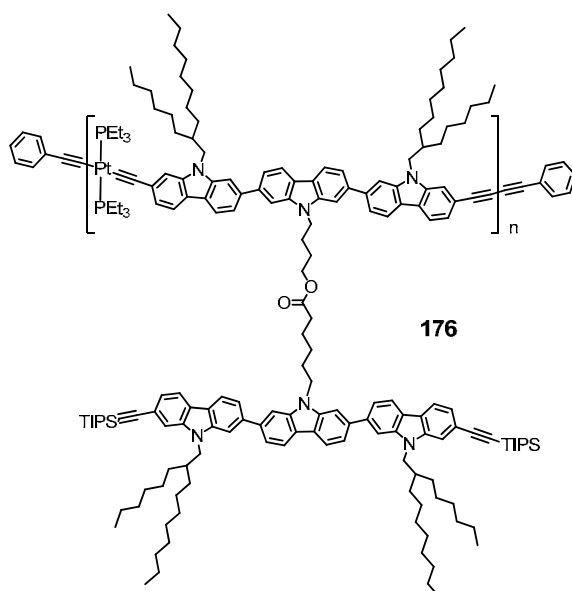
verfärbte. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum auf wenige Milliliter reduziert. Durch Eintropfen der Lösung in Methanol fiel das Polymer aus. Insgesamt wurde das Polymer noch dreimal in Dichlormethan gelöst und ausgefällt. Anschließend wurde es unter Vakuum getrocknet. (102 mg, 66 %). $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.20 – 7.14 (m, 36H), 4.51 – 3.82 (m, 14H), 2.21 – 2.00 (m, 6H), 2.00 – 1.82 (m, 2H), 1.82 – 1.70 (m, 2H), 1.70 – 1.54 (m, 2H), 1.54 – 0.57 (m, 168H). GPC (THF, PS Standard): $M_n = 35.200$ g/mol, $M_w = 113.000$ g/mol, $D = 3.21$, $P_n = 14$.

5.4.19 Poly[2,7-Bis[2'-ethinyl-9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-ethinyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9''-carbazolyl)carbazol] (172): 1. Strang; 2. Monomer entschützt



171 (60 mg) wurde in THF (40 ml) gelöst. Bei Raumtemperatur wurde unter Schutzgas TBAF (1 M in THF, 0,5 ml) hinzuge tropft und die Reaktionsmischung für 10 h gerührt. Nach der Zugabe von Dichlormethan (40 ml), wurde die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Reduzieren des Volumens unter Vakuum fiel das Polymer beim Eintropfen in Methanol aus. Es wurde abfiltriert, wieder gelöst und in Methanol ausgefällt. Nach erneuter Filtration wurde es unter Vakuum vollständig getrocknet. (40 mg, 65 %). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.30 – 7.89 (m, 12H), 7.86 – 7.49 (m, 20H), 7.49 – 7.26 (m, 4H), 4.45 – 3.97 (m, 12H), 3.19 (s, 2H), 2.34 – 2.11 (m, 6H), 2.11 – 1.92 (m, 2H), 1.92 – 1.79 (m, 2H), 1.79 – 1.67 (m, 2H), 1.66 – 1.55 (m, 2H), 1.52 – 1.07 (m, 100H), 1.04 – 0.65 (m, 24H).

5.4.20. Poly[2,7-Bis[9'-(2-hexyldecyl)-carbazol-7'-yl]-9-(4-butylhexanoyl-6-N-(2'',7''-bis[2''-(triisopropylsilyl)ethynyl-9''-(2-hexyldecyl)-carbazol-7''-yl]-9'''-carbazolyl)carbazol)-2',7'-diethynyl-*alt-trans*-bis(triethylphosphin)platin] (176)

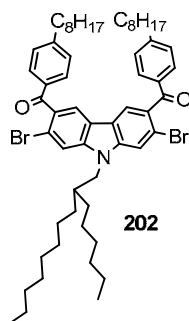


In einem Schlenkkolben wurde **170** (65,2 mg, 0,026 mmol), *trans*-PtCl₂(PEt₃)₂ (13,7 mg, 0,026 mmol) und CuI (0,05 mg; 0,01 mol%) vorgelegt. Anschließend wurde der Kolben mehrmals sekuriert und mit Argon gefüllt. Nach der Zugabe von trockenem Dichlormethan (0,8 ml) und Diisoproylamin (3 ml) wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 Minuten fiel dabei das Polymer bereits aus. Durch die Zugabe weiteren Dichlormethans (2 ml) konnte das Polymer wieder in Lösung gebracht werden, worin es auch bis zum Ende der Reaktionsführung blieb. Nach 24 h wurde Phenylacetylen (0,1 ml) hinzugefügt und die Lösung für weitere 10 h gerührt. Durch Eintropfen der Lösung in Methanol fiel das Polymer aus. Insgesamt wurde das Polymer noch dreimal in Dichlormethan gelöst und ausgefällt. Anschließend wurde es unter Vakuum getrocknet. (38 mg, 45 %). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.38 – 7.00 (m, 36H), 4.55 – 3.90 (m, 12H), 2.48 – 2.08 (m, 20H), 2.08 – 0.67 (m, 191H). ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 173.47, 142.66, 141.98, 141.33, 140.89, 140.39, 123.37, 123.12, 122.21, 121.90, 121.04, 120.92, 120.49, 120.39, 119.68, 119.51, 113.00, 109.06, 108.50, 108.06, 90.17, 63.88, 47.99, 43.20, 38.26, 34.32, 32.42, 32.26, 32.17, 30.47, 30.34, 30.14, 30.01, 29.97, 29.91, 29.69, 29.67, 29.09, 27.10, 26.91, 25.07, 23.03, 22.99, 18.92, 17.06, 16.92, 16.78, 14.25, 11.85, 8.65. GPC

(THF, PS Standard): $M_n = 42.000$ g/mol, $M_w = 87.000$ g/mol, $D = 2.08$, $P_n = 14$.EA ber. (%) für $C_{186}H_{264}N_6O_2P_2PtSi_2$: C, 76.26; H, 9.08; N, 2.87; O, 1.09; P, 2.11; Pt, 6.66; Si, 1.92. gefunden: C, 75.14; H, 8.21; N, 2.66.

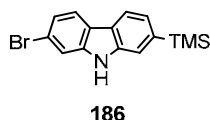
5.5 Donor-Akzeptor-Polymere

5.5.1 2,7-Dibrom-9-(2-hexyldecyl)-3,6-bis(4-octylphenylcarbonyl)carbazol (202)



182 (2,536 g, 4,62 mmol) und wasserfreies AlCl_3 (1,477 g, 11.1 mmol) wurden in wasserfreiem Dichlorethan (20 ml) vorgelegt. Unter Argon wurde *p*-Octylbenzoylchlorid (2,566 g, 10,2 mmol) bei RT langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 2 h bei 50 °C gerührt. Nach der Zugabe von Wasser (200 ml) wurde die Reaktionslösung mit Dichlormethan mehrfach extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit Hexan/Ethylacetat 20/1. (3,4 g, 75 %. ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.01 (s, 2H), 7.79 – 7.65 (m, 6H), 7.27 (d, $J = 8.3$, 4H), 4.21 (d, $J = 7.6$, 2H), 2.76 – 2.58 (m, 4H), 2.26 – 2.10 (m, 1H), 1.70 – 1.56 (m, 4H), 1.47 – 1.13 (m, 44H), 0.87 (t, $J = 6.5$, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 195.70, 149.90, 143.13, 135.19, 132.54, 130.74, 128.99, 122.15, 121.38, 118.15, 114.77, 48.70, 38.09, 36.40, 32.26, 32.23, 32.15, 32.02, 31.48, 30.30, 29.96, 29.90, 29.76, 29.66, 29.58, 26.78, 26.74, 23.02, 14.22. FD-MS: $m/z = 981.9$ [M^+] (berechnet: 982.1). EA ber. (%) für $\text{C}_{58}\text{H}_{79}\text{Br}_2\text{NO}_2$: C, 70.93; H, 8.11; Br, 16.27; N, 1.43; O, 3.26. gefunden: C, 70.69; H, 8.00; N, 1.16.

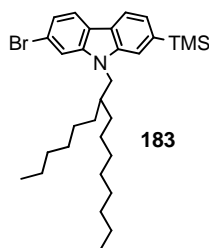
5.5.2 2-Brom-7-(trimethylsilyl)carbazol (186)



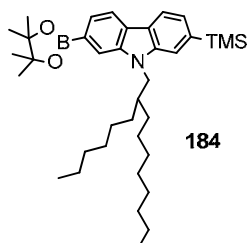
185 (2,7 g, 7,7 mmol) und Triethylphosphit (35 ml) wurde unter Schutzgas für 20 h unter Rückfluss gerührt. Der Überschuss an Triethylphosphit wurde

abdestilliert. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Dichlormethan (4/1). (1,18 g, 48 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.18 (s, 1H), 8.04 (d, $J = 7.7$, 1H), 7.94 (d, $J = 8.3$, 1H), 7.66 – 7.58 (m, 2H), 7.41 (dd, $J = 0.8$, 7.7, 1H), 7.34 (dd, $J = 1.7$, 8.3, 1H), 0.41 – 0.26 (m, 9H). ^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 140.76, 139.80, 139.12, 124.99, 123.40, 122.83, 122.58, 121.94, 119.89, 119.59, 116.07, 114.08, -0.85. FD-MS: $m/z = 318.2$ [M^+] (berechnet: 318.3).

5.5.3 2-Brom-7-(trimethylsilyl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (183)

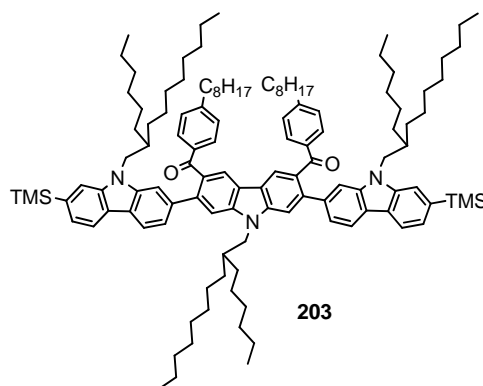


Zu einer Mischung von **186** (4,24 g, 13,31 mmol) und NaH (905 mg, 22,63 mmol, 60% w/w Dispersion in Mineralöl) wurde unter Schutzgas langsam bei Raumtemperatur wasserfreies DMF (30 mL) zugegeben. Nach 45 Minuten wurde 1-Brom-2-hexyldecan (5,28 g, 17,3 mmol) zugetropft und die Lösung bei 50 °C für 24 h unter Schutzgas gerührt. Durch Zugabe von Wasser (50 ml) wurde die Reaktion beendet und mit Diethylether (3x 50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und Hexan als Laufmittel. (6,2 g, 86 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.05 (d, $J = 7.6$, 1H), 7.95 (d, $J = 8.2$, 1H), 7.56 (s, 2H), 7.40 (d, $J = 7.6$, 1H), 7.31 (d, $J = 8.2$, 1H), 4.15 (d, $J = 7.2$, 2H), 2.23 – 1.99 (m, 1H), 1.47 – 1.05 (m, 24H), 0.96 – 0.73 (m, 6H), 0.42 – 0.29 (m, 9H). FD-MS: $m/z = 542.7$ [M^+] (berechnet: 542.7). EA ber. (%) für $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{BrNSi}$: C, 68.61; H, 8.91; Br, 14.72; N, 2.58; Si, 5.18. gefunden: C, 69.12; H, 9.08; N, 3.30.

5.5.4 (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-(trimethylsilyl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (**184**)

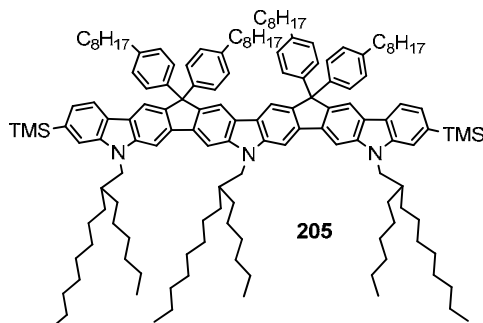
In der Glovebox wurden **183** (6,82 g, 12,56 mmol), Bis(pinacolato)diboron (3,51 g, 13,82 mmol), (1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocene)dichlorpalladium (PdCl₂(dppf)) Komplex mit Dichlormethan (1:1) (308 mg, 3 mol%) und Kaliumacetat (3,7 g, 37,7 mmol) in einem Kolben vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 60 ml trockenes DMF hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 15 h bei 100 °C gerührt. Man ließ die Lösung abkühlen und gab 150 ml Wasser hinzu. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 75 ml) extrahiert, danach wurde die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Hexan/Dichlormethan (2/1). (viskoses Öl, 5,83 g, 79 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.09 (dd, *J* = 2.1, 7.7, 2H), 7.87 (s, 1H), 7.64 – 7.57 (m, 2H), 7.38 (d, *J* = 7.7, 1H), 4.25 (d, *J* = 7.3, 2H), 2.23 – 2.10 (m, 1H), 1.51 – 1.14 (m, 36H), 0.93 – 0.80 (m, 6H), 0.42 – 0.32 (m, 9H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 141.32, 140.96, 138.61, 125.29, 124.92, 123.70, 123.31, 120.21, 119.85, 115.86, 114.44, 84.09, 47.66, 38.25, 32.27, 32.24, 32.16, 30.31, 29.97, 29.89, 29.65, 26.90, 26.86, 25.10, 23.04, 22.99, 14.24, -0.78. FD-MS: *m/z* = 598.6 [M⁺] (berechnet: 589.8).

5.5.5 2,7-Bis-[2'-(trimethylsilyl)-9'-(2-hexyldecyl)carbazol-7'-yl]-3,6-di-(4-octylphenylcarbonyl)-9-(2-hexyldecyl)carbazol (203)



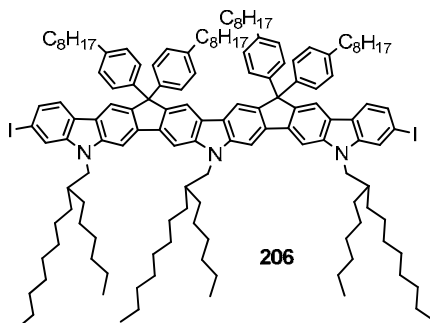
202 (1,61 g, 1,64 mmol), **184** (2.13 g, 3,6 mmol), K_2CO_3 (1,3 g, 9,8 mmol) und Aliquat 336 (1 Tropfen) wurden in einem Kolben vorgelegt. Nach der Zugabe von Toluol (40 ml) und Wasser (5 ml) wurde ein Argon-Strom für 30 Min durch die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend wurde $Pd(PPh_3)_4$ (76 mg, 4 mol%) im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h bei 85 °C gerührt. Man extrahierte mehrmals mit Dichlormethan, wusch danach mit Wasser neutral und trocknete die abgetrennte organische Phase über $MgSO_4$. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (100/3). (2,7 g, 94 %). 1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.20 (s, 2H), 7.99 – 7.84 (m, 4H), 7.67 – 7.53 (m, $J = 8.1$, 6H), 7.45 (s, 2H), 7.34 – 7.15 (m, $J = 8.4$, 14.6, 7H), 7.00 (d, $J = 8.2$, 4H), 4.31 (d, $J = 7.2$, 1H), 4.00 (d, $J = 7.1$, 2H), 2.52 – 2.37 (m, 2H), 2.32 – 2.17 (m, 1H), 2.02 – 1.86 (m, 2H), 1.45 – 1.00 (m, 107H), 0.84 – 0.66 (m, $J = 6.9$, 10.2, 26H), 0.32 – 0.19 (m, $J = 3.3$, 19H). FD-MS: $m/z = 1746.1 [M^+]$ (berechnet: 1747.9).

5.5.6 Bis-[2,7-di-(trimethylsilyl)-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (205)



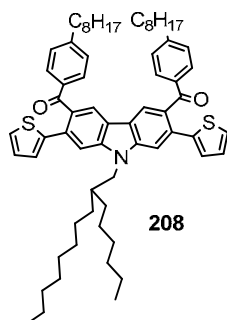
1-Brom-4-octylbenzol (274 mg, 0,243 ml, 1,02 mmol) wurde in THF (20 ml) unter Schutzgas vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Dazu tropfte man innerhalb von 15 Min n-BuLi (1.6 M, 0,65 ml, 1,04 mmol) und rührte die Reaktionsmischung für 30 Min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Anschließend tropfte man eine Lösung von **203** (594 mg, 0,34 mmol) in THF (10 ml) langsam zu und ließ die Lösung über Nacht unter Rühren langsam auf Raumtemperatur kommen. Über einen kurzen Silica-Pad wurde die Lösung filtriert und danach das Lösungsmittel vollständig entfernt. Nach der Zugabe von THF (20 ml) wurden 10 Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugetropft. Die Mischung wurde für 4 h gerührt und daraufhin auf Silica aufgezogen. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (100/3). (94 mg, 44 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.03 (s, 2H), 7.97 (d, $J = 7.7$, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.83 (s, 4H), 7.57 (s, 2H), 7.33 (d, $J = 7.8$, 2H), 7.23 (d, $J = 8.2$, 8H), 7.05 (d, $J = 8.3$, 8H), 4.40 (d, $J = 7.1$, 2H), 4.31 (d, $J = 7.0$, 4H), 2.59 – 2.45 (m, 8H), 2.45 – 2.34 (m, 1H), 2.34 – 2.17 (m, 2H), 1.65 – 1.08 (m, 120H), 0.94 – 0.70 (m, 30H), 0.36 (s, 18H). ^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 145.46, 144.46, 144.30, 142.41, 141.77, 141.69, 141.44, 139.54, 139.20, 137.63, 128.51, 128.45, 123.79, 123.37, 119.71, 118.11, 117.85, 114.16, 100.02, 64.05, 48.05, 38.41, 35.84, 32.40, 32.25, 31.88, 30.41, 30.06, 29.98, 29.87, 29.81, 29.71, 29.60, 27.09, 23.03, 14.24, -0.75. ^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 145.46, 144.46, 144.30, 142.41, 141.77, 141.69, 141.44, 139.54, 139.20, 137.63, 128.51, 128.45, 123.79, 123.37, 119.71, 118.11, 117.85, 114.16, 100.02, 64.05, 48.05, 38.41, 35.84, 32.40, 32.25, 31.88, 30.41, 30.06, 29.98, 29.87, 29.81, 29.71, 29.60, 27.09, 23.03, 14.24, -0.75. FD-MS: $m/z = 2091.6$ [M^+] (berechnet: 2092.5).

5.5.7 Bis-[2,7-diod-9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol (206)



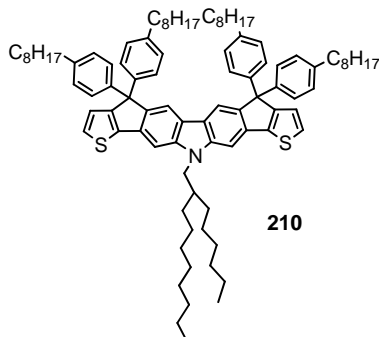
205 (0,4 g, 0,19 mmol) wurde in Dichlormethan (25 ml) gelöst und auf 0 °C heruntergekühlt. Langsam wurde Iodmonochlorid (1 M in Dichlormethan, 0,42 ml, 0,42 mmol) hinzugegeben und die Mischung für 20 Min gerührt. Nach der Zugabe von Wasser wurde die Lösung mit Dichlormethan (3 x 50 ml) extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (100/3) sowie anschließender Benutzung einer Recycling GPC-Anlage mit Chloroform als Lösungsmittel. (252 mg, 60 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.00 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.74 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.58 – 7.36 (m, 8H), 7.28 (d, *J* = 7.8, 8H), 7.08 (d, *J* = 8.1, 8H), 4.09 – 3.27 (m, 6H), 2.64 – 2.44 (m, 8H), 2.18 – 1.91 (m, 3H), 1.65 – 1.49 (m, 8H), 1.49 – 1.00 (m, 112H), 0.96 – 0.67 (m, 30H). ¹³C NMR (63 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 145.55, 144.96, 144.40, 142.79, 142.19, 141.48, 141.33, 139.92, 138.92, 128.67, 128.49, 127.74, 123.79, 122.80, 122.58, 121.53, 118.54, 117.80, 117.68, 100.43, 100.37, 90.34, 64.00, 37.81, 35.92, 32.27, 32.23, 32.04, 31.86, 30.49, 30.39, 30.03, 30.00, 29.96, 29.85, 29.74, 29.63, 26.90, 26.83, 23.05, 14.24. FD-MS: *m/z* = 2197.6 [*M*⁺] (berechnet: 2199.9). EA ber. (%) für C₁₄₂H₁₉₇I₂N₃: C, 77.53; H, 9.03; I, 11.54; N, 1.91. gefunden: C, 76.81; H, 7.73; N, 1.76.

5.5.8 2,7-Dithienyl-3,6-di(4-octylbenzoyl)-9-(2-hexyldecyl)-carbazol (208)



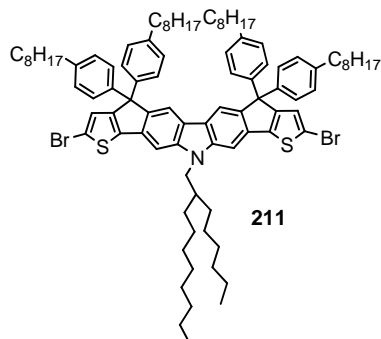
202 (1,18 g, 1,2 mmol) und 2-Tributylstannylthiophen (1,08 g, 0,92 ml, 2,88 mmol) wurden in DMF (20 ml) unter Schutzgas vorgelegt. Nach der Zugabe von Pd(PPh₃)₄ (84 mg, 6 mol%) wurde die Reaktion für 3 Tage bei 100 °C gerührt. Die Zugabe von Wasser beendete die Reaktion. Die Lösung wurde mit Diethylether (3x 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mehrmals mit einer 5 %-igen NaF-Lösung gewaschen. Getrocknet wurde anschließend über MgSO₄. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Ethylacetat (9/1). (1,17 g, 99 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.15 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.62 (d, *J* = 4.4, 4H), 7.23 (dd, *J* = 1.2, 5.1, 2H), 7.15 (d, *J* = 8.3, 4H), 6.97 (dd, *J* = 1.2, 3.6, 2H), 6.90 (dd, *J* = 3.6, 5.1, 2H), 4.32 (d, *J* = 7.4, 2H), 2.61 (t, *J* = 2.6, 4H), 2.35 – 2.12 (m, 1H), 1.47 – 1.12 (m, 48H), 0.99 – 0.74 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 198.08, 148.98, 143.25, 143.01, 136.18, 132.39, 132.08, 130.38, 128.61, 127.88, 127.83, 126.37, 122.13, 121.76, 111.42, 48.41, 38.25, 36.27, 32.27, 32.24, 32.17, 31.43, 30.36, 30.00, 29.93, 29.76, 29.68, 29.60, 29.55, 28.22, 27.22, 26.89, 26.84, 23.04, 17.86, 14.23, 13.73. FDMS: *m/z* 988.6 [M⁺] (berechnet: 988.5).

5.5.9 Bis-[thienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (210)



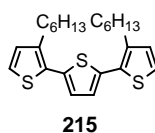
1-Brom-4-octylbenzol (822 mg, 3,05 mmol) wurde in THF (40 ml) unter Schutzgas vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Dazu wurde innerhalb von 15 Min *n*-BuLi (1.6 M, 1,92 ml, 3,08 mmol) getropft und die Reaktionsmischung für 30 Min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend tropfte man eine Lösung von **208** (1,17 g, 1,18 mmol) in THF (10 ml) langsam zu und ließ die Lösung über Nacht unter Rühren langsam auf Raumtemperatur kommen. Man filtrierte über einen kurzen Silica-Pad und entfernte danach vollständig das Lösungsmittel. Nach der Zugabe von Dichlormethan (30 ml) wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1 M, 0,5 ml) langsam hinzugegeben. Die Mischung wurde für 12 h gerührt und daraufhin auf Silica aufgezogen. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Dichlormethan (7/1). (710 mg, 45 %). ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.87 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.34 (d, $J = 4.9$, 2H), 7.19 – 7.10 (m, 8H), 7.08 – 6.98 (m, 10H), 4.24 (d, $J = 7.3$, 2H), 2.60 – 2.48 (m, 8H), 2.33 – 2.13 (m, 1H), 1.66 – 1.49 (m, 8H), 1.48 – 1.08 (m, 64H), 0.96 – 0.70 (m, 18H). ^{13}C NMR (63 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 156.82, 145.64, 143.28, 141.79, 141.65, 135.39, 128.63, 128.10, 123.53, 121.48, 117.91, 100.31, 62.61, 48.43, 38.04, 35.84, 32.26, 32.09, 31.89, 30.40, 30.04, 30.00, 29.82, 29.69, 29.61, 26.86, 26.82, 23.04, 14.25. FDMS: m/z 1332.9 [M^+] (berechnet: 1333.1).

5.5.10 Bis-[2,5-dibromthienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol (**211**)



210 (415 mg, 0,31 mmol) wurde in einer Mischung von Essigsäure (10 ml) und Chloroform (10 ml) vorgelegt und der Kolben mit Alufolie verdunkelt. Verteilt über 30 Min wurde portionsweise N-Bromsuccinimid (NBS) (110 mg, 0,62 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 10 h gerührt. Anschließend wurde die Mischung auf Silica aufgezogen und das Produkt über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung aus Hexan/Dichlormethan (10/1) gereinigt (381 mg, 82 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 7.85 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.17 – 7.08 (m, 8H), 7.08 – 7.00 (m, 12H), 4.20 (d, $J = 7.4$, 2H), 2.66 – 2.41 (m, 8H), 2.29 – 2.13 (m, 1H), 1.63 – 1.48 (m, 8H), 1.45 – 1.12 (m, 62H), 0.93 – 0.74 (m, 18H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 155.71, 144.54, 142.62, 142.38, 142.06, 141.72, 135.08, 128.75, 128.05, 126.68, 121.70, 117.96, 113.91, 100.35, 63.43, 48.46, 38.05, 35.85, 32.27, 32.22, 32.09, 31.86, 30.41, 30.01, 29.83, 29.73, 29.62, 26.83, 23.05, 14.25. FDMS: m/z 1490.9 [M^+] (berechnet: 1490.9).

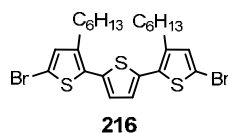
5.5.11 3,3''-Dihexyl-2,2':5,2''-terthiophen (**215**)



In einem 3-Halskolben wurden frisch gemörserte Magnesiumspäne (1,29 g, 53,2 mmol) unter Schutzgas vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurde langsam eine Mischung aus 2-Brom-3-hexylthiophen **213** (9,4 g, 38,0 mmol) in Diethylether (35 ml) hinzu gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 2 h unter

Rückfluss gerührt. In einem weiteren Kolben wurden 2,5-Dibromthiophen **214** (3,29 g, 1,53 ml, 13,59 mmol) und Ni(dppp)Cl₂ (89 mg, 0,16 mmol) in Diethylether (40 ml) unter Schutzgas vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise unter Wasserbadkühlung die Grignard-Lösung über eine Kanüle gegeben. Man rührte für 2 h unter Rückfluss und ließ die Lösung abkühlen. Vorsichtig wurde HCl (1M, 50 ml) zugegeben und mit Diethylether (3x 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend vollständig entfernt. Die Aufreinigung erfolgte über die Kugelrohr-Destillation, wobei bei 0,1 atm bis 270 °C aufgeheizt wurde, um alle Verunreinigungen zu entfernen. Der Rückstand war das saubere Produkt. (5,5 g, 97 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.20 (d, *J* = 5.2, 2H), 7.08 (s, 2H), 6.97 (d, *J* = 5.2, 2H), 2.85 – 2.74 (m, 4H), 1.74 – 1.58 (m, 4H), 1.46 – 1.24 (m, 12H), 0.89 (t, *J* = 7.0, 6H). ¹³C NMR (63 MHz, CD₂Cl₂) δ 140.26, 136.40, 130.60, 130.54, 126.42, 124.14, 32.07, 31.11, 29.63, 23.03, 14.26. FDMS: *m/z* 416.3 [M⁺] (berechnet: 416.7).

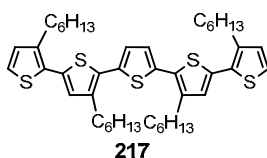
5.5.12 5,5''-Dibrom-3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophen (216)



215 (5,5 g, 13,2 mmol) wurde in einer Mischung aus Essigsäure (35 ml) und Chloroform (35 ml) vorgelegt und der Kolben mit Alufolie verdunkelt. Verteilt über 30 Min wurde portionsweise N-Bromsuccinimid (NBS) (4,67 g, 26,4 mmol) hinzu gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 10 h gerührt. Nach der Zugabe von Chloroform (100 ml) und Wasser (100 ml) wurde die Reaktion mit einer NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und danach auf Silica aufgezogen. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und Hexan als Laufmittel. (7,28 g, 96 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.01 (s, 2H), 6.93 (s, 2H), 2.80 – 2.64 (m, 4H), 1.70 – 1.51 (m, 4H), 1.46 – 1.16 (m, 10H), 0.88 (t, *J* = 6.5, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 141.15, 135.53, 133.30, 131.99, 126.95, 110.82, 31.98, 30.90, 29.55, 29.45, 22.97, 14.21. FDMS: *m/z*

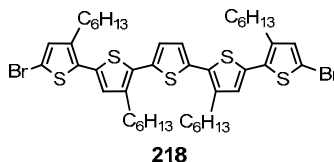
574.3 [M⁺] (berechnet: 574.5). EA ber. (%) für C₂₄H₃₀Br₂S₃: C, 50.18; H, 5.26; Br, 27.82; S, 16.74. gefunden: C, 50.60; H, 5.15; S, 16.55.

5.5.13 3,3',3''',3''''-Tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiofen (217)



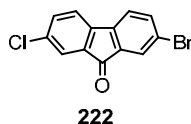
In einem 3-Halskolben wurden frisch gemörserte Magnesiumspäne (983 mg, 40,5 mmol) unter Schutzgas vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurde langsam eine Mischung aus 2-Brom-3-hexylthiophen **213** (4,0 g, 16,2 mmol) in Diethylether (20 ml) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 2 h unter Rückfluss gerührt. In einem weiteren Kolben wurden **216** (3,1 g, 5,39 mmol) und Ni(dppp)Cl₂ (38 mg, 0,07 mmol) in Diethylether (10 ml) unter Schutzgas vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise unter Wasserbadkühlung die Grignard-Lösung über eine Kanüle (20 Min.) zugegeben. Nach 5 h Rühren unter Rückfluss wurde die Lösung abgekühlt. Vorsichtig wurde HCl (1M, 50 ml) hinzugefügt und mit Diethylether (3x 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend vollständig entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und Hexan als Laufmittel. (2,43 g, 60 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.19 (d, *J* = 5.2, 2H), 7.11 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.96 (d, *J* = 5.2, 2H), 2.85 – 2.72 (m, 8H), 1.77 – 1.55 (m, 8H), 1.48 – 1.20 (m, 24H), 0.89 (t, *J* = 6.8, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 140.53, 140.29, 136.09, 134.66, 130.61, 130.47, 129.21, 126.34, 124.07, 32.07, 32.04, 31.04, 30.96, 29.79, 29.63, 29.58, 23.02, 14.24. FDMS: *m/z* 749.1 [M⁺] (berechnet: 749.3). EA ber. (%) für C₄₄H₆₀S₅: C, 70.53; H, 8.07; S, 21.40. gefunden: C, 70.20; H, 8.70; S, 20.76.

5.5.14 5,5''''-Dibrom-3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2''':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen (218)



217 (1,02 g, 1,36 mmol) wurde in einer Mischung aus Essigsäure (15 ml) und Chloroform (15 ml) vorgelegt und der Kolben mit Alufolie verdunkelt. Verteilt über 30 Min wurde portionsweise N-Bromsuccinimid (NBS) (480 mg, 2,72 mmol) zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur für 10 h gerührt. Nach der Zugabe von Chloroform (100 ml) und Wasser (100 ml) wurde die Reaktion mit einer NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und danach auf Silica aufgezogen. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und Hexan als Laufmittel. (926 mg, 75 %). ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.03 (s, 2H), 6.85 (s, 4H), 2.77 – 2.55 (m, 8H), 1.69 – 1.45 (m, 8H), 1.39 – 1.09 (m, 24H), 0.89 – 0.67 (m, 12H). ¹³C NMR (63 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 140.88, 140.57, 135.99, 133.31, 133.22, 132.33, 131.00, 129.61, 126.49, 110.52, 32.05, 31.99, 30.92, 30.86, 29.75, 29.60, 29.57, 29.46, 23.02, 22.99, 14.25. FD-MS: m/z = 906.8 [M⁺] (berechnet: 907.1). EA ber. (%) für C₄₄H₅₈Br₂S₅: C, 58.26; H, 6.45; Br, 17.62; S, 17.68. gefunden: C, 58.34; H, 7.14; S, 17.39.

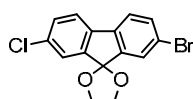
5.5.15 2-Brom-7-chlorfluoren-9-on (222)



Eine Reaktionsmischung von 2-Brom-7-chlorfluoren **221** (3 g, 10,7 mmol) und Tetrabutylammoniumhydroxid (in Methanol, 10,7 mmol) in Pyridin (30 ml) wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Einleitung eines Luftstroms kräftig gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit Essigsäure versetzt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck per Destillation entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser geschüttet und der Niederschlag abfiltriert. Nach Umkristallisation mit Ethanol wurde das Produkt erhalten. (2,36 g, 75 %). ¹H

NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.73 (dd, $J = 0.4, 1.9$, 1H), 7.65 (dd, $J = 1.9, 7.9$, 1H), 7.60 – 7.56 (m, 1H), 7.48 (d, $J = 1.3$, 2H), 7.44 – 7.39 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 174.10, 142.68, 142.28, 137.85, 135.95, 135.72, 135.60, 134.91, 127.90, 124.98, 123.44, 122.42, 122.12. FD-MS: $m/z = 293.6$ [M^+] (berechnet: 293.5). EA ber. (%) für C₁₃H₆BrClO: C, 53.19; H, 2.06; Br, 27.22; Cl, 12.08; O, 5.45. gefunden: C, 52.60; H, 1.14.

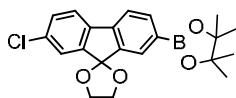
5.5.16 2-Brom-7-chlorspiro[[1',3']dioxolan-2',9-fluoren] (223)



223

2-Brom-7-chlorfluorenon **222** (3,4 g, 11,6 mmol), Ethylenglycol (1,44 g, 23,2 mmol) und p-Toluolsulfonsäure (1 g, 11,6 mmol) wurden in 300 ml trockenem Toluol gelöst und für 2 Tage in einer Dean-Stark-Apparatur unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes erfolgte durch Säulenchromatographie mit Toluol/Hexan (1:1) und anschließender Umkristallisation in Ethanol/Ethylacetat. (1,57 g, 40 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.57 (d, $J = 1.6$, 1H), 7.52 (dd, $J = 1.8, 8.0$, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 1H), 7.44 – 7.33 (m, 3H), 4.38 (s, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 146.71, 146.37, 137.93, 137.49, 134.55, 133.69, 130.78, 127.69, 124.77, 122.42, 121.86, 121.54, 111.78, 66.56. FD-MS: $m/z = 337.3$ [M^+] (berechnet: 337.6). EA ber. (%) für C₁₅H₁₀BrClO₂: C, 53.37; H, 2.99; Br, 23.67; Cl, 10.50; O, 9.48. gefunden: C, 52.72; H, 1.95.

5.5.17 2-Chlor-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-spiro[[1',3']dioxolan-2',9-fluoren] (224)

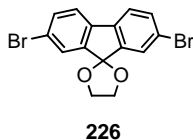


224

In der Glovebox wurden **223** (0,9 g, 2,7 mmol), Bis(pinacolato)diboron (0,745 g, 2,93 mmol), (1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocene)dichlorpalladium

(PdCl₂(dppf)) Komplex mit Dichlormethan (1:1) (65 mg, 3 mol%) und Kaliumacetat (0,785 g, 8 mmol) in einem Kolben vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde 30 ml trockenes DMF hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 15 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde 150 ml Wasser hinzu gegeben. Die Mischung wurde mit Diethylether (3x 75 ml) extrahiert, danach die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte über Säulenchromatographie mit Silica und einer Mischung von Dichlormethan/Hexan. (0,73 g, 72 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.57 (d, *J* = 1.6, 1H), 7.52 (dd, *J* = 1.8, 8.0, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 1H), 7.44 – 7.33 (m, 3H), 4.38 (s, 4H). ¹³C NMR (63 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 147.23, 143.78, 141.62, 138.24, 137.48, 134.61, 130.55, 130.17, 124.69, 121.81, 119.72, 112.18, 84.33, 66.50, 25.03. FD-MS: *m/z* = 384.5 [M⁺] (berechnet: 384.7). EA ber. (%) für C₂₁H₂₂BClO₄: C, 65.57; H, 5.76; B, 2.81; Cl, 9.22; O, 16.64. gefunden: C, 65.18; H, 5.87.

5.5.18 2,7-Dibromspiro[[1',3']dioxolan-2',9-fluoren] (226)

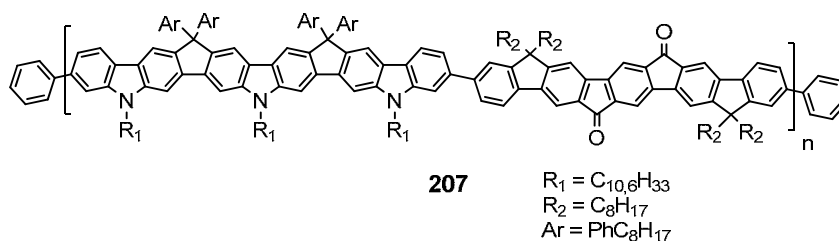


2,7-Dibromfluorenol **225** (4,2 g, 12,43 mmol), Ethylenglycol (1,54 g, 24,86 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (1,84 g, 12,43 mmol) wurden in 300 ml trockenem Toluol gelöst und für 2 Tage in einer Dean-Stark-Apparatur unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes erfolgte durch Säulenchromatographie mit Toluol/Hexan (1:1) und anschließender Umkristallisation in Ethanol/Ethylacetat. (2,14 g, 45 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 7.57 (d, *J* = 1.7, 2H), 7.51 (dd, *J* = 1.8, 8.0, 2H), 7.42 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 4.38 (s, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 146.55, 137.94, 133.70, 127.68, 122.54, 121.88, 111.78, 66.57. FD-MS: *m/z* = 382.4 [M⁺] (berechnet: 382.1). EA ber. (%) für C₁₅H₁₀Br₂O₂: C, 47.16; H, 2.64; Br, 41.83; O, 8.38. gefunden: C, 46.88; H, 2.05.

Standardvorgehensweise zur Darstellung der Donor-Akzeptor-Polymere:

Donor (1 eq), Akzeptor (1 eq), K_2CO_3 (6 eq) und Aliquat 336 (1 Tropfen) wurden in einem Kolben vorgelegt. Nach der Zugabe von Toluol und Wasser (Verhältnis 8:1) wurde der Kolbeninhalt in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter Vakuum wieder fast vollständig aufgetaut. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Anschließend wurde $Pd(PPh_3)_4$ (0,06 eq) im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Reaktionsmischung für 48 h bei 85 °C gerührt. Danach wurden 5 mg Phenylboronsäure und 5 mg Katalysator zugegeben und für 5 h gerührt. Das gleiche wiederholte sich noch mal mit Brombenzol (1 Tropfen) und dem Pd-Katalysator (5 mg). Die heiße Lösung wurde anschließend in eine 1:1-Mischung aus Methanol und Salzsäure (konz.) eingetropft. Das ausgefallene Polymer wurde für weitere 5 h in der Lösung gerührt und danach abfiltriert. Es folgte das zweimalige wieder in Lösung bringen (THF) und erneute Fällen in reinem Methanol. Zur Entfernung von niedermolekularen Bestandteilen schlossen sich eine oder mehrere Soxhlet-Extraktionen an. Die verwendeten Lösungsmittel sind beim jeweiligen Polymer angegeben.

5.5.19 Poly(9,21-di-(2-hexyldecyl)indeno[1,2-*b*]-carbazolyl]-12,12,18,18-tetra-(4-octylphenyl)-15-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-bis[9,9,18,18-tetra-octylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (207)



1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.45 – 8.16 (m, 2H), 8.16 – 7.81 (m, 4H), 7.81 – 7.42 (m, 12H), 7.42 – 7.02 (m, 18H), 7.02 – 6.72 (m, 4H), 6.54 – 6.11 (m, 2H), 4.74 – 3.92 (m, 4H), 3.64 – 3.21 (m, 32H), 2.79 – 2.48 (m, 8H), 2.40 – 0.32 (m, 289H). (49 mg, 42 %). GPC (THF, PPP Standard): $M_n = 11.900$ g/mol, $M_w = 24.500$ g/mol, $D = 2.06$, $P_n = 4$.

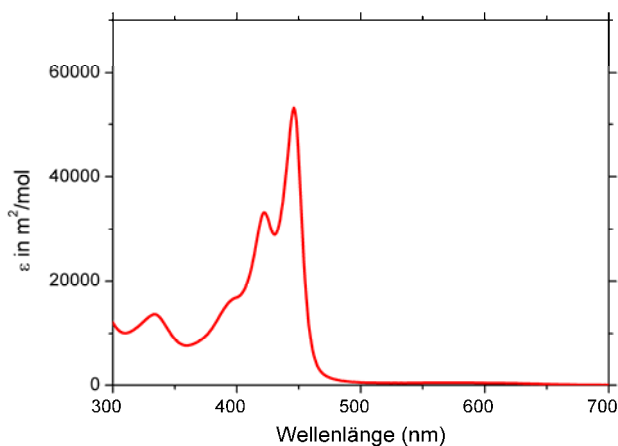
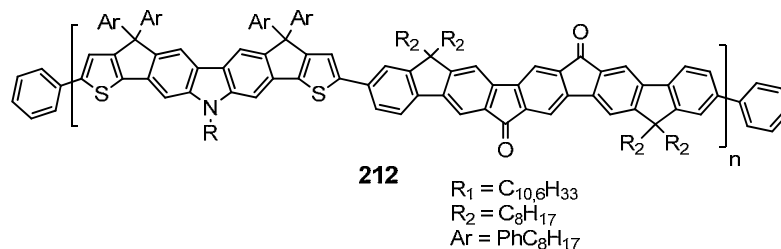


Abbildung 5.1: Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ von Polymer **207** in Chloroform (10^{-6} M).

5.5.20 Poly(bis-[thienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**212**)



1H NMR (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ ppm 7.96 (s, 2H), 7.90 – 7.78 (m, 4H), 7.73 – 7.61 (m, 4H), 7.58 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.32 (d, $J = 5.9$, 2H), 7.24 (d, $J = 7.7$, 8H), 7.04 (d, $J = 8.0$, 8H), 4.39 – 4.09 (m, 2H), 2.64 – 2.46 (m, 8H), 2.16 – 1.94 (m, 8H), 1.71 – 0.95 (m, 141H), 0.96 – 0.65 (m, 30H). (62 mg, 40 %). GPC (THF, PPP Standard): $M_n = 19.100$ g/mol, $M_w = 26.400$ g/mol, $D = 1.38$, $P_n = 8-9$.

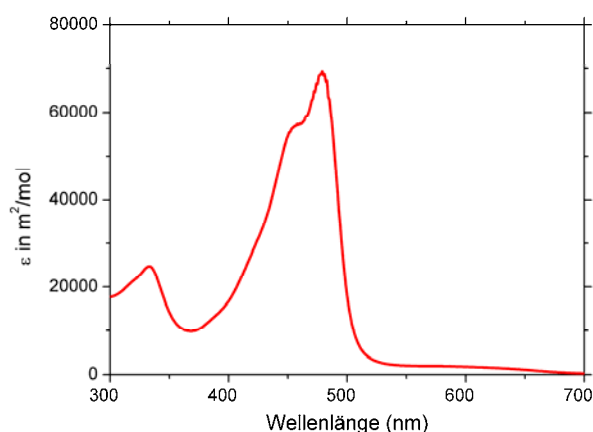
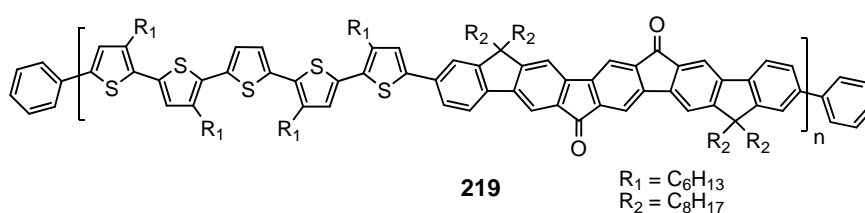


Abbildung 5.2: Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ von Polymer **212** in Chloroform (10^{-6} M).

5.5.21 Poly(3,3',3''',3''''-tetrahexyl-2,5':2',2'':5'',2''':5''',2''''-pentathiophen-*alt*-bis[9,9,18,18-tetraoctylindeno[1,2-*b*]-yl]-indeno[1,2-*b*]fluoren-12,15-dion) (**219**)



1H NMR (500 MHz, THF- d_8) δ ppm 8.05 (s, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.89 (d, $J = 6.2$, 4H), 7.71 (d, $J = 9.6$, 4H), 7.42 (s, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.14 (s, 2H), 2.99 – 2.79 (m, 8H), 2.30 – 2.10 (m, 8H), 1.85 – 1.65 (m, 8H), 1.57 – 1.44 (m, 8H), 1.44 – 1.33 (m, 20H), 1.26 – 1.03 (m, 32H), 1.00 – 0.89 (m, 12H), 0.84 (t, $J = 7.0$, 24H). (87 mg, 65 %). GPC (THF, PPP Standard): $M_n = 24.600$ g/mol, $M_w = 39.200$ g/mol, $D = 1.59$, $P_n = 15$.

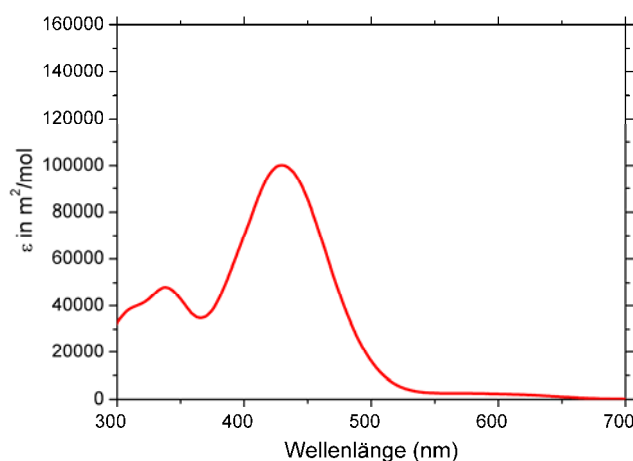
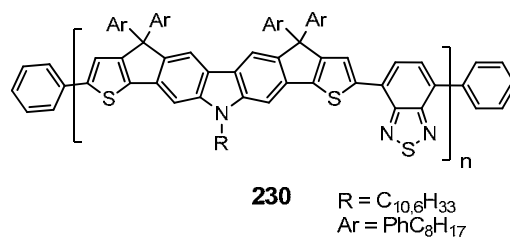


Abbildung 5.3: Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ von Polymer **219** in Chloroform (10^{-6} M).

5.5.22 Poly(bis-[thienyl[1,2-*b*]indeno-7,7,13,13-tetra-(4-octylphenyl)]-10-(2-hexyldecyl)carbazol-*alt*-2,1,3-benzothiadiazol) (230)



¹H NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄) δ ppm 8.23 – 7.61 (m, 8H), 7.61 – 6.79 (m, 16H), 4.35 – 4.09 (m, 2H), 2.94 – 2.39 (m, 8H), 1.90 – 1.67 (m, 4H), 1.63 – 0.93 (m, 69H), 0.93 – 0.63 (m, 18H). (98 mg, 72 %). GPC (THF, PPP Standard): M_n = 14.200 g/mol, M_w = 32.000 g/mol, D = 2.25, P_n = 10.

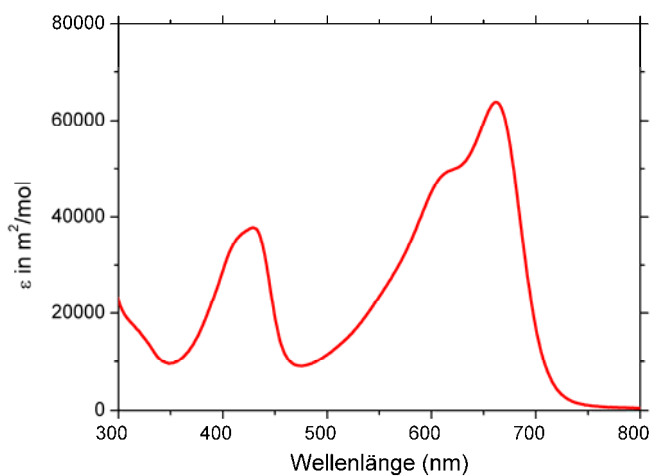


Abbildung 5.4: Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ von Polymer **230** in Chloroform (10^{-6} M).

5.6 Literaturverzeichnis

- (1) Zhang, N.; Hayer, A.; Al-Suti, M. K.; Al-Belushi, R. A.; Khan, M. S.; Kohler, A. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 244701-9.
- (2) Nguyen, P.; Gomez-Elipe, P.; Manners, I. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 1515-1548.
- (3) Vanhee, S.; Rulkens, R.; Lehmann, U.; Rosenauer, C.; Schulze, M.; Kohler, W.; Wegner, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5136-5142.

Danksagung

7 Lebenslauf