

Synthese und Charakterisierung von telechelen Poly(3-hexylthiophen)en

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II (Chemie, Physik und Mathematik)
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von Frau Dipl.-Chem. Claudia Enders
geb. am 15.02.1983 in Erfurt

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Binder
2. Prof. Dr. H. Ritter

Halle (Saale), 28.01.2013

Für meine Eltern und meine Schwester Kerstin

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die am Gelingen dieser Arbeit maßgeblichen Anteil hatten.

Dabei gilt ein besonderer Dank meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Wolfgang Binder für die Überlassung des interessanten Themas und die stete Bereitschaft zur Diskussion. Durch die allzeit freundliche und wissenschaftlich anregende Unterstützung bin ich ihm tief zu Dank verpflichtet.

Bei den Herren Dr. Busse und Dr. Reuter aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Kreßler möchte ich mich für die thermogravimetrischen Untersuchungen recht herzlich bedanken.

Herrn Dr. Schilling aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Bron danke ich für die Unterstützung bei der Zyklovoltammetrie.

Bei den Mitarbeiterinnen von Herrn Dr. Ströhl bedanke ich mich für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren.

Des Weiteren möchte ich mich bei all meinen Arbeitskollegen aus der Arbeitsgruppe für das kollegiale Arbeitsklima sowie für ihre Kooperation und Hilfe bei Problemen bedanken. Ein besonderer Dank gilt Frau Anke Hassi, Herrn Norman Schneider und Frau Susanne Tanner für ihre große Hilfsbereitschaft bei vielen organisatorischen Angelegenheiten.

Insbesondere danke ich meinen Laborkollegen Marlen, Florian, Ali, Diana, Philipp, Paul, Haitham, Anja und Katharina für die Unterstützung und Motivation auf allen Synthesewegen. Meinen Bürokollegen Elena und Steffen danke ich für das angenehme und auch informative Arbeitsklima.

Meinen Freunden und Studienkollegen danke ich für ihre moralische und geistige Unterstützung. Insbesondere bedanke ich mich bei Sascha für seine Hilfe und Geduld bei den Korrekturen dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern Bernd und Ruth Enders, sowie meiner Schwester Kerstin, die mich gefördert und stets in meinen Entscheidungen unterstützt haben. Meinen Neffen Leonard, Alexander und Maximilian danke ich für die Ablenkung vom Alltag und für die Freude an ihrer kindlichen Neugier

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Symbolverzeichnis	XVII
Erläuterung von Endgruppen	XIX
1 EINLEITUNG	1
1.1 Organische Halbleiter	1
1.2 Organische Solarzellen	3
1.3 Optimierung der Bandlücke	6
1.4 Poly(thiophen)/Poly(3-alkylthiophen)	8
1.5 Synthesemethoden von Poly(thiophen)/Poly(3-alkylthiophen)	10
1.5.1 Elektrochemische Polymerisation	10
1.5.2 Chemische Oxidationspolymerisation	11
1.5.3 Metall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen	11
1.5.4 GRIM-Polymerisation und Kumada-katalysierte Transfer-Polykondensation	15
1.6 Endgruppen-Funktionalisierung an P3HT	18
1.7 Endgruppen-Analyse mittel ESI-ToF-MS und MALDI-ToF-MS	24
1.8 Struktur- und Morphologiebetrachtung an P3HT	25
2 AUFGABENSTELLUNG	31
3 MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ENDGRUPPEN-FUNKTIONALISIERTEM P3HT	35
3.1 Darstellung von P3HT mit unterschiedlichen Endgruppen	35
3.1.1 Monomersynthese von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen	35
3.1.2 Monomersynthese von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen	36
3.1.3 Darstellung von Deuterium- und Ethinyl-terminierten P3HT	36

3.2	Massenspektrometrische Untersuchung von Ethinyl-terminiertem P3HT	37
3.3	HPLC-ESI-ToF-MS-Methodenentwicklung für P3HT	41
3.3.1	Grundlagen von ESI-MS	41
3.3.2	ESI-MS-Methodenentwicklung	43
3.4	Quantifizierung der Endgruppen-Verteilung	45
3.4.1	MALDI-ToF-MS-Methode	45
3.4.2	ESI-ToF-MS-Methode	48
3.5	Massenspektrometrische Untersuchung von Deuterium-terminiertem P3HT	49
4	SUPRAMOLEKULARES TELECHELES P3HT	54
4.1	Supramolekulares Terthiophen als Modellverbindung	54
4.1.1	Darstellung von 5,5''-Diethinyl-2,2':5',2''-terthiophen	54
4.1.2	Darstellung und Charakterisierung von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen	55
4.1.3	Darstellung und Charakterisierung von Terthiophen mit Hamilton-Rezeptor	60
4.2	Darstellung von α,ω-Dibrom-P3HT	62
4.3	Darstellung von α,ω-Bis(trimethylsilylethinyl)-P3HT	70
4.4	Darstellung von Wasserstoffbrücken-tragendem P3HT mittels Click-Chemie	76
5	SUPRAMOLEKULARE PTCDI-DERIVATE	84
5.1	Darstellung von N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-perylenbis(carboximid)	86
5.2	Darstellung von Wasserstoffbrücken-tragenden PTCDI-Derivate	88
6	CHARAKTERISIERUNG DER SUPRAMOLEKULAREN P3HT- UND PTCDI-DERIVATE	98
6.1	Bestimmung von E_g^{opt} mittels UV/Vis-Spektroskopie	98
6.1.1	Ergebnisse und Diskussion	98

6.1.2	Schlussfolgerungen	102
6.2	Bestimmung der E_g^{chem} mittels zyklischer Voltammetrie	103
6.2.1	Methode der Zyklovoltammetrie	103
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion	104
6.2.3	Schlussfolgerungen	108
7	ZUSAMMENFASSUNG	111
8	EXPERIMENTELLER TEIL	116
8.1	Allgemeine Angaben	116
8.2	Chemikalien	116
8.3	Allgemeine experimentelle Methoden	118
8.3.1	Spektroskopische und analytische Methoden	118
8.3.2	Massenspektrometrische Methoden	119
8.3.3	Chromatographische Methoden	120
8.4	Synthese von mono- und di-substituierten Thiophenen und 3-Hexylthiophenen	121
8.4.1	Synthese von 2,5-Dibromthiophen 1	121
8.4.2	Synthese von 3-Hexylthiophen 2	121
8.4.3	Synthese von 2-Brom-3-hexylthiophen 3	122
8.4.4	Synthese von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen 4	123
8.4.5	Synthese von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen 5	123
8.5	Synthese der supramolekularen Terthiophene	124
8.5.1	Synthese von 2,2':5',2''-terthiophen 6	124
8.5.2	Synthese von 5,5'-Dibrom-2,2':5',2''-terthiophen 7	125
8.5.3	Synthese von 5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen 8	125
8.5.4	Synthese von 5,5''-Diethynyl-2,2':5',2''-terthiophen 9	126
8.5.5	Synthese von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen 10	127
8.5.6	Synthese von Terthiophen mit Hamilton-Rezeptor-Endgruppen 11	128

8.6	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Polymerisation	129
8.7	Endgruppen-Funktionalisierung an P3HT	131
8.7.1	Synthese von α,ω -Dibrom-P3HT 12	131
8.7.2	Synthese von α,ω -H-P3HT 13	131
8.7.3	Synthese von α,ω -Di(trimethylsilylethynyl)-P3HT 14 mittels Sonogashira-Reaktion	132
8.7.4	Synthese von α,ω -Thymin-P3HT 15 mittels Click-Reaktion	133
8.7.5	Synthese von α -Hamilton-P3HT 16 mittels Click-Reaktion	134
8.7.6	Synthese von Triethylphosphinkupfer(I)iodid 17	135
8.8	Synthese der Perylentetracarbonsäurediimid-Derivate	135
8.8.1	Synthese von 3-Azidopropylamin 18	135
8.8.2	Synthese von 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäuredianhydrid 19	136
8.8.3	Synthese von N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 20	137
8.8.4	Synthese von N,N'-Bis(5-methyl-1-((1-(3'-propyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)methyl)pyrimidin-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dion)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 21	138
8.8.5	Synthese von N,N'-Bis(3-(4-(4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 22	139
8.8.6	Synthese von N,N'-Bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydropyrimidin-5-yl)propyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 23	140
8.9	Synthese der Wasserstoffbrücken-bindenden Einheiten	141
8.9.1	Synthese von 5-Nitroisophtalsäuredichlorid 24	141
8.9.2	Synthese von N-(6-Aminopyridin-2-yl)-octansäureamid 25	141
8.9.3	Synthese von N,N'-Bis(octanoylaminopyridin-2-yl)-5-nitroisophtalsäureamid 26	142
8.9.4	Synthese von N,N'-Bis(octanoylaminopyridin-2-yl)-5-aminoisophtalsäureamid 27	143
8.9.5	Synthese von 4-Azidobenzoesäure 28	144
8.9.6	Synthese von 4-Azidobenzoesäurechlorid 29	144
8.9.7	Synthese von 5-(4-Azidobenzoylamio)-N,N'-(6-octanoylaminopyridin-2-yl)-isophtalsäureamid 30	145

8.9.8	Synthese von 1-6(Azidohexyl)thymidin 32	146
8.9.9	Synthese von 2-Ethyl-2-(1-pentyn-5-yl)malonsäureethylester 32	146
8.9.10	Synthese von 2-Ethyl-2-(1-pentyn-5-yl)barbitursäure 33	147
	Literaturverzeichnis	150
	Anhang	
A	Quantifizierung funktionalisierter P3HT mittels MALDI-ToF-MS	157
B	Strukturformeln und NMR-Spektren zur Synthese von supramolekularem Terthiophen	159
C	TGA-Kurven	161

Abkürzungsverzeichnis

Anglizismen, die in dieser Arbeit verwendet werden, sind kursiv gekennzeichnet. Sie werden auch genutzt, wenn deutsche Äquivalente oder Fachbegriffe existieren. Da die Anglizismen teilweise Bestandteil der deutschen Fachsprache in zusammengesetzten Wörtern sind, werden diese im Text ebenfalls kursiv gekennzeichnet.

A.-%	Flächenprozent
AFM	<i>atomic force microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i> (chemische Ionisation bei Atmosphärendruck)
APPI	<i>atmospheric pressure photoionization</i> (Photoionisation bei Atmosphärendruck)
ber	berechnet
BHJ	<i>bulk heterojunction</i>
CDCl ₃	deutertes Chloroform
DCI	Deuteriumchlorid
DCTB	Trans-2-[3-(4- <i>t</i> -butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malonitril
DIPA	Diisopropylamin
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO- <i>d</i> ₆	deutertes Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie
eq.	Äquivalent
ESI	<i>electrospray ionisation</i> (Elektrospray-Ionisation)
eV	Elektronenvolt
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid
FTIR-ATR	<i>fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflexion</i> (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie mit abgeschwächter Totalreflexion)
gem	gemessen
GPC	<i>gel permeation chromatography</i> (Gelpermeationschromatographie)
GRIM	Grignard-Metathese

HH	<i>head-to-head</i> (Kopf-Kopf)
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HT	<i>head-to-tail</i> (Kopf-Schwanz)
I.-%	Signalintensitätsprozent
IR	Infrarot
ITO	<i>indium tin oxide</i> (Indiumzinnoxid)
konz	konzentriert
KTCP	Kumada-katalysierte Transfer-Polykondensation
LC	<i>liquid chromatography</i> (Flüssigkeitschromatographie)
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
Ma.-%	Massenprozent
MALDI	<i>matrix-assisted laser-desorption/ionisation</i> (Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation)
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylvinylen]
MeOH	Methanol
MeOH- <i>d</i> ₄	deutiertes Methanol
Mol-%	Molprozent
MS	<i>mass spectrometry</i> (Massenspektrometrie)
n.a.	nicht angegeben
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni(dppp)Cl ₂	1,3-Bis(diphenylphosphin)propan-nickel(II)chlorid
Ni(dppe)Cl ₂	1,3-Bis(diphenylphosphin)ethan-nickel(II)chlorid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (kernmagnetische Resonanz)
Nr.	Nummer
OFET	<i>organic field effect transistors</i> (organische Feldeffekttransistoren)
OSC	<i>organic solar cells</i> (organische Solarzellen)
<i>onset</i>	Anfang
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PBA	Poly(<i>n</i> -butylacrylat)

PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -buttersäuremethylester
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PFB	Poly[9,9-dioctylfluoren-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylendiamin)]
PFTBT	Poly{(9,9-didecanfluoren)- <i>alt</i> -[bis(thienylen)benzothiadiazole]}
PLED	<i>polymer light emitting diodes</i> (Polymer-Leuchtdioden)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
ppm	<i>parts per million</i> (Teile von einer Million)
PS	Poly(styrol)
PTAA	Poly(triarylamin)
PTCDA	3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
PTCDI	3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurediimid
ran	<i>random</i> (zufällig)
RI	<i>refractive index</i> (Brechungsindex)
RMgX	Alkylmagnesiumhalogen-Verbindung nach Grignard
RT	Raumtemperatur
RW	Ringwanderung
SAXS	<i>small angle X-ray scattering</i> (Kleinwinkel-Röntgenstreuung)
SCE	<i>saturated calomel electrode</i> (gesättigte Kalomel-Elektrode)
sim	simuliert
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBTA	Tris[(1-benzyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin
TEM	<i>transmission electron microscopy</i> (Transmissionselektronenmikroskopie)
TGA	<i>thermogravimetric analysis</i> (thermogravimetrische Analyse)
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMS	Trimethylsilan
ToF	<i>time-of-flight</i> (Flugzeit)
tr	trocken
TT	<i>tail-to-tail</i> (Schwanz-Schwanz)

uni	<i>unidirectional</i> (unidirektional)
UV/Vis	<i>ultraviolet/visible</i> (ultraviolett/sichtbar)
v	Volumenprozent
vgl.	vergleichend
WAXS	<i>wide angle X-ray scattering</i> (Weitwinkel-Röntgenstreuung)

Symbolverzeichnis

A	Flächeninhalt
E	Arbeits Elektrodenpotential
EA	Elektronenaffinität
E_g	Bandlücke
E_g^{opt}	optische Bandlücke
E_g^{chem}	chemische Bandlücke
$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$	Anfangs oxidationspotential
$E_{\text{red}}^{\text{onset}}$	Anfangs reduktionspotential
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	Doppel-Dublett
I	Stromstärke
I_p	Ionisationspotential
J	Kopplungskonstante
kT	thermische Energie
λ_{max}	maximale Wellenlänge
μ_{FET}	Ladungsträgermobilität
m	Multipllett
M_n	zahlengemittelt es Molekulargewicht
M_w	gewichtsgemittelt es Molekulargewicht
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
n	Wiederholungseinheit
P^+/P^-	positive/negative Polaronen
q	Quintett
R_F	Retentionsfaktor
s	Singulett
t	Tripllett
T_g	Glasübergangstemperatur
v	Vorschubgeschwindigkeit
V_{OC}	Leerlaufspannung
X	spezifische Endgruppen-Verteilung

Erläuterung von Endgruppen [X/X]

H	Wasserstoff-Endgruppe
Br	Brom-Endgruppe
Cl	Chlor-Endgruppe
D	Deuterium-Endgruppe
I	Iod-Endgruppe
Eth*	Ethinyl-Endgruppe
Eth	Trimethylsilylethinyl-Endgruppe
Thy	Thymin-Endgruppe
Ham	Hamilton-Rezeptor-Endgruppe

1 Einleitung

Erneuerbare Energien werden zunehmend für die künftige Energieversorgung genutzt. Aufgrund der begrenzten Ressourcen an fossilen Energieträgern und der damit verbundenen Umweltbelastungen ist ein Wechsel zu einer nachhaltigen Energieversorgung erforderlich. Im Jahr 2011 lag in Deutschland der Anteil an erneuerbaren Energien am Stromverbrauch bei 20 % und soll bis 2020 auf 35 % steigen. Den größten Beitrag dazu leisteten die Windenergie und die Photovoltaik¹.

Im Bereich der Photovoltaik werden neben den anorganischen Solarzellen, die zum Beispiel aus kristallinem Silizium bestehen, gegenwärtig auch Zellen mit organischen Halbleitern als aktive Komponente verwendet. Diese Materialien zeichnen sich durch Eigenschaften wie gute Verarbeitbarkeit, Flexibilität und Transparenz aus und werden in Zukunft eine preiswerte Alternative darstellen. In den letzten Jahren ist das Interesse an konjugierten, intrinsisch leitfähigen Polymeren und deren Anwendung in *organic solar cells* (OSC)² stetig angewachsen. Auch *organic field effect transistors* (OFET)^{3,4} und *polymer light emitting diodes* (PLED)^{5,6} sind mögliche Einsatzgebiete dieser Materialien.

1.1 Organische Halbleiter

In den späten 1970er Jahren wurde die Leitfähigkeitserhöhung von Poly(acetylen) $[(CH)_n]$ von Heeger, MacDiarmid und Shirakawa erforscht^{7,8}. Dabei wurde Poly(acetylen) mit oxidierenden Reagenzien wie zum Beispiel Halogenchloriden, Brom, Iod oder Arsenpentafluorid behandelt. Mit dieser Entdeckung veränderte sich die bisher vertretene Meinung, dass Kunststoffe hinsichtlich ihrer chemischen Struktur Isolatoren sind^{9,10}. Poly(acetylen) stellt aufgrund seiner Struktur das einfachste Modell π -konjugierter Polymere dar. Da es jedoch an der Luft instabil ist und damit seine leitfähigen Eigenschaften verliert, wurde Poly(acetylen) größtenteils für theoretische und experimentelle Arbeiten verwendet¹¹. Poly(heterocyclen) können als sp^2p_x -Kohlenstoffketten betrachtet werden, die zu der *cis*-Poly(acetylen)-Struktur das mit Heteroatomen stabilisierte Struktur-Analogon bilden (Abbildung 1.1).

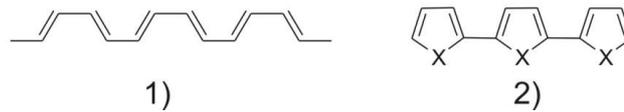


Abbildung 1.1. Vergleich von 1) *cis*-Poly(acetylen) und 2) Poly(heterocyclen).

Bekannte Strukturtypen π -konjugierter Polymere neben Poly(acetylen) sind zum Beispiel Poly(pyrrol), Poly(*p*-phenylen), Poly(*p*-phenylenvinylen), Poly(thiophen) und Poly(anilin), die in Abbildung 1.2 dargestellt sind.

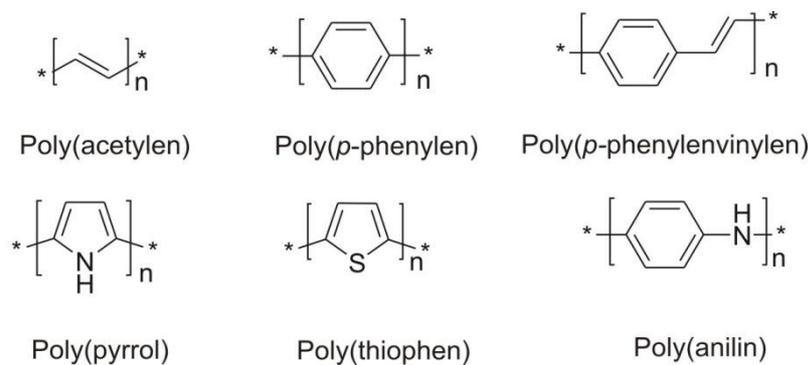


Abbildung 1.2. Bekannte Strukturtypen leitfähiger Polymere.

π -Konjugierte Polymere besitzen generell eine alternierende Einfachbindung-Doppelbindung-Struktur, die auch als Konjugation bezeichnet wird. Mit steigender Konjugationslänge rücken die elektronischen Niveaus näher zusammen und bilden quasi-kontinuierliche Energiebänder eines Halbleiters. Die Abstände zwischen den Molekülorbitalen *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) verringern sich mit zunehmender Konjugationslänge. Die Delokalisierung der π -Elektronen wird jedoch bei Raumtemperatur (RT) und im undotierten Zustand in diesen Polymeren durch das Alternieren der kurzen Doppel- und längeren Einfachbindungen behindert, was als Peierls-Verzerrung¹² bezeichnet wird. Dadurch tritt eine Energielücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband auf, die durch Dotierung verringert werden kann. Mit Hilfe starker Oxidations- (p-Dotierung) und Reduktionsmittel (n-Dotierung) können delokalisierte ionische Zentren im Polymer erzeugt werden, die zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen. Die in Abbildung 1.2

dargestellten Polymere besitzen allesamt Halbleitereigenschaften und werden ähnlich wie Silizium in der Halbleitertechnik verwendet.

1.2 Organische Solarzellen

In organischen Solarzellen wird eintreffende Lichtstrahlung in elektrischen Strom umgewandelt, wobei die Lichtanregung bei organischen Materialien generell zu keinen direkten, freien Ladungsträgern führt, wie es bei anorganischen Materialien der Fall ist. Stattdessen bilden organische Materialien Exzitonen (Elektronen-Loch-Paare), die über Coulomb-Kräfte verbunden sind und deren Bindungsenergien eine entscheidende Rolle im Fall einer Lichtanregung spielen. Exzitonen werden in den Wannier-Typ mit schwacher Bindung und den Frenkel-Typ mit starker Bindung unterschieden. Die Exzitonenbindungsenergie von organischen Halbleitern ist im Vergleich zu anorganischen Materialien größer als die thermische Energie (kT) bei RT, womit keine freien Ladungsträger generiert werden können. Eine Möglichkeit, die Exzitonen zu trennen, ist die Kombination von konjugierten Polymeren mit Elektronenakzeptoren wie zum Beispiel Fulleren oder Perylenen. In π -konjugierten Polymer-Fulleren-Systemen wurde etwa Photolumineszenz-*quenching* beobachtet, das auf einem schnellen Ladungstransport beruht. Dadurch werden die Exzitonen getrennt¹³. Die Bildung von Ladungsträgern in einem π -konjugierten Polymer ist in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt: 1) Bildung der Exzitonen, 2) Diffusion der Exzitonen, 3) Trennung der Exzitonen in freie Ladungsträger, 4) Transport und Akkumulation der freien Ladungsträger an den entsprechenden Elektroden.

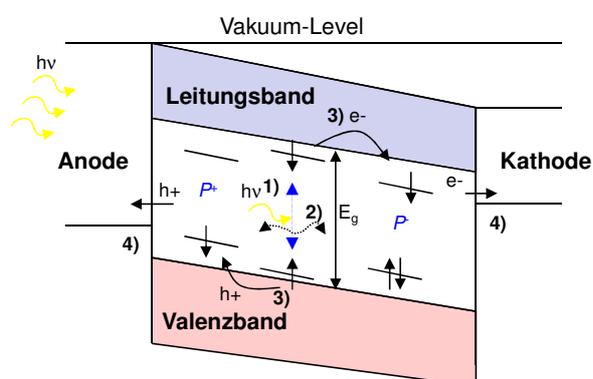


Abbildung 1.3. Schematisches Bandendiagramm eines π -konjugierten Polymers in einem Solarzellen-Aufbau. Durch Lichtabsorption erzeugte Exzitonen werden in freie Ladungsträger getrennt (E_g - Bandlücke, P^+/P^- - positive/negative Polaronen).

Die in Solarzellen verwendeten Materialien unterscheiden sich in ihrer Eigenschaft als Elektronendonator und Elektronakzeptor. Bei Berührung der beiden Materialien wird eine sogenannte *heterojunction* (Heteroübergang) ausgebildet^{14,15}, die das grundlegende Aufbauprinzip für alle organischen Solarzellen darstellt. Neben der photoaktiven Schicht besteht eine organische Solarzelle zusätzlich aus Elektrodenmaterial wie zum Beispiel Aluminium als Kathode und Indiumzinnoxid (ITO) als Anode. Zur Verbesserung des Lochtransports wird eine Lochleiterschicht aus Poly[3,4-(ethylendioxy)thiophen]¹⁶ : Poly(styrenesulfonat) (PEDOT : PSS) aufgetragen. Der Aufbau einer Donor-Akzeptor-*heterojunction* kann nach drei generellen Modellen, der *bilayer heterojunction* oder *bulk heterojunction*, und in einer idealen Struktur erfolgen (Abbildung 1.4).

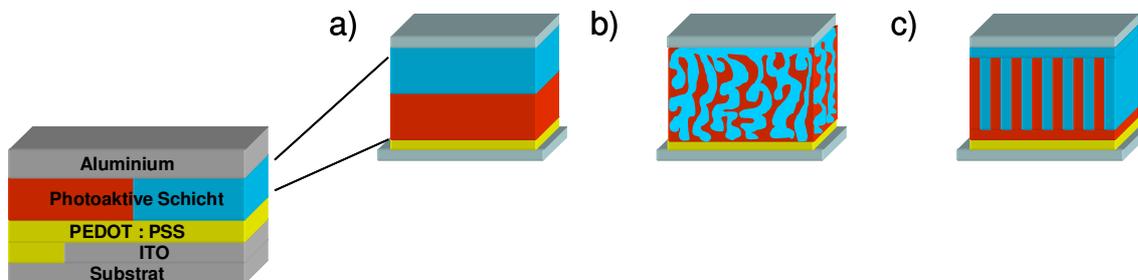


Abbildung 1.4. Schematische Aufbaumodelle für die Struktur einer organischen Solarzelle: a) *bilayer heterojunction*, b) *bulk heterojunction*, c) ideale Struktur.

Die Anordnung einer *bilayer heterojunction* (Abbildung 1.4 a)) wurde erstmals von Tang *et al.*¹⁵ als ein Zweischichtaufbau des Elektronendonors und -akzeptors beschrieben. Die durch Lichtabsorption gebildeten Exzitonen haben eine Diffusionslänge von 5-20 nm, weshalb die Schichtdicken in dieser Größenordnung vorliegen müssen. Somit können die Exzitonen die Grenzfläche erreichen und in freie Ladungsträger getrennt werden. Aufgrund der geringen Schichtdicke ist die Absorption der photoaktiven Schicht jedoch gering, was zu einem niedrigen Wirkungsgrad führt. Durch die Mischung von Donor- und Akzeptormaterial erfolgt die Ausbildung von zwei kokontinuierlichen Phasen. Dies wird als *bulk heterojunction* (BHJ) bezeichnet (Abbildung 1.4 b)). Durch die vergrößerte Grenzfläche liegt die Phasenseparation der beiden Materialien bei 10-20 nm. Dieses interpenetrierte Netzwerk aus Donor- und Akzeptormaterial bildet Grenzflächen, die

innerhalb beziehungsweise unterhalb der Exzitonendiffusionslänge liegen, wodurch der Verlust an Ladungsträgern verringert wird. Die BHJ-Solarzelle stellt hierbei ein vielversprechendes System mit einer Umwandlungseffizienz von 6-8 %¹⁷⁻¹⁹ dar. Eine ideale Struktur ist in Abbildung 1.4 c) dargestellt. Das Donor- und Akzeptormaterial bildet eine interdigitierte (verzahnte) Schicht mit durchgängigen Wegen für einen optimalen Ladungstransport. In der Literatur wird versucht, diese Anordnung mittels Blockcopolymeren zu erhalten²⁰.

Die am häufigsten verwendeten Donormaterialien sind Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) und Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylvinyl] (MDMO-PPV) in Kombination mit Akzeptormaterialien wie zum Beispiel [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM) und 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (PTCDI)-Derivaten (Abbildung 1.5).

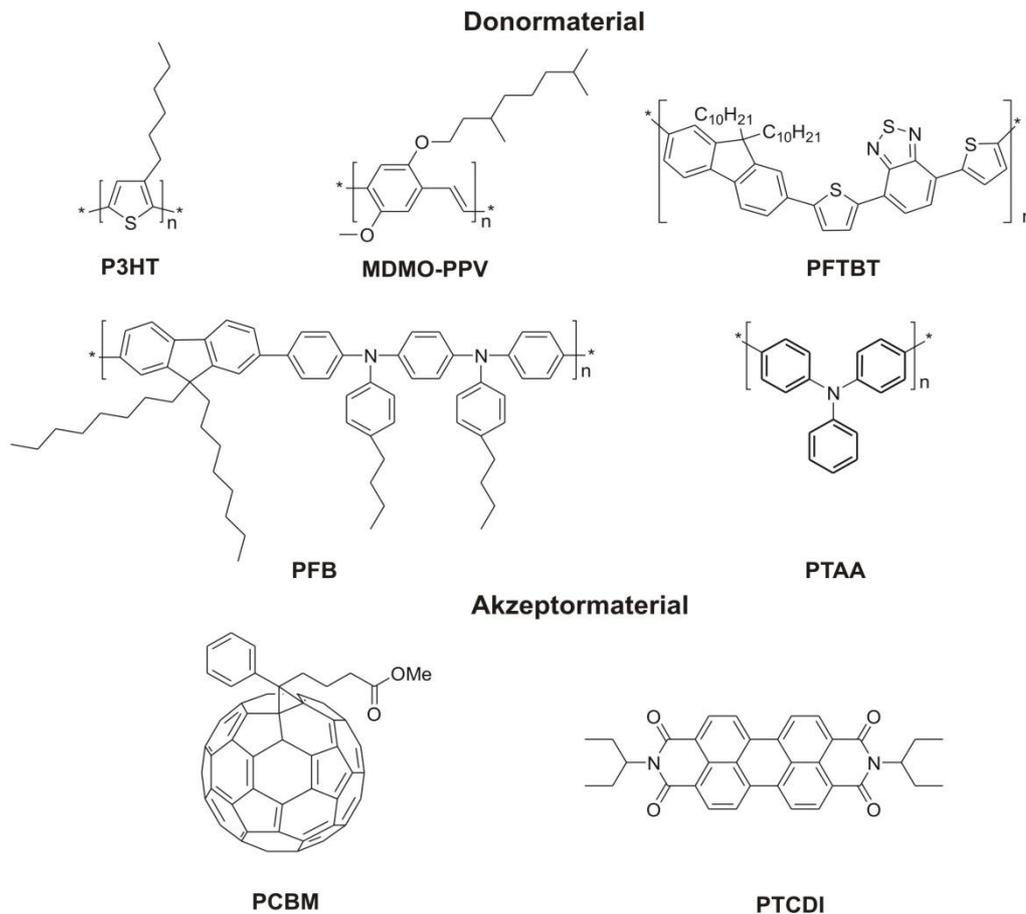


Abbildung 1.5. Strukturen von π -konjugierten Polymeren wie Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), Poly[2-methoxy-5-(3':7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylvinylene] (MDMO-PPV), Poly{(9,9-didecanfluoren)-alt-[bis(thienylen)benzothia-diazole]} (PFTBT), Poly[9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenyldiamin] (PFB) und Poly(triarylamine) (PTAA), die als Donormaterialien verwendet werden, sowie von niedermolekularen Verbindungen wie [6,6]-Phenyl-C61-buttersäuremethylester (PCBM) und N,N'-Bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (EtPrPTCDI), die als Akzeptormaterialien Anwendung finden.

1.3 Optimierung der Bandlücke²¹⁻²³

Zur Optimierung des effektiven Ladungstransportes zwischen Donor- und Akzeptormaterial werden die jeweiligen Bandlücken der einzelnen Materialien bestimmt. Im Allgemeinen ist die Bandlücke (E_g) als Energiebetrag zwischen HOMO und LUMO definiert, wie es zum Beispiel in einem π -konjugierten Polymer der Fall ist. Die Existenz von E_g in einem eindimensionalen, konjugierten System wurde von Peierls¹² bereits 1956 vorhergesagt, das heißt, bevor Polyacetylen 1971 durch Shirakawa überhaupt synthetisiert

wurde. Das Theorem nach Peierls besagt, dass ein signifikanter Bindungslängenwechsel von Einfach- und Doppelbindung zu einer Anhebung der Bindungslängenentartung führt und schließlich eine Bandlücke in einem eindimensionalen System verursacht. Die intrinsische Bandlücke von konjugierten Polymeren wird durch fünf Energiebeträge beschrieben, wie es in Abbildung 1.6 und Gleichung 1 für ein polyaromatisches System dargestellt ist^{21,22}.

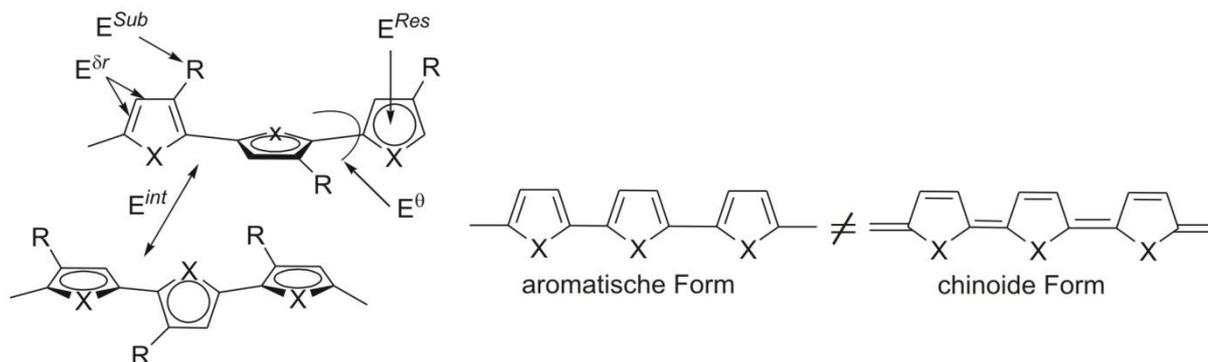


Abbildung 1.6. Einfluss der chemischen Struktur und Konformation auf die Bandlücke in konjugierten Polymeren.

Der Energiebetrag der Bindungslängenalternierung ($E^{\delta r}$) hat einen wesentlichen Einfluss auf die Größe der Bandlücke. Nach Peierls Theorem existieren in einem linear konjugierten System $(CH)_x$ genau zwei gleich große Minima der Potentialenergie. Im Fall von Polyaromaten, wie zum Beispiel Poly(*p*-phenylen), Poly(pyrrol) oder Poly(thiophen) mit einem nicht-entarteten Grundzustand gibt es allerdings zwei Minima mit unterschiedlichen Energiebeträgen, die jeweils der aromatischen beziehungsweise chinoiden Form zugeschrieben werden können (Abbildung 1.6). Untersuchungen zeigten, dass die systematische Manipulation des Bindungslängenwechsels zu einer Verkürzung der Bandlücke führt. So wurde Poly(isothianaphten) synthetisiert, welches eine Bandlücke von 1 eV zeigte, die dem steigenden Beitrag der chinoiden Form zuzuschreiben ist²⁴. Einen weiteren wichtigen Beitrag zur Bildung der Bandlücke leistet die aromatische Resonanzenergie (E^{Res}) der zyklischen Ringe. Diese Aromatizität resultiert aus der Konkurrenz zwischen der π -Elektronen-Einschränkung in den Ringen und der Delokalisierung entlang der Polymerkette. Grundsätzlich werden die meisten konjugierten Polymere ausgehend von aromatischen Monomereinheiten synthetisiert, wobei deren Aromatizität in der Polymerstruktur wiederzufinden ist. Zusätzlich zur Aromatizität wird mit steigender Konjugationslänge (E^{θ}) die Bandlücke verkürzt. Eine

Abweichung von der Koplanarität durch Torsionen zwischen benachbarten Ringen führt jedoch zu einer Vergrößerung der Bandlücke (E_g), da der Grad der delokalisierten π -Elektronen sinkt. Die Substituenten hingegen beeinflussen die Position des HOMO- oder des LUMO-Levels durch ihre induktiven oder mesomeren Effekte (E^{Sub}). Elektronenschiebende Substituenten erhöhen die Position des HOMO-Levels, elektronenziehende Substituenten dagegen erniedrigen das LUMO-Level. Intermolekulare Wechselwirkungen (E^{int}) zwischen den Ketten von konjugierten Polymeren führen im festen Zustand zu einer geringeren Bandlücke als in Lösung. Die Erhöhung der Ordnung in der Polymerstruktur bewirkt eine Verkleinerung der Bandlücke. So zeigt regioeregulares Poly(3-alkylthiophen) beispielsweise eine kleinere Bandlücke auf als das regioirregulare Pendant.

$$\text{Gleichung 1: } E_g = E^{\partial r} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{int}$$

1.4 Poly(thiophen)/Poly(3-alkylthiophen)

Poly(thiophen)e besitzen ein π -konjugiertes Polymerrückgrat mit einer Bandlücke von zirka 2,0 eV²⁵. Aufgrund der guten Leitfähigkeit von Poly(thiophen)en wurde weltweit versucht, die Löslichkeit dieser Polymere zu erhöhen. 1985 berichteten Elsenbaumer *et al.*^{26,27} über die Substitution der Alkylketten in Position 3, die die Löslichkeit der Poly(thiophen)e verbesserte. Später wurde bekannt, dass die Alkylketten mehr als vier Kohlenstoffatome besitzen müssen, damit die Polymere löslich beziehungsweise schmelzbar sind. 1986 wurde schließlich von Sugimoto *et al.*²⁸ das erste P3HT synthetisiert. Regioeregulares P3HT besitzt eine Bandlücke von 1,9 eV²⁹. Die Lochmobilität von P3HT und Poly(thiophen)-Derivaten hängt stark von den Prozessierbedingungen, der Molmasse und der Regioregularität ab. Dabei kann P3HT für die Ladungsträgermobilität Werte von $\mu_{FET} = 9,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreichen^{30,31}.

Es wurde schnell erkannt, dass die Struktur einen wesentlichen Einfluss auf die elektrooptischen und physikalischen Eigenschaften von leitfähigen Poly(thiophen)en haben kann. Da 3-Alkylthiophen ein unsymmetrisches Monomer ist, sind drei verschiedene Regioisomere möglich. Die Thiophenringe können an der sterisch

ungehinderten (Position 5) oder gehinderten Seite (Position 2) miteinander gekuppelt werden, so dass sich 2,5'-*head-to-tail* (HT)-, 2,2'-*head-to-head* (HH)- oder 5,5'-*tail-to-tail* (TT)-Verknüpfungen ausbilden. Diese Regioisomere können vier verschiedene chemische Triaden ausbilden, die regioirregulare oder regioregulare Sequenzen besitzen. In Abbildung 1.7 sind die Strukturen dieser Stellungsisomere dargestellt.

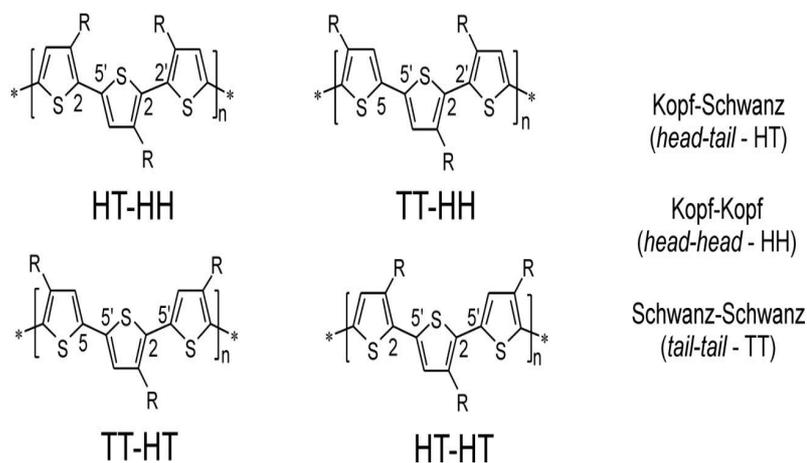


Abbildung 1.7. Triaden von Stellungsisomeren für Poly(3-alkylthiophen).

Regioirregulär substituiertes Poly(3-alkylthiophen) verfügt über HH- und TT-Verknüpfungen, die zu einem Defekt in der Struktur führen. Dieser Defekt wird zum Teil durch die sterische Hinderung der Seitenketten bei einer HH-Verknüpfung hervorgerufen. Eine unvorteilhafte Drehung des Thiophenrings führt dabei zu einer Vergrößerung des Torsionswinkels zwischen den Ringen und zu einer geringeren Überlappung der π -Orbitale. Als Konsequenz ergibt sich eine Abnahme der π -Konjugation und somit auch die Abnahme von Leitfähigkeit und anderen wünschenswerten Eigenschaften. Da dieser Defekt zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt, weist regioregulär substituiertes P3HT eine kleinere Bandlücke auf. HT-verknüpftes P3HT zeigt eine trans-koplanare Orientierung mit energetisch günstigen Potentialflächen. Da die bisherigen Polymerisationsmethoden nur zu unsymmetrischen 2,5'-Verknüpfungen führten, mussten neue Methoden zur Synthese von Poly(3-alkylthiophen) gefunden werden. Unter kontrollierten Synthesebedingungen können π -konjugierte Blockcopolymere³², Bürstenpolymere³³ oder Endgruppen-funktionalisierte Polymere³⁴⁻³⁸ mit einer definierten Morphologie dargestellt werden.

1.5 Synthesemethoden von Poly(thiophen)/Poly(3-alkylthiophen)

Die Polymerisation von Thiophen und dessen Derivaten kann auf unterschiedliche Weisen durchgeführt werden. Generell lassen sich diese Synthesemethoden in drei Kategorien einteilen: elektrochemische Polymerisation, chemische Oxidationspolymerisation, Metall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen. Wichtige Kriterien für die Synthesemethoden sind die Kontrolle über die Polydispersität, das Molekulargewicht und die Bildung der Endgruppen, um reproduzierbare Materialeigenschaften zu erreichen, die wiederum zu reproduzierbaren Leistungsparametern in elektrooptischen Anwendungen führen.

1.5.1 Elektrochemische Polymerisation

Die elektrochemische Polymerisation ist eine Methode zur Reinstdarstellung von konjugierten Polymeren. Diese Methode hat die direkte Abscheidung des konjugierten Polymers auf dem Elektrodenmaterial ohne Zugabe von Katalysatoren zum Vorteil. Bezogen auf den Ort der Abscheidung des konjugierten Polymers wird dabei in anodische und kathodische elektrochemische Polymerisation unterschieden.

Durch Elektroreduktion kann Poly(thiophen) aus einer Acetonitril-Lösung von (2-Brom-5-thienyl)-triphenylnickelbromid an einer Kathode abgeschieden werden³⁹. Diese Methode wurde ursprünglich für die Synthese von Poly(*p*-phenylen)⁴⁰ angewendet und später für Poly(thiophen) weiterentwickelt. Ein wesentlicher Nachteil der Elektroreduktion ist die Bildung eines neutralen, isolierenden Polymerfilms mit einer limitierenden Schichtdicke von zirka 100 nm.

Die erste anodische Elektropolymerisation von Bithiophen wurde 1980 erwähnt⁴¹, und zwei Jahre später wurde Thiophen nach dieser Methode polymerisiert⁴². Anschließend folgten systematische Analysen über den Polymerisationsmechanismus und das Wachstumsverhalten, da diese Faktoren in unmittelbarem Zusammenhang mit der Polymerstruktur stehen. Mit der Erkenntnis, dass die Kontrolle der strukturellen Regularität ein entscheidender Parameter für die effektive Konjugation in Poly(thiophen) und für die damit verbundene elektrische Leitfähigkeit ist, wurden die Synthesebedingungen in dem Zeitraum zwischen 1985 und 1990 verbessert⁴³⁻⁴⁶. Der

Fokus dieser Arbeiten lag auf der Synthese von an Position 3 substituierten Monomeren und deren Polymerisation zu konjugierten Polymeren mit wenigen α - β -Verknüpfungsdefekten⁴⁷. Bei 3-Alkylthiophenen und anderen an Position 3 substituierten Monomeren tragen die Wechselwirkungen zwischen den Substituenten indirekt zur Steuerung der Fernordnung im Polymer bei⁴⁸⁻⁵³. Poly[3-(3,6-dioxaheptylthiophen)]⁴⁹ zeigt diese positiven Substituenteneffekte, da die lösliche Fraktion dieses Polymers keine irregulären Verlinkungen von HH oder TT zeigt. In diesen verschiedenen Arbeiten konnten die Leitfähigkeit gesteigert und die Bandlücke von 2,20 eV bis auf 1,80-1,90 eV^{46,48,50} verkleinert werden.

1.5.2 Chemische Oxidationspolymerisation

Durch die Zugabe eines Oxidationsmittels kann Thiophen polymerisiert werden. 1986 berichteten Berlin *et al.*⁵⁴ über eine oxidative Kupplung des Bis-Lithium-Produkts von verschiedenen Bithiophenen zu Poly(thiophen)en durch Zugabe von Kupferchlorid oder Bis(benzensulfonyl)-sulfid. Des Weiteren wurde Arsenpentafluorid in der Gasphase unter Druck zur Polymerisation von Thiophen und Bithiophen verwendet⁵⁵. Die größte Bedeutung bei der Oxidationspolymerisation von 3-Alkylthiophenen hatte neben Molybdän(IV)chlorid und Ruthenium(III)chlorid⁵⁶ die Verwendung von Eisen(III)chlorid (FeCl_3)²⁸. Trotz allem wurde schnell erkannt, dass nach dieser Methode hergestelltes Poly(3-alkylthiophen) zirka 25 Ma.-% regiochemische Defekte aufweist⁵⁷. Diese Defekte führen zu sterischen Abstoßungen zwischen den Alkyl-Substituenten und damit zu einer Verdrehung der konjugierten Kette mit dem Verlust der effektiven Konjugation. Aus diesem Grund wurden regiospezifische Synthesemethoden erforscht, die auf der selektiven Bildung von organometallischen Gruppen an der α -Position des Thiophens basieren.

1.5.3 Metall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Die erste chemische Synthese von einem unsubstituierten Poly(thiophen) wurde 1980 von Yamamoto *et al.*⁵⁸ und von Lin *et al.*⁵⁹ beschrieben. Beide Methoden basierten, in Anlehnung an die Kumada-Tamao-Corriu-Kreuzkupplung⁶⁰ mittels Grignard-Reagens,

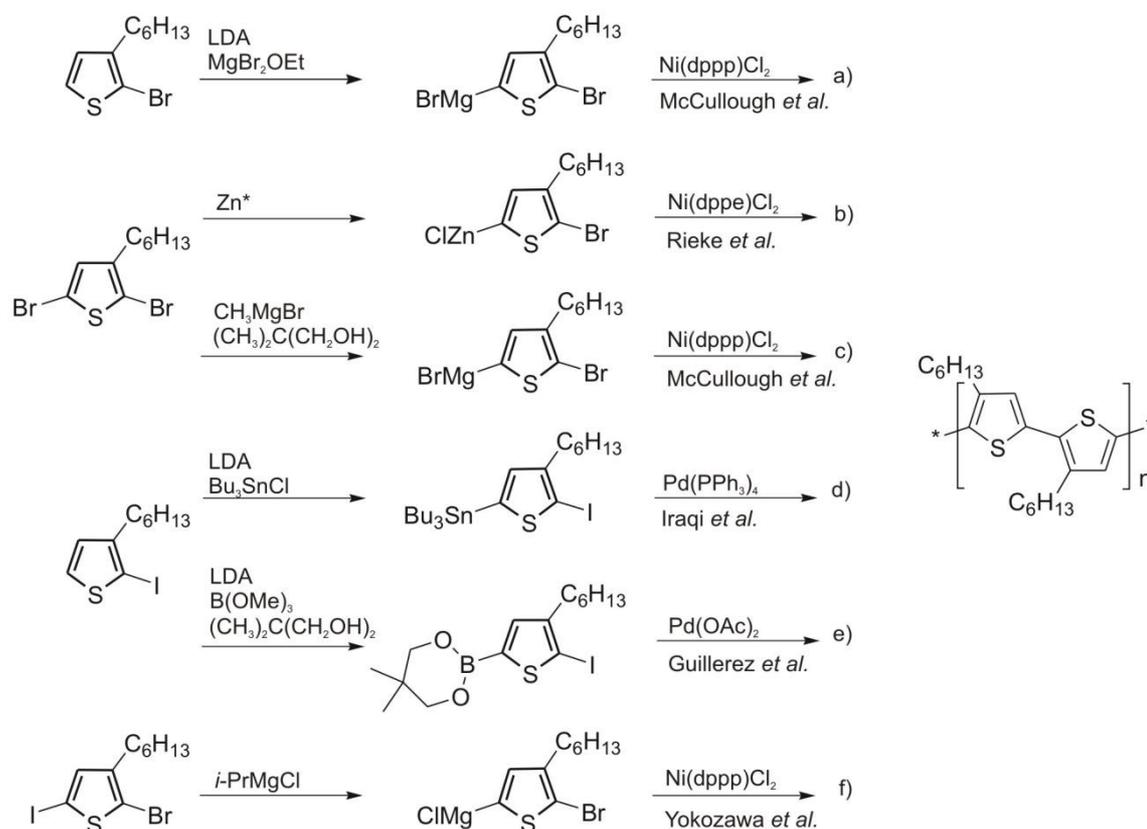
auf der Reaktion von 2,5-Dibromthiophen mit Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart eines Nickel-Katalysators. Diese Metall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion führte zu 78 Ma.-% unlöslichem Polymer, da unsubstituiertes Poly(thiophen) bereits bei kleinen Molekulargewichten unlöslich in THF ist. Zur Verbesserung der Löslichkeit wurden 1985 Alkylketten in das Polymerrückgrat eingebaut, womit das erste lösliche Poly(3-alkylthiophen) nach einer Metall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach Kumada hergestellt wurde^{26,27}. Dabei wurde 2,5-Diiodo-3-alkylthiophen mit 1 Äquivalent (eq.) Magnesium in THF versetzt, um eine Mischung aus Grignard-Spezies zu bilden. Durch die Zugabe einer katalytischen Menge an 1,3-Bis-(diphenylphosphin)propan-nickel(II)chlorid (Ni(dppp)Cl₂) wurde Poly(3-alkylthiophen) mittels einer halo-Grignard-Kupplungsreaktion gebildet. Mit dieser Methode konnten Poly(3-alkylthiophen)e in großen Mengen dargestellt werden, wobei die Molekulargewichte anfangs gering waren ($M_n = 3\ 000-8\ 000\ \text{g/mol}$)^{26,27}. Erst später wurden Polymere mit höheren Molekulargewichten synthetisiert. NMR-Untersuchungen dieser Poly(3-alkylthiophen)e zeigten, dass 2,5-Verknüpfungen willkürlich (*random*) in das Polymerrückgrat eingebaut waren. Eine weitere Variante zur Darstellung von Poly(3-alkylthiophen)en war die Polymerisation durch Dehalogenierung von 2,5-Diiodo-3-alkylthiophen mit einem Nickel(0)-Katalysator, wobei bevorzugt 5,5'-Verknüpfungen gebildet wurden, die zu regioirregularen Poly(3-alkylthiophen)en führten⁶¹. Die sterisch gehinderte 5,5'-Verknüpfung bedingte einen Defekt in der Konjugation, der wiederum zu einer Verschlechterung der Ladungstransportleistung in organischen Solarzellen führte.

In den folgenden Jahren wurden weitere Metall-katalysierte Synthesemethoden entwickelt, um HT-P3HT mit höchster Regioregularität darzustellen. Tabelle 1.1 zeigt die Unterschiede zwischen den Kreuzkupplungsmethoden nach Negishi, Kumada, Stille und Suzuki bezüglich Molekulargewicht, Regioregularität und Ausbeute, welche später noch näher diskutiert werden.

Tabelle 1.1. Vergleich Metall-katalysierter Kreuzkupplungsmethoden zur Darstellung von P3HT bezüglich Molekulargewicht, Regioregularität und Ausbeute⁶².

Kreuzkupplungs- methode	Autor	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI M_w/M_n	Regioregularität [HT] [I.-%]	Ausbeute [% d. Th.]
Negishi	Rieke	7 000	6 100	1,15	90-94	63
Kumada	McCullough	15 000	13 000	1,15	98-100	35
Stille	Iraqi	16 000	11 000	1,4	96	96
Suzuki	Guillerez	40 000	27 000	1,5	96-97	55

In Schema 1.1 sind die Synthesestrategien für HT-P3HT unter Verwendung von Monomer-dihalogenen und -monohalogenen dargestellt.



Schema 1.1: Synthesestrategien zur Darstellung von hoch regioregularem HT-P3HT nach a) McCullough *et al.*⁶³, b) Rieke *et al.*⁶⁴, c) McCullough *et al.*⁶⁵, d) Iraqi *et al.*⁶⁶, e) Guillerez *et al.*⁶⁷ und f) Yokozawa *et al.*⁶⁸.

In den 1990er Jahren entwickelten McCullough⁶³ und Rieke⁶⁹ unabhängig voneinander eine Methode zur Darstellung von HT-Poly(3-alkylthiophen-2,5-diyl) mittels Nickel-

katalysierter Polykondensationsreaktion. Die beiden Methoden unterscheiden sich in den genutzten metallorganischen Monomeren und den angewendeten Reaktionstemperaturen. Bei der Methode nach Rieke wird 2,5-Dibromo-3-alkylthiophen zu einer Lösung von hochreaktivem „Rieke-Zink“ (Zn^*) gegeben (Schema 1.1 b)). Das Verhältnis der entstehenden Isomere, 2-(Bromozink)-3-hexyl-5-bromothiophen und 2-Bromo-3-hexyl-5-(bromozink)thiophen, ist stark abhängig von der Reaktionstemperatur ($-78\text{ }^\circ\text{C}$). Durch die Zugabe des Katalysators 1,3-Bis(diphenylphosphin)ethan-nickel(II)chlorid ($Ni(dppe)Cl_2$) wird HT-P3HT mit einer Regioregularität von 90-94 % nach einer Negishi-Kreuzkupplungsreaktion erzeugt (Tabelle 1.1). Die Polymerisation von McCullough hingegen verläuft nach dem Mechanismus einer Kumada-Kreuzkupplungsreaktion (Schema 1.1 a)). Dabei werden die entstehenden Isomere, 2-(Bromomagnesium)-3-hexyl-5-bromothiophen und 2-Bromo-3-hexyl-5-(bromo-magnesium)-thiophen, über eine selektive Metallierung von 2-Brom-3-hexylthiophen mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Magnesiumbromid-Ethanolat ($MgBr_2 \cdot OEt$) gebildet. Es entstehen 98-99 % des gewünschten Monomers 2-Bromo-3-hexyl-5-(bromomagnesium)-thiophen, das durch die Zugabe von $Ni(dppp)Cl_2$ bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ zu P3HT mit 98-100 % HT- Regioregularität polymerisiert. Ein Nachteil dieser Polymerisationsmethode ist die geringe Ausbeute von 35 %.

Weitere Polymerisationsmethoden von HT-P3HT wurden in Anlehnung an die Stille⁶⁶- (Schema 1.1 d)) oder Suzuki⁶⁷-Kreuzkupplung (Schema 1.1 e)) durchgeführt. Die dabei synthetisierten Molekulargewichte lagen zwischen 11 000 g/mol bis 27 000 g/mol und sind damit deutlich größer im Vergleich zu den Molekulargewichten bei den nach der Rieke- oder McCullough-Methode synthetisierten Polymeren. Allerdings weisen die Polymere Defekte in der HT-Regioregularität bis zu 4 % auf. Somit sind sie für Anwendungen in organischen Solarzellen ungeeignet.

Eine verbesserte Version der Grignard-Methode mit einem kontrollierten Molekulargewicht und einer engen Molekulargewichtsverteilung entwickelten Yokozawa⁶⁸ (Schema 1.1 f)) und McCullough⁶⁵ (Schema 1.1 c)) unabhängig voneinander, die als Grignard-Metathese (GRIM)-Polymerisation⁶⁵ bezeichnet wird.

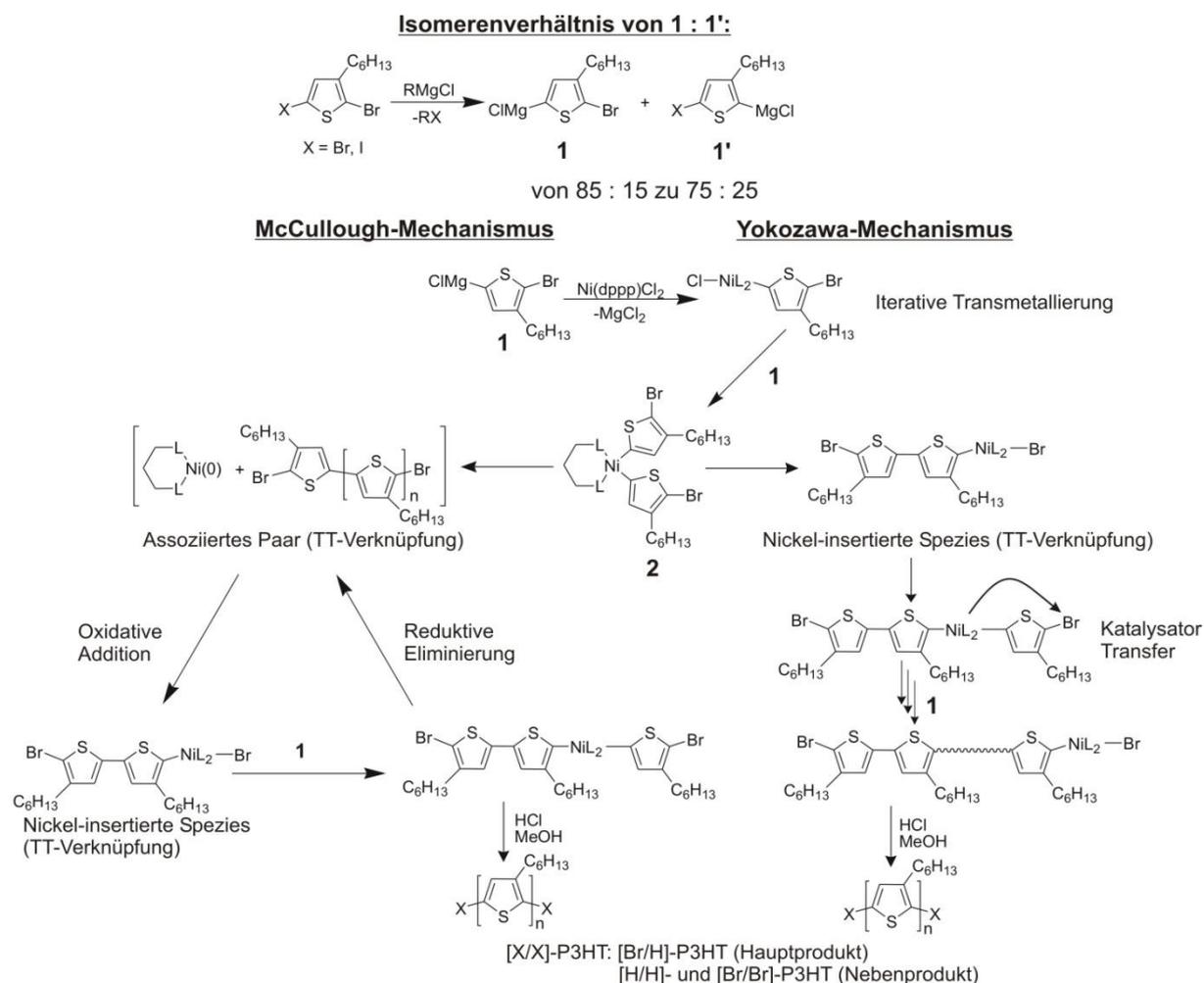
1.5.4 GRIM-Polymerisation und Kumada-katalysierte Transfer-Polykondensation

Eine Herausforderung für die Darstellung von konjugierten Polymeren ist die kontrollierte Polymerisation. Der Begriff *kontrollierte Polymerisation* beinhaltet den Prozess der *lebenden Polymerisation*, unter deren Bedingungen die Kontrolle über eine enge Molekulargewichtsverteilung, die Einführung von Endgruppen und von einem zweiten Monomer nach der Zugabe des ersten Monomers zur Darstellung von Blockcopolymeren verstanden wird. Die erste lebende Polymerisation wurde 1956 von Szwarc demonstriert^{70,71}. Dabei wurde bei der Monomerzugabe zu einem Initiator-System eine steigende Viskosität beobachtet, die bei weiterer Zugabe von Monomer nicht konstant blieb, sondern weiter anstieg. Nach den Richtlinien der *International Union of Pure and Applied Chemistry* wird die lebende Polymerisation wie folgt beschrieben: „Bei einer lebenden Polymerisation sind Kettentransfer und Kettenabbruchsreaktion nicht vorhanden. In vielen Fällen ist die Geschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion viel größer als die des Propagationsschrittes, so dass zum Zeitpunkt $t = 0$ die aktiven Kettenenden quantitativ vorliegen.“⁷². Das bedeutet, dass nach der Polymerisation die Kettenenden aktiv bleiben und durch gezielte Umsetzung mit Abbruchreagenzien funktionalisiert oder durch die Zugabe von einem zweiten Monomer erneut initiiert werden können.

Die GRIM-Polymerisation zur Darstellung von regioregularen Poly(3-alkylthiophen)en wurde wie bereits erwähnt unabhängig von McCullough *et al.*⁷³⁻⁷⁶ und Yokozawa *et al.*^{68,77} entwickelt. Der hierbei zugrunde liegende Mechanismus entspricht einer Nickel-katalysierten Polykondensation mit Dehalogenierung^{78,79}. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität zwischen Monomer und Polymer besitzen die π -konjugierten Polymere charakteristisch eine breite Molekulargewichtsverteilung. Des Weiteren führt das geringe Maß an Endgruppen-Funktionalität in diesen Polymeren zu Unterschieden zwischen verschiedenen Ansätzen und demzufolge zu veränderten Materialeigenschaften. Im Allgemeinen folgt eine Polykondensationsreaktion einem Stufenwachstumsmechanismus. Eine Katalysator-Transfer-Polykondensationsreaktion kann jedoch den Wachstumsmechanismus von einem Stufen- in einen Kettenwachstum umwandeln, da der Katalysator die Polymer-Endgruppe aktiviert und die Monomeraddition immer an derselben wachsenden Polymerkette erfolgt. Für die Katalysator-Transfer-

Polykondensation bedeutet dies, dass das Kettenwachstum einem lebenden Charakter ohne Kettentransfer- und Kettenterminierungsreaktionen folgt. Bei der GRIM-Polymerisation liegt ein *quasi-lebender Kettenwachstum* vor, womit die Möglichkeit geboten ist, regioregulare Poly(3-hexylthiophen)e und regioregulare Blockcopolymere mit schmalen Polydispersitäten darzustellen. Die Abkürzung GRIM bezeichnet eher die Phase der Monomerdarstellung als den Kettenwachstumsprozess. Deshalb führten Yokozawa *et al.*⁷⁷ den Begriff *Kumada-katalysierte Transfer-Polykondensation* (KCTP) ein, um auf den wesentlichen Schritt während des katalytischen Zyklus der Polymerisation hinzuweisen.

Schema 1.2 zeigt die Reaktionsmechanismen der GRIM-Polymerisation nach McCullough⁷³⁻⁷⁶ und der KCTP-Polymerisation nach Yokozawa^{68,77} im Vergleich. Die Grignard-Isomere **1** und **1'** werden ausgehend von den Monomer-Dihalogenen *in situ* gebildet. Die nach Yokozawa entwickelte Methode verwendet 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen und *i*-Propylmagnesiumchlorid (*i*-PrMgCl) als Ausgangsmaterial für die Metathese-Reaktion^{80,81}. Aufgrund der höheren Reaktivität der Iod-Gruppe im Vergleich zur Brom-Gruppe wird bevorzugt nur das Grignard-Isomer **1** gebildet.



Schema 1.2. Vergleich von GRIM-Polymerisation nach McCullough⁷³⁻⁷⁶ und KCTP-Polymerisation nach Yokozawa^{68,77}.

Bei der Methode nach McCullough mit 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen und *tert*-Butylmagnesiumchlorid (*t*-BuMgCl) entsteht dagegen ein Isomerengemisch von **1** zu **1'** im Verhältnis von ~75 % zu ~25 %. Bedingt durch die fehlende chemische Selektivität der Brom-Gruppen führt die Reaktion zu zwei Regioisomeren. Durch die sterische Hinderung des *t*-BuMgCl mit der Hexylkette an Position 3 wird das Isomerenverhältnis auf die Seite des gewünschten Monomers **1** verschoben (zirka 75 %). Die Zugabe von Ni(dppp)Cl₂ führt in beiden Fällen zur Bildung einer Nickel-insertierten Spezies mit sterisch gehinderter TT-Verknüpfung. Das folgende Kettenwachstum verläuft über iterative Transmetallierung, reduktive Eliminierung und oxidative Addition. Im Mechanismus nach McCullough führt die reduktive Eliminierung zu einem assoziierten Paar aus Nickel(0)-Katalysator und wachsender Polymerkette mit einem TT-Defekt an

dem ersten Monomer-Dimer. Anschließend wird durch oxidative Addition die Nickel-insertierte Spezies gebildet. Bei dem Mechanismus nach Yokozawa entsteht die Nickel-insertierte Spezies durch einen intramolekularen Transfer des Nickel-Katalysators⁷⁷.

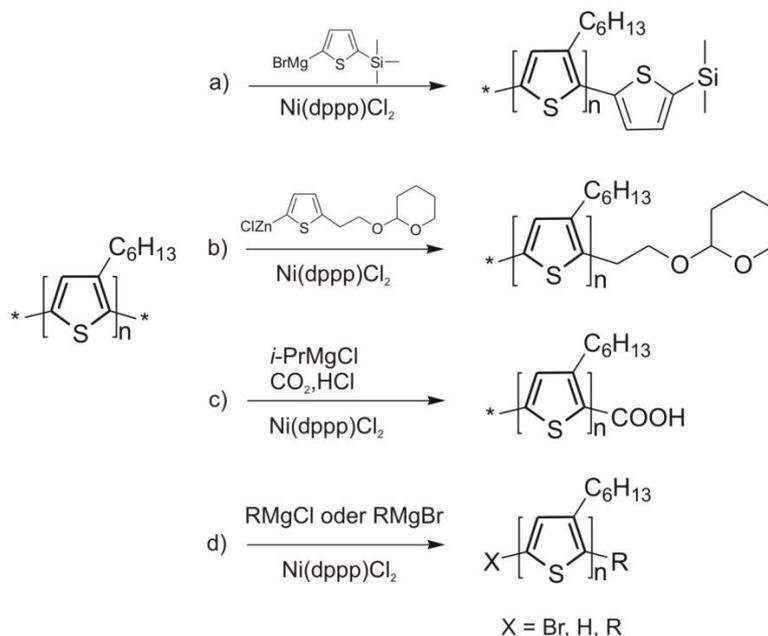
Als Konsequenz für eine lebende Polymerisation tragen alle Polymerketten nach der Terminierung mit Säure [Br/H]-Endgruppen. In der Tat ist die Brom-Endgruppe zu Beginn der Polymerisation bereits vorhanden, wohingegen das H-Endgruppe durch die saure Terminierung des Nickel-Katalysators erst gebildet wird. Ein unkontrollierter Verlauf der Polymerisation würde sich in der Bildung der Endgruppen widerspiegeln. Wenn zum Beispiel die oxidative Insertion des Nickel-Katalysators in die C-Br-Bindung fehlschlägt, kann die Terminierung an dieser Kette eine [Br/Br]-Endgruppe hervorrufen. Ebenso können [Br/Br]-Endgruppen bei der Disproportionierung zweier Polymerketten entstehen. [H/H]-Endgruppen wiederum können durch einen Überschuss an Grignard-Reagens in der Metathese-Reaktion als Nebenprodukt entstehen^{82,83}.

Das Verständnis über den Mechanismus der Polymerisation ist für die Bildung und Einführung von Endgruppen grundlegend und wird gegenwärtig von vielen Autoren stark diskutiert^{83,84}.

1.6 Endgruppen-Funktionalisierung an P3HT

Die Kontrolle über die Endgruppen in Polymeren und deren Funktionalisierung bilden die Grundvoraussetzungen für die Synthese von verschiedenen Strukturen wie Bürsten- und Stern-Polymeren oder Blockcopolymeren. Durch die Einführung spezieller Endgruppen können selbstorganisierende Systeme aufgebaut oder Verankerungen an Oberflächen geschaffen werden. Da die Synthese von regioregularem P3HT in Gegenwart von Ni(dppp)Cl₂ einem kontrollierten Kettenwachstum folgt, können Endgruppen eingebaut werden, die selbst als Initiator für die Polymerisation eines zweiten Blocks dienen. Außerdem können Blockcopolymere aufgrund des lebenden Charakters der GRIM-beziehungsweise KCTP-Polymerisation durch sukzessive Zugabe des entsprechenden Monomers gebildet werden. Die Endgruppen-Funktionalisierungen können in zwei Methoden unterteilt werden: *in situ* und *ex situ*.

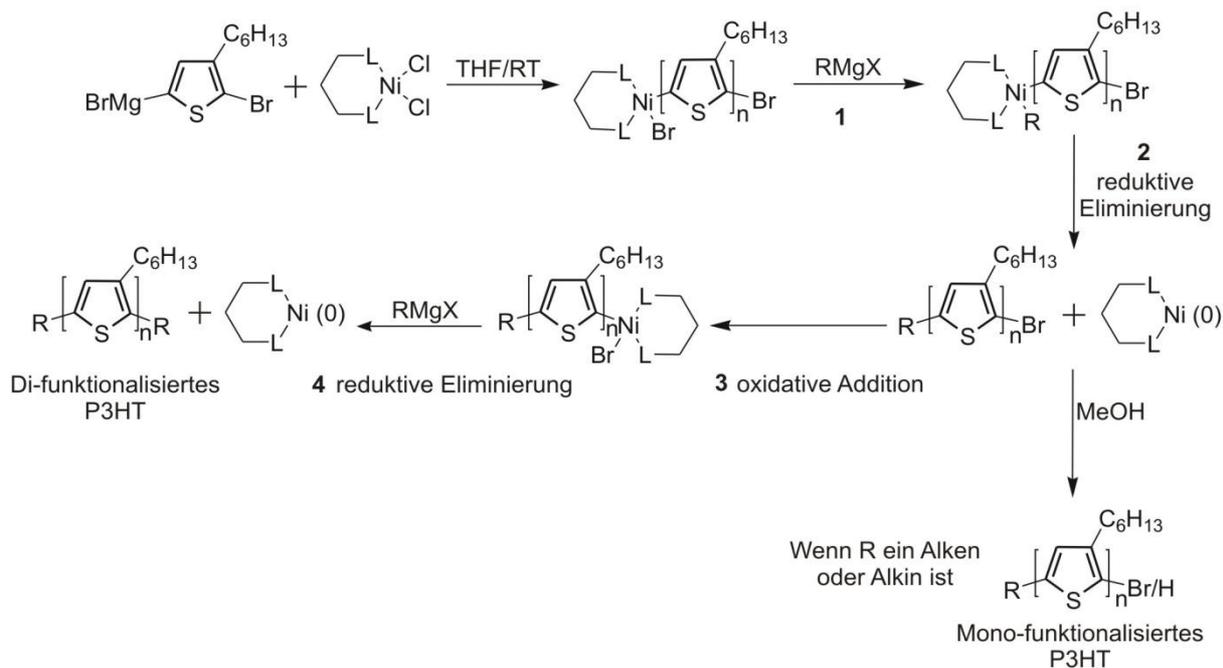
Das Schema 1.3 zeigt Endgruppen-Funktionalisierungen an P3HT nach der *in situ*-Methode. Die erste erfolgreiche Einführung von Endgruppen in P3HT wurde von Langeveld-Voss *et al.*⁸⁵ publiziert. Die Umwandlung der Brom-Endgruppen in 5-(Trimethylsilyl)-2-thienyl-Endgruppen wurde durch die Zugabe des entsprechenden Grignard-Reagens und frischem Ni(dppp)Cl₂ erreicht (Schema 1.3 a)).



Schema 1.3. Methoden zur *in situ*-Funktionalisierung von P3HT nach a) Langeveld-Voss *et al.*⁸⁵, b) Liu *et al.*⁸⁶, c) Lohwasser *et al.*⁸⁷ und d) Jeffries-El *et al.*⁸⁸.

Auf ähnliche Weise stellten Liu *et al.*⁸⁶ OH-substituiertes P3HT nach der Entschützung einer Tetrahydropyran-geschützten Thienylzink-Verbindung dar (Schema 1.3 b)). Das Schema 1.3 c) zeigt die Darstellung von monocarboxyliertem P3HT durch die Insertion von gasförmigen CO₂ als eine weitere Funktionalisierungsreaktion. In einer Additionsreaktion bildet CO₂ mit der Grignard-Endgruppe von P3HT ein Carboxylat-Salz, das anschließend hydrolysiert wird⁸⁷. Grundsätzliche Nachteile der hier aufgeführten Methoden sind die Bildung von monofunktionellen Polymeren und der hohe Aufwand für mehrstufige Postpolymerisationsreaktionen. Die Arbeitsgruppe um McCullough entwickelte die *in situ*-Methode derart weiter, dass durch die gezielte Zugabe eines zweiten Grignard-Reagens funktionelle Gruppen wie zum Beispiel Allyl-, Alkyl-, Aryl-, Benzyl-, Vinyl- und Alkynyl-Gruppen in das P3HT eingeführt werden können (Schema 1.3 d))^{88,89}. Grundlage hierfür ist die Bildung einer lebenden

Polymerkette durch die Aktivierung des Nickel-Katalysators. Da die GRIM- und KCTP-Polymerisation einem Kettenwachstum folgen, wird durch die Zugabe des zweiten Grignard-Reagens die Reaktion terminiert. Schema 1.4 zeigt den vermuteten Mechanismus zur Funktionalisierung der Endgruppen nach McCullough⁸⁹.



Schema 1.4. Vermuteter Mechanismus für die Endgruppen-Funktionalisierung nach McCullough durch Zugabe eines zweiten Grignard-Reagens⁸⁹ (R bezieht sich auf die Endgruppen, die in Tabelle 1.1 angegeben sind).

Aufgrund des lebenden Charakters der Polymerisation trägt die Polymerkette immer noch eine aktive Nickel-Katalysator-Spezies. Durch Zugabe eines funktionellen Grignard-Reagens kommt es erneut zu einer iterativen Transmetallierung (**1**), wobei die funktionelle Gruppe (R) in das P3HT eingebaut wird. Der Nickel-Katalysator wird reaktiv eliminiert (**2**). Dabei entsteht monofunktionalisiertes P3HT und Nickel(0)-Katalysator. In einem zweiten Schritt wird das hochreaktive Ni(0)dppp erneut durch oxidative Addition in die C-Br-Bindung inseriert (**3**). Daraufhin folgt die Transmetallierung mit dem funktionellen Grignard-Reagens wie im Schritt (**1**). Anschließend wird durch reductive Eliminierung Ni(0)dppp und bifunktionelles P3HT (**4**) gebildet. Zwischen den funktionellen Grignard-Reagenzien bestehen allerdings

Unterschiede in deren Reaktivität. Ein Vergleich der verschiedenen Grignard-Reagenzien und die quantitative Analyse der Endgruppen-Funktionalisierung in P3HT sind in Tabelle 1.2 dargestellt.

Tabelle 1.2. Endgruppen-Funktionalisierung von P3HT durch die Zugabe eines zweiten Grignard-Reagens (RMgX)⁸⁸.

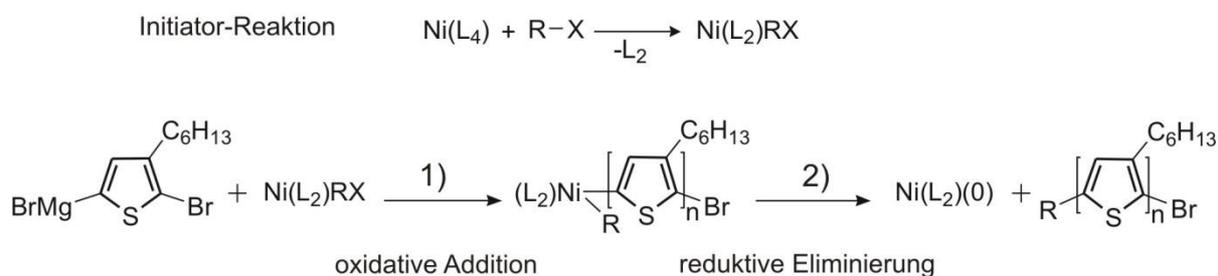
Nr.	RMgX	Endgruppe R	Funktionalisierung	
			Mono- (R X, X = Br, H) [I.-%] ^a	Di- (R = X) [I.-%] ^a
1	Vinyl-MgBr		91	0
2	Allyl-MgBr		87	0
3	Ethynyl-MgBr		86	14
4	Phenyl-MgBr		24	76
5	Tolyl-MgBr		20	80
6	Benzyl-MgBr		20	80
7	<i>p</i> -OTHP-Phenyl-MgBr		12	75
8	Methyl-MgBr		24	76
9	Butyl-MgCl		21	67
10	<i>t</i> -Butyl-MgCl		0	0

^aDie quantitative Endgruppen-Verteilung wurde mittels MALDI-ToF-MS ermittelt⁸⁸.

Es hat sich gezeigt, dass zum Beispiel Benzyl-, Phenyl- oder Methyl-funktionalisiertes Grignard-Reagens bifunktionelles P3HT bildet (siehe Tabelle 1.2, Nr. 4-10). Dagegen wird bei der Verwendung von Grignard-Reagenzien mit Allyl-, Alkenyl- und Alkynyl-Gruppen vorwiegend nur mono-funktionalisiertes P3HT gebildet. Im Fall der Alkenyl-

und Alkynyl-Endgruppen erzeugt das reagierte Grignard-Reagens mit dem reaktiven Ni(0) einen stabilen π -Komplex und verhindert damit weitere Reaktionen mit der Brom-Endgruppe^{89,90}. Durch die Terminierung der Polymerisation mit Methanol (MeOH) können somit zwei mono-funktionalisierte P3HT-Polymere mit [X/Br]- oder [X/H]-Endgruppen entstehen. Dabei kann die [X/H]-Endgruppe durch die Terminierung der RMgX-Gruppe entstehen, die sich durch einen unkontrollierten Polymerisationsverlauf eingebaut hat.

Einen weiteren Ansatz zur Funktionalisierung von P3HT haben die Arbeitsgruppen um Kiriya^{81,84,91,92}, Luscombe^{93,94} und Koeckelberghs^{95,96} als *ex situ*-Initiierung beschrieben. Im Allgemeinen ermöglicht dieses Konzept die Polymerisation von funktionellen Gruppen, Chromophoren, Polymeren oder Partikeln und führt damit zu einer breiteren Anwendbarkeit der GRIM- und KCTP-Polymerisation, um komplexere Polymerstrukturen darzustellen. Der Begriff *ex situ* weist dabei auf die Funktionalisierung des Nickel-Katalysators, unabhängig von der P3HT-Polymerisation, hin. In einer Initiator-Reaktion, wie sie in Schema 1.5 dargestellt ist, kann Ni(PPh₃)₄ oder Ni(PPh₃)₂Cl₂ unter oxidativer Addition mit verschiedenen Aryl- oder Alkylhalogeniden zu einem funktionellen Nickel-Initiator reagieren.

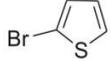
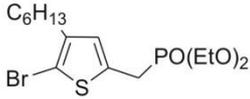
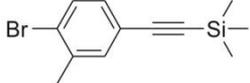
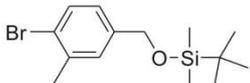
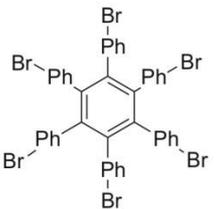
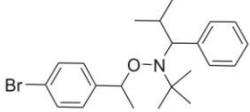
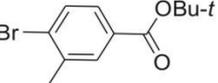
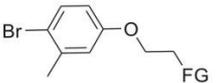


Schema 1.5. Vermuteter Mechanismus zur Endgruppen-Funktionalisierung nach der *ex situ*-Methode durch Zugabe eines funktionalisierten Nickel-Initiators (R-X bezieht sich auf die Ausgangsligandverbindungen, die in Tabelle 1.3 angegeben sind).

Ausgehend von verschiedenen Aryl- oder Alkylhalogeniden können diverse Nickel-Initiatoren mit beispielsweise Thienyl-⁹⁷, Siloxan-⁹⁵ oder Ethinylsilan-Benzol-⁹⁵ oder 3-Hexylthiophenphosphonsäurester⁹⁴-Funktionen dargestellt werden. In Tabelle 1.3 sind die Ausgangs-Nickel-Initiatoren und die entsprechenden Ligandverbindungen im Vergleich mit dem quantitativen Einbau der funktionellen Initiator-Gruppe in P3HT dargestellt.

Der Einbau dieser verschiedenen funktionellen Gruppen in das P3HT liegt zwischen 27-95 % und wurde mittels der *nuclear magnetic resonance* (NMR)-Spektroskopie und des *matrix-assisted laser-desorption/ionisation* (MALDI)-*time-of-flight* (ToF)-*mass spectrometry* (MS)-Verfahrens nachgewiesen.

Tabelle 1.3. Endgruppen-Funktionalisierung von P3HT durch die Zugabe eines funktionalisierten Nickel-Initiators. In allen Reaktionen wurden ausschließlich mono-funktionalisierte P3HT-Polymere detektiert.

Nr.	Nickel-Initiator		Funktionalisierung	
	Ausgangs-Nickel-Initiator	Ausgangs-Ligandverbindung (R-X) ^a	Mono [%] ^b	Literatur
1	Ni(PPh ₃) ₄		72	Doubina <i>et al.</i> ⁹⁷
2	Ni(PPh ₃) ₄ ^c		27	Doubina <i>et al.</i> ⁹⁴
3	Ni(PPh ₃) ₄ ^c		90	Smeets <i>et al.</i> ⁹⁵
4	Ni(PPh ₃) ₄ ^c		95	Smeets <i>et al.</i> ⁹⁵
5	Ni(bipyridyl)		n.a.	Senkovskyy <i>et al.</i> ⁹⁸
6	Ni(bipyridyl) ^d		n.a.	Kaul <i>et al.</i> ⁹²
7	Ni(PPh ₃) ₄		n.a.	Smeets <i>et al.</i> ⁹⁶
8	Ni(PPh ₃) ₄		n.a.	Smeets <i>et al.</i> ⁹⁶

^a Initiator-Reaktion mit der Ausgangs-Ligandverbindung ist in Schema 1.5 dargestellt.

^b Die quantitative Endgruppen-Verteilung wurde mittels MALDI-ToF-MS ermittelt.

^c Zugabe von Di(phenylphosphino)propan (dppp)-Liganden zum Ligandenaustausch.

^d Zugabe von Di(phenylphosphino)ethan (dppe)-Liganden zum Ligandenaustausch.

In Abhängigkeit der Struktur des Nickel-Initiators und des Polymerisationsgrades wurde auch P3HT mit [Br/Br]-, [Br/H]- und [H/H]-Endgruppen ohne den Einbau der Initiator-Gruppe beobachtet. Diese Endgruppen wurden zum Teil durch Reinitiiierung oder durch sterische Effekte des Nickel-Katalysators hervorgerufen^{81,94}. Auch Spuren von Ni²⁺-Salzen können Polymerketten ohne den funktionellen Initiator starten. Doubina *et al.*⁹⁷ berichteten von einer Eintopfreaktion, wobei ein Phenyl-funktionalisierter Nickel-Initiator *in situ* hergestellt und für die Initiierung von P3HT verwendet wurde. Obwohl diese Methode praktische Vorteile aufweist, wurde ein signifikanter Teil von P3HT ohne funktionelle Initiator-Gruppe gebildet.

Experimente zum Verständnis der Endgruppen-Bildung mit verschiedenen Terminierungsreagenzien wurden von Lohwasser *et al.*⁸³ durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben, dass ein Überschuss an *tert*-Butylmagnesiumchlorid im Reaktionsgemisch zur Bildung von [H/H]-Endgruppen führen kann, da mit Salzsäure sowohl die überschüssige Grignard-Endgruppe als auch der Nickel-Katalysator an der Polymerkette terminiert werden. Eine zweite Beobachtung war die Entstehung von [Br/Br]-Endgruppen durch Ketten-Ketten-Kopplungen, die bei einer Terminierung mit MeOH auftreten können. Es wurde erkannt, dass die Umsetzung der aktiven Grignard-Spezies eine entscheidende Rolle bezüglich der Bildung der Endgruppen spielt.

1.7 Endgruppen-Analyse mittel ESI-ToF-MS und MALDI-ToF-MS

Für die Untersuchung von Endgruppen in Polymeren müssen spezifische und exakte Analysemethoden herangezogen werden, da die Endgruppen-Fraktion in Makromolekülen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht weniger als 0,5 % beträgt. Im Allgemeinen werden chemische und physikalische Methoden zur Bestimmung der Endgruppen verwendet wie zum Beispiel die potentiometrische pH-Titration, Elementaranalysen oder spektroskopische Techniken wie Infrarot (IR)-, *ultraviolet/visible* (UV/Vis)- und NMR-Spektroskopie⁹⁹. Nachteile dieser Methoden sind durch eine schlechte Löslichkeit mancher Polymere bedingt, die jedoch Grundvoraussetzung für die praktische Anwendung ist. Bei der NMR-Spektroskopie leidet die Auflösung der Signale unter der Vielzahl an zu koppelnden Kernen. Dies führt zu einer ungenauen quantitativen Bestimmung der Endgruppen in Polymeren.

Seit der Einführung von MALDI-MS durch Karas *et al.*¹⁰⁰ und Tanaka *et al.*¹⁰¹ wird diese Ionisationstechnik zur Analyse von organischen polaren Molekülen und Biopolymeren wie Proteinen, Oligonucleotiden und Polysacchariden verwendet¹⁰². In den letzten Jahren hat MALDI-MS bei der Analyse von Polymeren zur Endgruppen- und Strukturaufklärung zwar an Bedeutung gewonnen¹⁰³⁻¹⁰⁷, allerdings nur für eine begrenzte Anzahl von Polymeren. Für die Untersuchung von konjugierten Polymeren, insbesondere für P3HT, wird hauptsächlich die NMR-Spektroskopie angewendet^{108,109}. Nur wenige Autoren entwickelten MALDI-MS-Methoden für konjugierte Polymere wie Poly(*p*-phenylen)¹¹⁰ oder P3HT^{82,111,112} zur Bestimmung der Endgruppen oder der Polymerfraktionen. Eine andere schonende Ionisationsmethode ist das *electrospray ionisation* (ESI)-ToF-MS-Verfahren, das durch Kopplung von *liquid chromatography* (LC)-Methoden wie *high performance liquid chromatography* (HPLC) oder *gel permeation chromatography* (GPC) zur Charakterisierung von Polymeren angewendet wird¹¹³⁻¹¹⁵. In der Arbeitsgruppe von Janssen *et al.*^{85,116} wurde speziell für Oligothiophene und P3HT-Polymere eine HPLC-Methode zur chromatographischen Auftrennung entwickelt. Diese HPLC-Methode wurde später von Enders *et al.*¹¹⁷ mit ESI-ToF-MS gekoppelt. Das Ergebnis war eine präzise und halb-quantitative Analyse der Endgruppen-Verteilungen in den P3HT-Fractionen nach Postpolymerisationsreaktionen wie der Sonogashira- und der Click-Reaktion.

1.8 Struktur- und Morphologiebetrachtung an P3HT

Die Absorptionseffizienz, die angibt, wie viele Lichtphotonen aufgenommen werden, hängt von dem Absorptionsspektrum des organischen Materials ab, welches wiederum in Relation zu der Schichtdicke der *heterojunction* steht. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Exzitonendiffusionslänge, die in den meisten organischen Solarzellen auf 5-20 nm¹¹⁸⁻¹²¹ limitiert ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass Exzitonen auf die Donor-Akzeptor-Grenzfläche treffen und dabei getrennte Ladungsträger entstehen, wird bei steigender Diffusionslänge größer. Die Morphologie dieser Donor-Akzeptor-Grenzfläche spielt hierbei eine große Rolle, da sich dort die Trennung der Exzitonen als auch der Transport und die damit einhergehende Akkumulation der Ladungsträger an die entsprechenden Elektroden ereignet.

Durch erhöhte mesoskopische Ordnung und Kristallinität im Donor-/Akzeptormaterial kann der Transport der Ladungsträger gesteigert werden^{122,123}. Damit wird der Transportweg für die Ladungsträger zu den Elektroden kurz, und die Möglichkeiten zur Ladungskombination werden begrenzt. Es wird deutlich, dass die Effizienz der BHJ-Solarzelle zum größten Teil von der nanoskalierten Morphologie in dem entsprechenden Material und in der photoaktiven Schicht abhängig ist. Signifikante Parameter, die diese Organisation beeinflussen können, sind die chemische Struktur des Donor-/Akzeptormaterials, die Lösungsmittel, welche zur Herstellung der Filme verwendet werden, die Konzentrationen der Lösungen, das Mischungsverhältnis zwischen Donor-/Akzeptormaterial, die thermische Nachbehandlung (*thermal annealing*) oder die Anwendung von Lösungsmitteldämpfen¹²⁴⁻¹²⁶.

P3HT ist ein steifes Polymer mit flexiblen Seitenketten¹²⁷, das bei RT teilkristallin ist. In der Schmelze bildet P3HT durch Phasenseparation zwischen der Haupt- und den Seitenketten eine flüssigkristalline Schichtstruktur aus¹²⁸. Die Anordnung der planaren Thiophenringe über π - π -stacking führt über verschiedene Ketten zu einer Delokalisierung der elektronischen Zustände¹²⁹. In Abhängigkeit von den Bedingungen zur Herstellung der Filmlösung kann P3HT Strukturen von fein verteilten Nanostäbchen bis hin zu gut entwickelten Sphärolithen ausbilden. In Dünnschichtfilmen kristallisiert P3HT in Nanostäbchen mit einer Breite von zirka 15-25 nm, einer Länge von 100 nm bis in den μ m-Bereich und einer Höhe von einigen nm (Abbildung 1.8)^{122,126,130}.

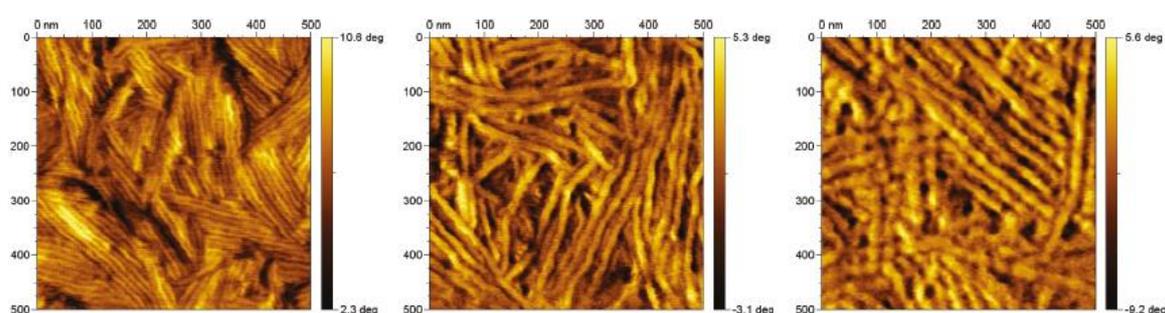


Abbildung 1.8. Rasterkraftmikroskopie-Phasenaufnahmen von P3HT-Dünnschichtfilmen mit unterschiedlichen Molekulargewichten (von links nach rechts: 3320 g/mol, 6470 g/mol, 12 280 g/mol)¹³¹.

Zur Untersuchung der Kristallinität in regioregularem P3HT in Abhängigkeit von dem Molekulargewicht und der Beschichtungstemperatur oder -art (*solvent casting* oder *spin coating*) werden hochauflösende Analysemethoden wie *atomic force microscopy* (AFM), *small angle X-ray scattering* (SAXS), *wide angle X-ray scattering* (WAXS)¹³²⁻¹³⁴ oder Festkörper-NMR-Spektroskopie-Methoden¹³⁵ angewendet. Dabei wurden für kleinere Molekulargewichte von P3HT mit steigender Beschichtungstemperatur vier verschiedene polymorphe Phasen beobachtet¹³¹: dreidimensionaler Kristall mit geordneten Haupt- und Seitenketten, gleichmäßige Packung der Hauptkette mit ungeordneten Seitenketten (zweidimensional), Schichtstruktur der separierten Haupt- und Seitenketten mit flüssigartiger Packung innerhalb der Schichten und isotrope Flüssigkeit.

Für höhere Molekulargewichte von P3HT hingegen wurde ein kinetisch gehinderter Übergang bei 60 °C beobachtet, der wiederum für die Anwendung dieser Polymere in organischen Solarzellen eine längere thermische Nachbehandlung erfordert. Durch die erhöhte Kristallinität in reinem P3HT wird der Ladungsträgertransport mit einer Loch-Beweglichkeit bis zu $\sim 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ effizienter¹³⁶. Zusätzlich erfolgt eine Rotverschiebung der optischen Absorption durch die Wechselwirkung zwischen den P3HT-Ketten, und damit tritt auch eine verbesserte Überlagerung mit dem Sonnenspektrum auf¹²⁵. Die Absorption von P3HT als auch die Bandlücken unterscheiden sich zwischen Dünnschichtfilmen und Lösungen dahingehend, dass die maximale Wellenlänge (λ_{max}) von der Lösung bis zum Film durch die steigende Ordnung und Reorganisation ansteigt.

Ausschlaggebend für die Effizienz einer BHJ-Solarzelle ist die Bildung einer kokontinuierlichen Mischung aus Donor- und Akzeptormaterial mit einer maximalen inneren Grenzfläche zur Dissoziation der Exzitonen. Aufgrund der Phasenseparation der beiden Materialien werden durch eine erhöhte Ordnung durchgehende Wege erreicht, die in einem optimierten Ladungstransport resultieren. Eine der effektivsten Donor-Akzeptor-Kombinationen für BHJ-Solarzellen ist das P3HT/PCBM-System mit Umwandlungseffizienzen von 4-5 %¹³⁷⁻¹⁴². Verschiedene Bedingungen wie zum Beispiel der Einfluss des Gewichtsverhältnisses zwischen P3HT und PCBM wurden für die Optimierung der Effizienz untersucht. Donor-Akzeptor-Mischungen in einem Verhältnis von 1:1¹³⁸, 1:0,8^{137,139} oder 1:0,6¹⁴⁰ zeigten Umwandlungseffizienzen von weniger als 1 % für unbehandelte Filme. Die geringe Leistung der unbehandelten Filme resultiert aus der exakten Vermischung der beiden Materialien ohne Phasenseparation anstatt der Bildung

eines kokontinuierlichen Netzwerkes mit ausgeprägten und geordneten Wegen für den Ladungstransport. Die Behandlung der Dünnschichtfilme durch Hitze oder Lösungsmitteldämpfe kann zu einer Phasenseparation zwischen P3HT und PCBM in bikontinuierliche Domänen führen. Die thermische Nachbehandlung ist eine der häufigsten angewendeten Techniken. Erste Studien von Padinger *et al.*¹⁴³ und Waldlauf *et al.*¹⁴⁴ am P3HT/PCBM-System zeigten signifikante Verbesserungen der Umwandlungseffizienz bis zu 5,2 %, wenn eine Erwärmung der aktiven Schicht über die Glasübergangstemperatur (T_g) von P3HT ($T_{g,P3HT} = 110^\circ\text{C}$) erfolgte. Untersuchungen von Yang *et al.*¹²² mittels *transmission electron microscopy* (TEM) zeigten, dass die thermische Nachbehandlung von P3HT zu einem Wachstum großer fibrillartiger Kristalle aus ursprünglich kleineren fibrillartigen Strukturen führt (Abbildung 1.9 a) und b)). Die P3HT-Kristalle wachsen schneller als die von PCBM. Das Wachstum der P3HT-Domänen wird von der freien Diffusion der PCBM-Moleküle innerhalb der Dünnschicht begleitet und führt zu einer Aggregation von PCBM in langsamer wachsenden Domänen. Die Abbildungen 1.9 c) und d) zeigen die Phasenseparation und Entstehung makroskopischer Domänen einer P3HT/PCBM-Mischung im Verhältnis 1:1 nach der thermischen Nachbehandlung bei 140°C .

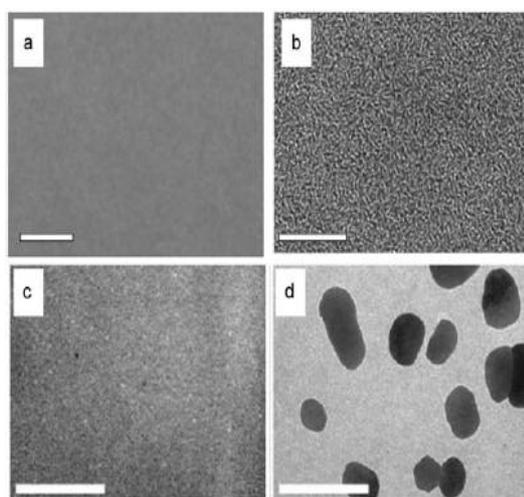


Abbildung 1.9. TEM-Aufnahmen von P3HT/PCBM-Mischungen: a) Mischung von P3HT (Regularität = 92 %) und PCBM im Verhältnis 1:1 vor der thermischen Behandlung, b) Mischung aus a) nach der thermischen Behandlung bei 150°C für 30 min¹⁴⁵, c) Mischung von P3HT (Regularität > 96 %) und PCBM im Verhältnis 1:1 vor der thermischen Behandlung, d) Mischung aus c) nach der thermischen Behandlung bei 140°C für 1 h¹⁴⁶. Die angegebenen Maßstäbe betragen $0,5\ \mu\text{m}$ in a) und b) sowie $2\ \mu\text{m}$ in c) und d).

Durch eine kontrollierte thermische Nachbehandlung bildet sich ein bikontinuierliches Netzwerk mit nanoskalierter Phasenseparation aus, wobei Erwärmungszeit und Temperatur sorgfältig gewählt werden müssen. Die höheren Umwandlungseffizienzen werden durch die verbesserte kristalline Ordnung der Schicht und das kontrollierte Entmischen der beiden Komponenten aufgrund des Nachbehandlungsprozesses erklärt.

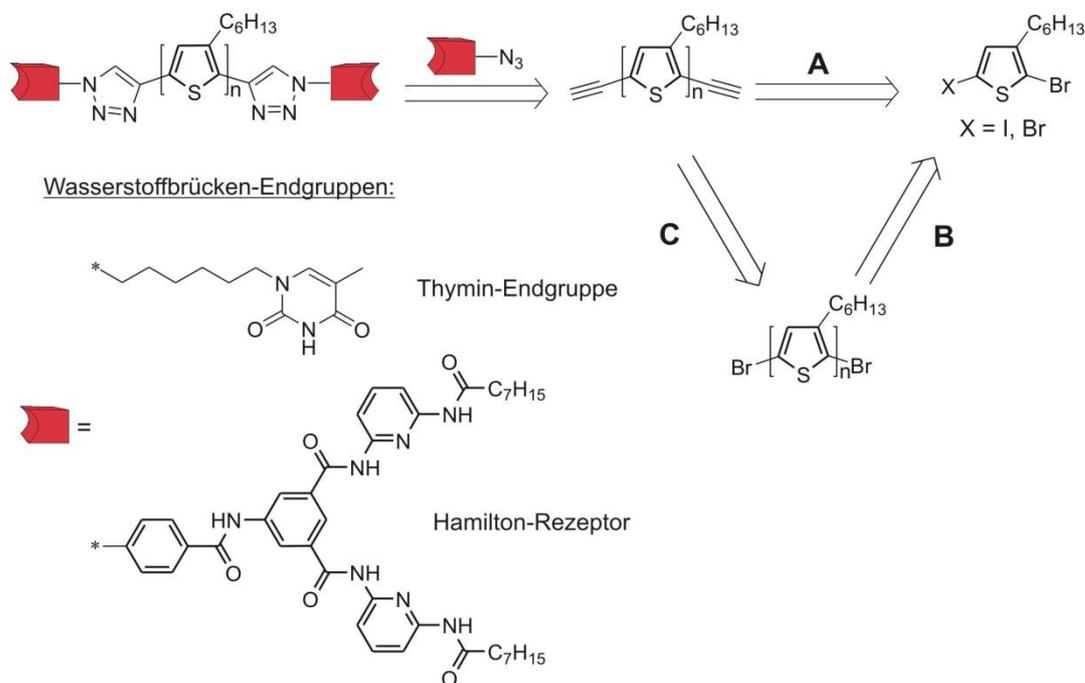
Das Fulleren-Derivat PCBM zählt zu dem meist untersuchten p-Typ-Material in organischen Solarzellen. Aufgrund der hohen Elektronenaffinität von 3,7 eV ist PCBM ein sehr guter Akzeptor¹⁴⁷. PTCDI ist ein alternativer Akzeptor, der sich gegenüber dem PCBM mit einer hohen Elektronenmobilität ($1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)¹⁴⁸, einer starken Absorption im sichtbaren Licht und einem flüssigkristallinen Verhalten auszeichnet. Das flüssigkristalline Verhalten wurde von Friend und Müllen in einer Mischung aus diskotischen, flüssigkristallinen Hexabenzcoronen zur Phasenseparation im μm -Bereich als eine Alternative zu leitfähigen Polymeren ausgenutzt¹⁴⁹. In den letzten Jahren stieg das Interesse an diesem planaren, polyzyklischen Kohlenwasserstoff als Akzeptor und wurde in Mischungen mit P3HT^{150,151} oder als funktioneller Baustein an Oligothiophenen^{152,153}, an regioregularem P3HT¹⁵⁴ oder in Blockcopolymeren¹⁰⁸ verwendet. Würthner *et al.*¹⁵⁵ verwendeten PTCDI-Derivate als Akzeptor in selbstorganisierenden *heterojunctions* mit Diamintriazin-funktionalisiertem Oligo(*p*-phenylenvinyl). Dabei wurde die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen funktionalisiertem Polymer und PTCDI-Derivat ausgenutzt. Dieses Konzept der Selbstorganisation dient zur Kontrolle der nanoskalierten Ordnung in BHJ-Systemen und wurde bereits an verschiedenen π -konjugierten Oligomeren und Polymeren durch supramolekulares Design angewendet^{156,157}. Durch den gezielten Aufbau von intermolekularen Kräften wie zum Beispiel Van-der-Waals-Kräften, elektrostatischen Wechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen können Nanostrukturen kreiert werden. Im nanoskalierten Bereich werden Elektronenübergänge zwischen Donor- und Akzeptormaterial durch gerichtete, nicht-kovalente Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. Das Ergebnis dieser Bindungen ist die Bildung eines sich gegenseitig durchdringenden Netzwerkes zwischen Donor und Akzeptor in einem BHJ-System.

2 Aufgabenstellung

Motivation für die vorliegende Arbeit ist die Synthese von telechelen P3HT-Derivaten mit Wasserstoffbrücken-tragenden Endgruppen, die aufgrund von intrinsischer Leitfähigkeit als Donormaterial in photoaktiven Schichten von organischen Solarzellen eingesetzt werden können. Durch die Kombination mit einem geeigneten Akzeptormaterial können in einem aktiven Schichtmaterial Ladungsträger transportiert werden. Dazu soll PTCDI-Derivate mit Wasserstoffbrücken-Endgruppen funktionalisiert werden, die zu den telechelen P3HT-Derivaten komplementär sind. Zwischen den Wasserstoffbrücken-tragenden Endgruppen von P3HT und PTCDI können sich supramolekulare Wechselwirkungen ausbilden. Die Bildung eines Schichtmaterials über Wasserstoffbrückenbindungen in Form des A-B-A-Systems ist somit möglich. Das Konzept dieser supramolekularen Wechselwirkungen basiert auf der molekularen Erkennung der Wasserstoffbrücken und der Ausbildung von schwachen, nicht-kovalenten Bindungen.

Für die Funktionalisierung von P3HT sollen zwei verschiedene Wasserstoffbrücken-Systeme mit multifunktionalen Wechselwirkungen verwendet werden. Die Thymin-Endgruppe kann maximal drei Wasserstoffbrücken bei einem geeigneten Wasserstoffbrücken-Akzeptor aufbauen. Mit dem Hamilton-Rezeptor¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ können an sechs Positionen des Moleküls Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen aufgebaut werden, womit dieser zu den wichtigsten Rezeptoren in der Supramolekularen Chemie zählt. Die Synthese der telechelen P3HT-Derivate soll mittels Click-Reaktion der telechelen Ethinyl-funktionalisierten P3HT-Derivate und den Azid-funktionalisierten Bausteinen mit Wasserstoffbrücken-Funktion durchgeführt werden (Schema 2.1). Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die Bildung von telechelem Ethinyl-P3HT, um das Polymer an beiden Endgruppen mit den Wasserstoffbrücken-Systemen funktionalisieren zu können. Die Realisierung dieser Aufgabe soll nach zwei Synthesestrategien erfolgen. Bei der Synthesestrategie (A) soll mittels GRIM-Polymerisation und durch die Terminierung mit einem zweiten Grignard-Reagens die Ethinyl (Eth*)-Endgruppe in das P3HT eingeführt werden, wobei 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen und 2-Bromo-3-hexyl-5-iodthiophen als Monomere einzusetzen sind. Über eine Kupfer(I)-katalysierte Click-Reaktion sollen die Thymin-Gruppe und der Hamilton-Rezeptor über deren Azid-Verbindungen mit P3HT verknüpft werden. Die zweite Synthesestrategie (C + B) soll über ein telecheles [Br/Br]-P3HT verlaufen.

Dabei sollen in einer nachfolgenden Postpolymerisationsreaktion nach Sonogashira Trimethylsilylethynyl (Eth)-Endgruppen eingeführt werden. Nach der Entschützung der Trimethylsilan (TMS)-Gruppe sollen die Azid-Verbindungen der Thymin-Endgruppe und des Hamilton-Rezeptors mittels Click-Reaktion mit dem P3HT verknüpft werden.

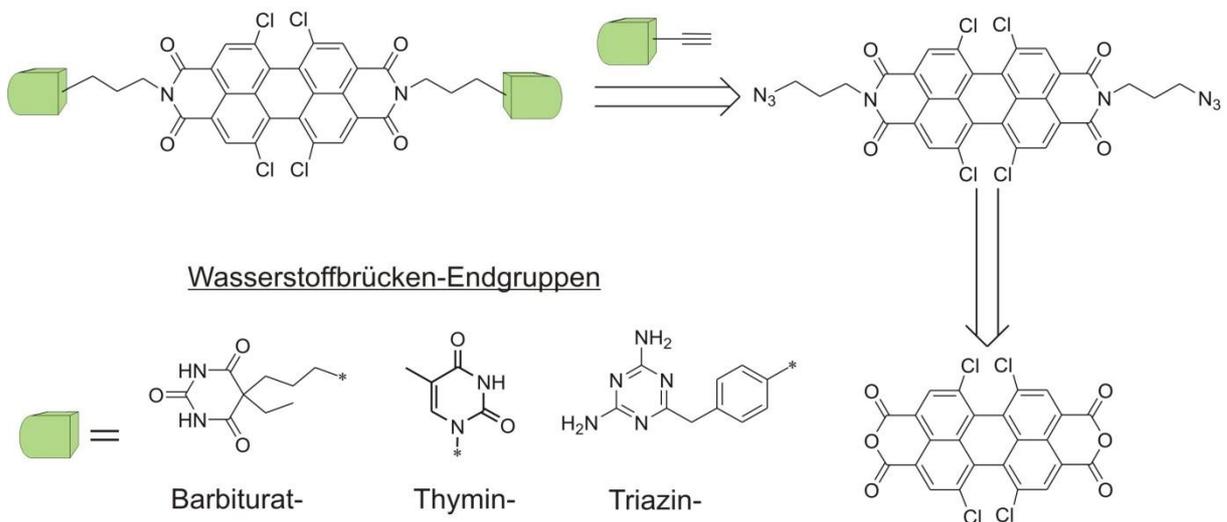


Schema 2.1. Retrosynthese zur Darstellung von Wasserstoffbrücken-tragenden telechelen P3HT-Derivaten nach zwei Synthesestrategien (A) und (B + C).

Einen wesentlichen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit soll die massenspektrometrische Untersuchung der Endgruppen-Verteilungen in den P3HT-Derivaten bilden. Neben der Überprüfung der Vollständigkeit von den Funktionalisierungsreaktionen sollen die Untersuchungen auch ein Verständnis über die Endgruppen-Bildung in den P3HT-Derivaten hervorbringen. Zur präzisen Analyse der Endgruppen-Funktionalisierung soll hierfür eine HPLC-ESI-ToF-MS-Methode entwickelt werden. Dazu muss P3HT chromatographisch aufgetrennt und mit einer geeigneten ESI-Methode ionisiert werden. Die Endgruppen-Verteilung in den Polymerfraktionen soll aus den LC-MS- und MALDI-ToF-MS-Messungen halb-quantitativ bestimmt werden.

Für die Darstellung der PTCDI-Derivate mit den komplementären Wasserstoffbrücken-tragenden Endgruppen soll 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäuredianhydrid in dem *peri*-Bereich mit Azid-Gruppen funktionalisiert werden. Die komplementären Gruppen

für die Thymin-Endgruppe und den Hamilton-Rezeptor sind die Diaminotriazin-Endgruppe beziehungsweise die Barbiturat-Endgruppe. Über eine Kupfer(I),-katalysierte Click-Reaktion soll die Azid-Verbindung des PTCDI-Derivats mit den Barbiturat-, Thymin- und Triazin-Endgruppen funktionalisiert werden (Schema 2.2). Die Charakterisierung der Click-Produkte soll über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie erfolgen.



Schema 2.2. Retrosynthese zur Darstellung von Wasserstoffbrücken-tragenden Perylentetracarbonsäurediimid-Derivaten.

Die elektrooptischen Eigenschaften der Wasserstoffbrücken-funktionalisierten P3HT-Derivaten und PTCDI-Derivate sollen mit Hilfe der Zyklovoltammetrie und der *ultraviolet/visible* (UV/Vis)-Spektroskopie bestimmt werden. Die Bandlücken der P3HT- und PTCDI-Derivate sollen aus den Ergebnissen der Zyklovoltammetrie und UV/Vis-Spektroskopie berechnet werden, um die mögliche Kombination der Donor-/Akzeptormaterialien hinsichtlich eines effektiven Ladungstransports in organischen Solarzellen zu beurteilen (Schema 2.3).

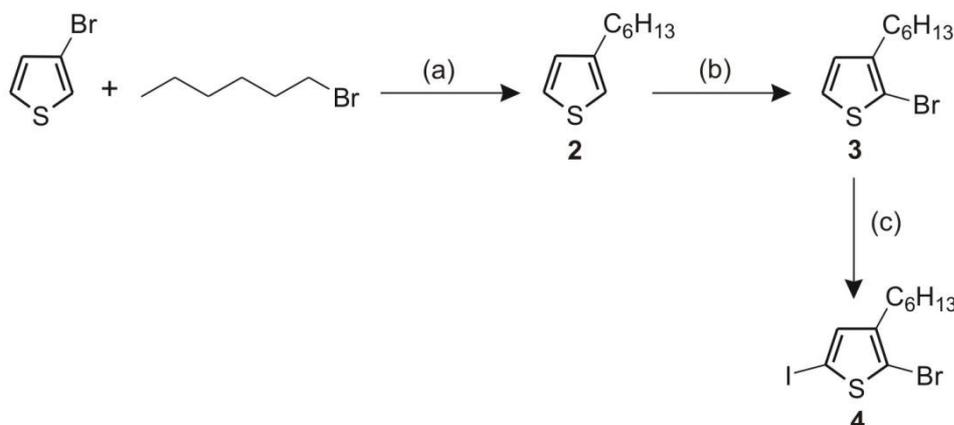
3 Massenspektrometrische Untersuchungen von Endgruppen-funktionalisiertem P3HT

3.1 Darstellung von P3HT mit unterschiedlichen Endgruppen

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von telechelem P3HT mit Ethinyl (Eth*)-Endgruppen, die durch die Zugabe eines zweiten Grignard-Reagens eingeführt werden. Durch die Terminierung mit deuterierten Lösungsmitteln wird die Bildung der Endgruppen studiert, die mittels ESI-ToF-MS und MALDI-ToF-MS untersucht werden. Dazu wird im Rahmen dieser Arbeit eine HPLC-ESI-ToF-MS-Methode entwickelt, um halb-quantitativ die Endgruppen-Verteilung in den Polymerfraktionen zu bestimmen.

3.1.1 Monomersynthese von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen^{68,161,162}

Die Darstellung des Monomers 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen **4** erfolgt über die Synthese von 3-Hexylthiophen **2** zum 2-Brom-3-hexylthiophen **3** (Schema 3.1). Ausgehend von 3-Bromthiophen wurde 3-Hexylthiophen **2** über eine Kumada-Kreuzkupplung mit einer Ausbeute von 73 % der Theorie (d. Th.) dargestellt. Anschließend wurde 3-Hexylthiophen **2** durch die Zugabe von 1 eq. *N*-Bromsuccinimid (NBS) bromiert. Nach fraktionierter Destillation wurde 2-Brom-3-hexylthiophen **3** mit einer Ausbeute von 69 % d. Th. rein dargestellt.

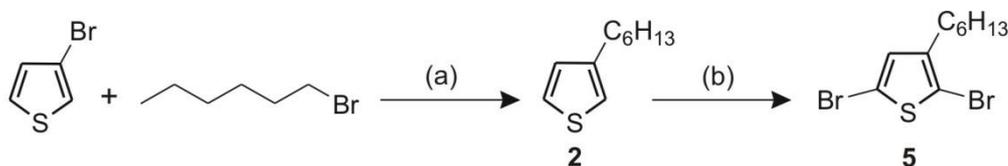


Schema 3.1. Reaktionsschema zur Darstellung von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen **4**: (a) Magnesium, Ni(dppp)Cl₂, Diethylether, 4 h unter Rückfluss, 73 % d. Th.; (b) Essigsäure, Chloroform, 1 eq. NBS, 30 min bei 0 °C, 69 % d. Th.; (c) Dichlormethan, Iod, Iodbenzoldiacetat, 4 h bei RT, 97 % d. Th..

Im letzten Schritt, der Iodierung mittels Iod und Iodbenzoldiacetat, wurde 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen **4** nach destillativer Reinigung mit einer Ausbeute von 97 % d. Th. rein dargestellt. Alle Produkte wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie auf ihre Reinheit untersucht.

3.1.2 Monomersynthese von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen^{161,163}

Die Darstellung des Monomers 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5** beinhaltet die Synthese von 3-Hexylthiophen (Schema 3.2).

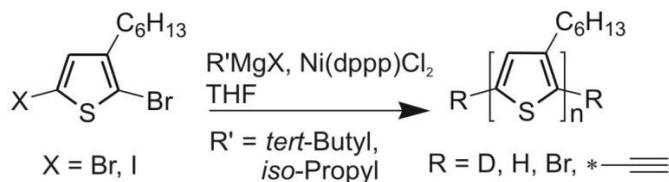


Schema 3.2. Reaktionsschema zur Darstellung von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5**: (a) Magnesium, Ni(dppp)Cl₂, Diethylether, 4 h unter Rückfluss, 73 % d. Th.; (b) Essigsäure, Chloroform, 2 eq. NBS, 12 h bei 0 °C, 61 % d. Th..

Ausgehend von 3-Bromthiophen wurde 3-Hexylthiophen **2** über eine Kumada-Kreuzkupplung in einer Ausbeute von 73 % d. Th. dargestellt. Anschließend wurde 3-Hexylthiophen **2** durch die Zugabe von 2 eq. *N*-Bromsuccinimid (NBS) bromiert. Nach fraktionierter Destillation wurde 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5** mit einer Ausbeute von 61 % d. Th. rein dargestellt. Alle Produkte wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie auf ihre Reinheit untersucht.

3.1.3 Darstellung von Deuterium- und Ethinyl-terminierten P3HT

Die Herstellung von P3HT erfolgte über eine GRIM-Polymerisation der Monomere 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen **3** oder 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5**. Die Polymerisation von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen **3** wurde in THF mit *iso*-Propylmagnesiumchlorid als aktivierendes Reagens durchgeführt. Für die Polymerisation mit 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5** wurde dagegen *tert*-Butylmagnesiumchlorid verwendet. Anschließend wurden die Polymerisationen mit Ni(dppp)Cl₂ initiiert und für 1 h bei RT gerührt (Schema 3.3).

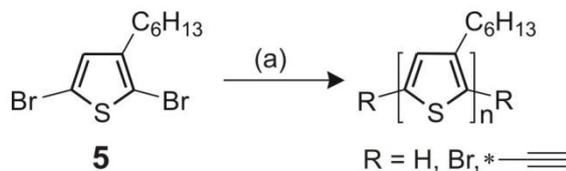


Schema 3.3. Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von Deuterium- und Ethinyl-terminiertem P3HT.

Die Nickel-Konzentration und die Dauer der Polymerisation bestimmen die Molmassen der P3HTs, weil mit steigender Katalysatorkonzentration mehr Ketten gestartet werden und somit Polymere mit geringem Molekulargewicht gebildet werden. Durch den Abbruch der Polymerisationen mit verschiedenen Grignard-Reagenzien können P3HTs mit definierten Endgruppen synthetisiert werden. Zur Charakterisierung dieser Endgruppen-funktionalisierten P3HTs wurden GPC, NMR-Spektroskopie, MALDI-ToF-MS und ESI-ToF-MS verwendet.

3.2 Massenspektrometrische Untersuchung von Ethinyl-terminiertem P3HT

Zur Funktionalisierung von P3HT wurden bisher erst wenige Methoden entwickelt. Beispiele hierfür sind die bereits erwähnten, funktionalisierten Nickel-Katalysatoren von Koeckelbergh *et al.*^{95,96} oder die *in situ*-Methode nach McCullough *et al.*⁸⁸. Für die Darstellung von bivalenten Wasserstoffbrücken-tragendem P3HT mittels Click-Chemie wurden entsprechende Präkursoren für diese Reaktion benötigt. Die Synthese von monovalentem, Eth*-funktionalisiertem P3HT wurde bereits in der Literatur⁸⁸ beschrieben, weshalb dieser Ansatz zur Darstellung eines bivalenten [Eth*/Eth*]-P3HT angewendet und untersucht wurde. Dazu wurde 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5** mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid als aktivierendes Reagens umgesetzt. Danach wurde Ni(dppp)Cl₂ zum Initiieren der Polymerisation dazu gegeben und anschließend mit einer 0,5 mol/l Ethinylmagnesiumbromid-Lösung terminiert (Schema 3.4).



Schema 3.4. Reaktionsschema zur Darstellung von Eth*-terminiertem P3HT: (a) *tert*-Butylmagnesiumchlorid, Ni(dppp)Cl₂, THF, Ethynylmagnesiumbromid, RT, 28 – 30 % d. Th..

Nach der Literatur wurden 20-30 Mol-% Ethynylmagnesiumbromid bezüglich der Stoffmenge des Monomers zur Terminierung verwendet. Um den Einfluss des Grignard-Reagens (RMgX) auf die Endgruppen-Bildung zu studieren, wurden die Äquivalente von Ethynylmagnesiumbromid stufenweise auf bis zu 150 Mol-% erhöht. Danach wurde die Endgruppen-Verteilung der funktionalisierten P3HT-Polymere mittels MALDI-ToF-MS qualitativ untersucht. Aufgrund der schlechten Auflösung der MS-Peaks konnte keine Quantifizierung der Eth*-Endgruppe über die Peak-Intensitäten durchgeführt werden. In Tabelle 3.1 sind deshalb die Ergebnisse der qualitativen Endgruppen-Analyse nach Zugabe von 20 Mol-%, 50 Mol-%, 100 Mol-% und 150 Mol-% zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3.1. Charakterisierung verschiedener P3HT-Polymere (berechnete Molmasse = 6 500 g/mol) nach der Terminierung mit Ethynylmagnesiumbromid.

Nr.	Molmassen	Äquivalente	Endgruppen-Verteilung ^c		Ausbeute ^d
	GPC M_n^a [g/mol] (PDI)	EthMgCl [Mol-%] ^b	qualitative Analyse		[%]
1	7 100 (1,20)	20	Hauptserie	Br/Eth*	30
			Nebenserie	H/H	
2	5 400 (1,20)	50	Hauptserie	Br/Eth*	28
			Nebenserie	H/H	
3	5 900 (1,13)	100	Hauptserie	Br/Eth*	31
			Nebenserie	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eth}^*/\text{Eth}^* \\ \text{H}/\text{H} \\ \text{Br}/\text{Br} \end{array} \right.$	
4	5 600 (1,26)	150	Hauptserie	Br/Eth*	- ^e
			Nebenserie	Br/Br	

^a Die GPC-Messungen wurden mit THF als Eluent durchgeführt und mit PS-Standards kalibriert.

^b Die Äquivalente an Ethynylmagnesiumbromid beziehen sich auf die Monomer-Stoffmenge.

^c Die Endgruppen-Untersuchung wurde mittels MALDI-ToF-MS durchgeführt.

^d Die Ausbeute bezieht sich auf die isolierte Menge an Polymer.

^e Keine Ausbeute bestimmt.

Für die Experimente wurde ein hohes Molekulargewicht (M_n) gewählt, da diese Polymere zusätzlich zur Optimierung der ESI-ToF-MS-Parameter genutzt wurden. Dabei wurde die Katalysatorkonzentration für ein Molekulargewicht von 6 500 g/mol berechnet. Die anschließenden Untersuchungen mittels MALDI-ToF-MS zeigten, dass nach der Zugabe von 20 Mol-% oder 50 Mol-% Grignard-Reagens [Br/Eth*]-P3HT als Hauptfraktion gebildet wurde. P3HT mit [H/H]-Endgruppen wurde als Nebenserie detektiert. Erst mit der Erhöhung auf 100 Mol-% konnte ein bivalentes [Eth*/Eth*]-P3HT nachgewiesen werden. Abbildung 3.1 zeigt das MALDI-ToF-MS-Spektrum von bivalentem [Eth*/Eth*]-P3HT (Nr. 3 in Tabelle 3.1), das jedoch neben [H/Eth*]-, [Br/Br]- und [Br/H]-P3HT als Nebenserie vorliegt. Als Hauptfraktion wurde das monovalente [Br/Eth*]-P3HT gebildet.

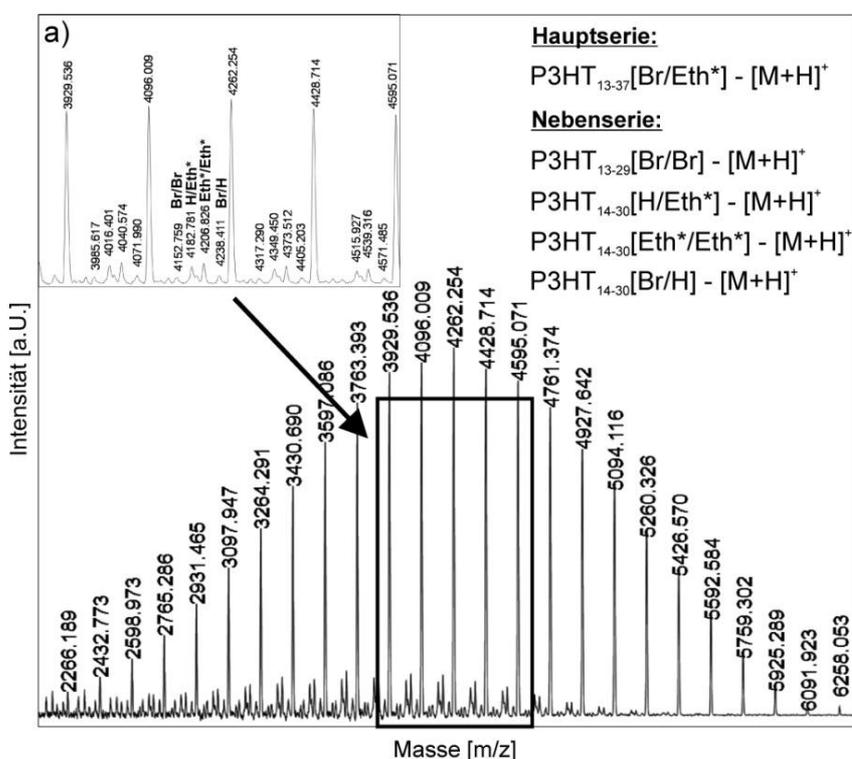


Abbildung 3.1. MALDI-ToF-MS-Spektrum von P3HT (Nr.3 in Tabelle 3.1) mit [Br/Eth*]-Endgruppe als Hauptserie und mit [Br/Br]-, [H/Eth*]-, [Eth*/Eth*]- und [Br/H]-Endgruppe als Nebenserien, wobei in a) die Nebenserie im eingerahmten Bereich vergrößert dargestellt ist.

Eine Erhöhung der Äquivalente an Grignard-Reagens auf 150 Mol-% führte zu keinem besseren Ergebnis als bisher. Die monovalente [Br/Eth*]-P3HT-Spezies wurde mit MALDI-ToF-MS als Hauptserie neben [Br/Br]-P3HT als Nebenserie detektiert. In diesem Zusammenhang soll angemerkt werden, dass Nickel die Fähigkeit besitzt, Ethen oder Ethin koordinativ an sich zu binden. Dieses Phänomen ist auch als Nickeffekt¹⁶⁴ bekannt und kann

aufgrund der Stabilisierung durch den Katalysator zu einer bevorzugten Monofunktionalisierung an P3HT führen.

Neben der Massenspektrometrie wurde auch die NMR-Spektroskopie zur Analyse der Endgruppen von P3HT verwendet. Repräsentativ hierfür ist in Abbildung 3.2 das ^1H -NMR-Spektrum mit Eth*-funktionalisiertem P3HT nach der Terminierung mit 50 Mol-% Grignard-Reagens (Nr. 2 in Tabelle 3.1) dargestellt.

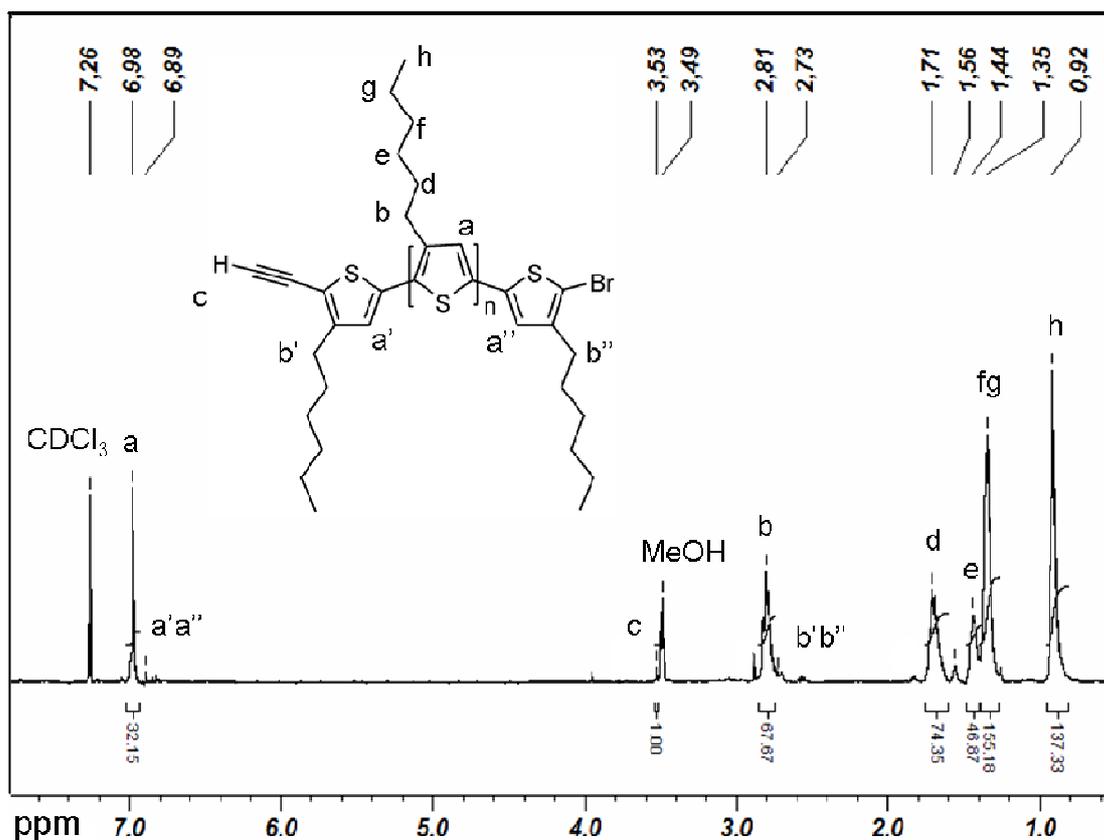


Abbildung 3.2. ^1H -NMR-Spektrum von α -Ethynyl-P3HT nach der Terminierung mit 50 Mol-% Ethynylmagnesiumbromid (Nr. 2 in Tabelle 3.1). Das Spektrum wurde in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) bei 27 °C gemessen.

Da die Auflösung bei diesen hochmolekularen Proben schlecht ist, können nur breite Signale quantitativ ausgewertet werden. Ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6,98 ppm wird als das aromatische Proton des Thiophenrings identifiziert. Im Hochfeld werden die chemischen Verschiebungen der ersten zwei Methylen-Gruppen von der Hexyl-Seitenkette bei 2,79 ppm und 1,69 ppm nachgewiesen. Zwei Methylen-Gruppen, die am nächsten zum Thiophenring und in Nachbarschaft der Endgruppen des Polymers liegen,

zeigen eine chemische Verschiebung bei 2,55 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 1,35 ppm werden drei Methylen-Gruppen und bei 0,92 ppm die Methyl-Gruppe durch Integration der breiten Signale bestimmt. Das Proton der Ethinyl-Endgruppe wird bei 3,48 ppm identifiziert und nach dem Vergleich des Signals mit dem Integral des aromatischen Protons eine Funktionalisierung des monovalenten Eth*-P3HT von 79,5 Flächenprozent (A.-%) errechnet. Die restlichen 20,5 A.-% entsprechen dem P3HT mit [H/H]-Endgruppen.

Da kein vollständig bivalentes [Eth*/Eth*]-P3HT dargestellt werden konnte, wurde in den folgenden Kapiteln die Einführung von Endgruppen weiter untersucht. Dazu wurden Quantifizierungsmethoden mittels LC-ESI-ToF-MS und MALDI-ToF-MS entwickelt und zur Analyse der Endgruppen-Verteilung genutzt.

3.3 HPLC-ESI-ToF-MS-Methodenentwicklung für P3HT

3.3.1 Grundlagen von ESI-MS¹⁶⁵

Das ESI-Verfahren wurde 1968 von Dole *et al.*¹⁶⁶ entwickelt und später von Fenn *et al.*^{167,168} etabliert. Im Bereich der Massenspektrometrie wird diese Technik zur Erzeugung von Ionen verwendet und gehört wie auch *atmospheric pressure chemical ionisation* (APCI) zu den Ionisationsmethoden, die unter Atmosphärendruck durchgeführt werden. Eine besondere Anwendung findet ESI wegen der schonenden Ionisation für das Analytmolekül, die kaum zu Fragmentationen führt, bei der Analyse von Biomolekülen. Pestizide oder Sequenzen von Proteinen und Oligonucleotiden können als mehrfach geladene Molekülmassen bestimmt werden. Das ESI-Prinzip basiert im Wesentlichen auf der Bildung eines feinen Aerosols, das aufgrund eines elektrischen Feldes ionisiert wird. Das Schema zur Funktionsweise in Abbildung 3.3 zeigt, wie eine Analytlösung durch eine Metallkapillare geleitet und anschließend unter einem inerten N₂-Strom vernebelt wird. An der Spitze der Kapillare ist eine Spannung angelegt, die ein elektrisches Feld zwischen einer Kapillare und einer Gegenelektrode erzeugt. Dieses Feld durchdringt die Analytlösung, wobei sich die Ionen elektrophoretisch auf die Gegenelektrode zubewegen. Aufgrund dieser Bewegung tritt an der Spitze der Kapillare ein Überschuss an gleichartig geladenen Ionen ein, die sich gegenseitig abstoßen. Dies führt zur Bildung eines sogenannten Taylor-Kegels, der aus feinen Tropfen besteht. Mit Hilfe des N₂-Stroms verdampft das Lösungsmittel. Dabei verkleinert sich die Tropfengröße, während die Dichte des elektrischen Feldes auf der Tropfenoberfläche

zunimmt. Die Tropfen zerfallen schließlich wegen der Abstoßung der gleichartigen Ladung (Coulomb-Explosion) in kleinere Tropfen. Der Radius der Tropfen ist kleiner als das sogenannte Rayleigh-Limit. Die Bildung der Ionen in der Gasphase kann nach zwei Modellvorstellungen beschrieben werden. Das *charge residue*-Modell besagt, dass der Rückstand nur noch aus kleinen Tropfen mit einem Durchmesser von 1 nm besteht und ausschließlich die ionisierten Analytmoleküle enthalten sind. Das zweite Modell, *ion evaporation*- oder auch Emissionsmodell genannt, beschreibt hingegen, wie aus größeren Tropfen bereits geladene, tropfenfreie Ionen in die Gasphase emittieren.

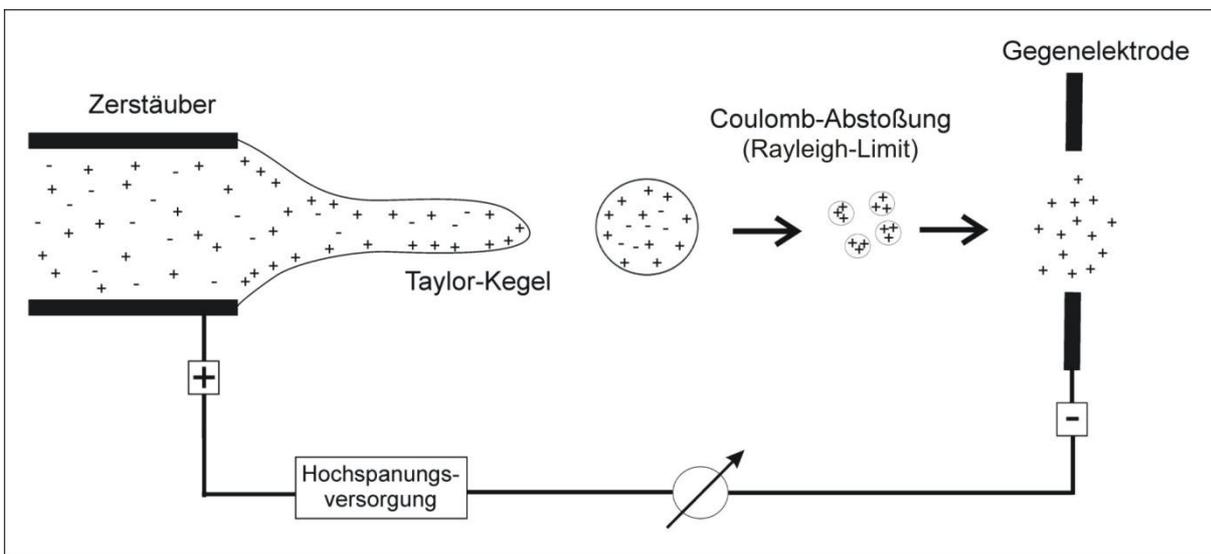


Abbildung 3.3. Schematische Darstellung der Bildung positiver Ionen mittels ESI¹⁶⁵.

Die Art der gebildeten Ionen wird durch die angelegte Spannung erzeugt. Aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Sprühkapillare und Lochblende (*orifice*) gelangen Molekülionen ($[M+H]^+$ bei positiver Spannung, $[M-H]^-$ bei negativer Spannung) in das Massenspektrometer. ESI eignet sich zur Kopplung von LC-Methoden, allerdings sind hierbei polare Lösungsmittel wie Wasser, MeOH oder Acetonitril notwendig. Die Kopplung ermöglicht die Analyse von komplexen Proben, die mittels HPLC in die Analyten aufgetrennt werden können. Nichtflüchtige Pufferzusätze wie zum Beispiel Phosphatpuffer können jedoch die Bildung der gasförmigen Ionen stark behindern, Ammonium- oder Pyridiniumacetat-Systeme hingegen stören weniger. Die dadurch detektierten Addukt-Ionen können neben den Bestandteilen des Eluenten ($[M+Na]^+$) auch die der Pufferlösung ($[M+NH_4]^+$) enthalten.

3.3.2 ESI-MS-Methodenentwicklung

Zur Analyse von synthetischen Polymeren wird bevorzugt MALDI als Ionisationsmethode verwendet, da diese einen Massenbereich von $m/z \sim 1\ 000\ 000$ abdeckt. ESI, APCI oder auch *atmospheric pressure photoionization* (APPI) zählen zwar ebenfalls zu den schonenden Ionisationsmethoden in der Massenspektrometrie, werden trotz allem aber nur selten für die Untersuchung von Polymeren herangezogen, da hier nur in einem Massenbereich von $m/z \sim 4\ 000$ gemessen werden kann. Diese Methoden können jedoch mit LC-Trennungstechniken sehr leicht gekoppelt werden und bieten somit eine weitere Möglichkeit zur Analyse von synthetischen Polymeren, insbesondere für Verbindungen mit geringem Molekulargewicht oder schlechtem Desorptions-Ionisations-Verhalten.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde aus einem bivalenten 3-Hexylthiophen-Monomer regioregulares P3HT mittels GRIM-Polymerisation hergestellt. Die Synthesevorschriften der bivalenten Monomere, die entweder [Br/Br]- oder [Br/I]-Endgruppen tragen, sind im Kapitel 8.4 beschrieben. Die Polymerisation der Monomere unterscheidet sich in dem zu verwendenden Grignard-Reagens, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit (Kapitel 8.6). Die Untersuchung von apolarem P3HT mittels ESI-ToF-MS stellte eine große Herausforderung dar, da diese Ionisationsmethode auf polare Lösungsmittel angewiesen ist. Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen von synthetischen Polymeren wie Poly(methylmethacrylat) (PMMA),^{169,170} Poly(butylacrylat) (PBA)¹⁷¹ oder Poly(dimethylsiloxan) (PDMS)¹⁷² wurden in Mischungen aus polaren und unpolaren Lösungsmitteln oder unter Zusatz von Salzlösungen¹¹⁵ vermessen. Gruending *et al.*¹⁷³ berichteten von einer verbesserten Ionisation für Poly(styrol) (PS) durch die Zugabe von Silbertetrafluorborat. Dies geschieht aufgrund der Komplexbildung von Ag^+ -Ionen mit der aromatischen Polymerkette und der zusätzlichen Stabilisierung durch das Anion. Deshalb wurde Silberacetat als Ionisierungsmittel für P3HT getestet, wobei hierfür Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht im Bereich von 4 000 g/mol bis 10 000 g/mol synthetisiert und über direkte Injektion im Massenspektrometer vermessen wurden. Zu Untersuchungsbeginn wurde eine Standard-MS-Methode (Bruker Daltonics: tune_low.m) für einen Massenbereich von 50 g/mol bis 5 500 g/mol mit den entsprechenden MS-Parametern verwendet. Polymere mit einem höheren Molekulargewicht als 5 500 g/mol konnten kaum bis gar nicht ionisiert werden und zeigten keine Ag^+ -Addukte. Erst ab einem Molekulargewicht von 4 000 g/mol konnten Polymererien als einfach oder mehrfach geladene Spezies identifiziert werden. Dafür wurden die MS-Parameter für einen Massenbereich von 50 g/mol

bis 3 500 g/mol optimiert. Abbildung 3.4 zeigt das Gesamtspektrum der direkten Injektion mittels ESI-ToF-MS von [Br/Eth*]-P3HT mit $M_n = 4\,700$ g/mol (Polydispersitätsindex (PDI) = $M_w/M_n = 1,20$).

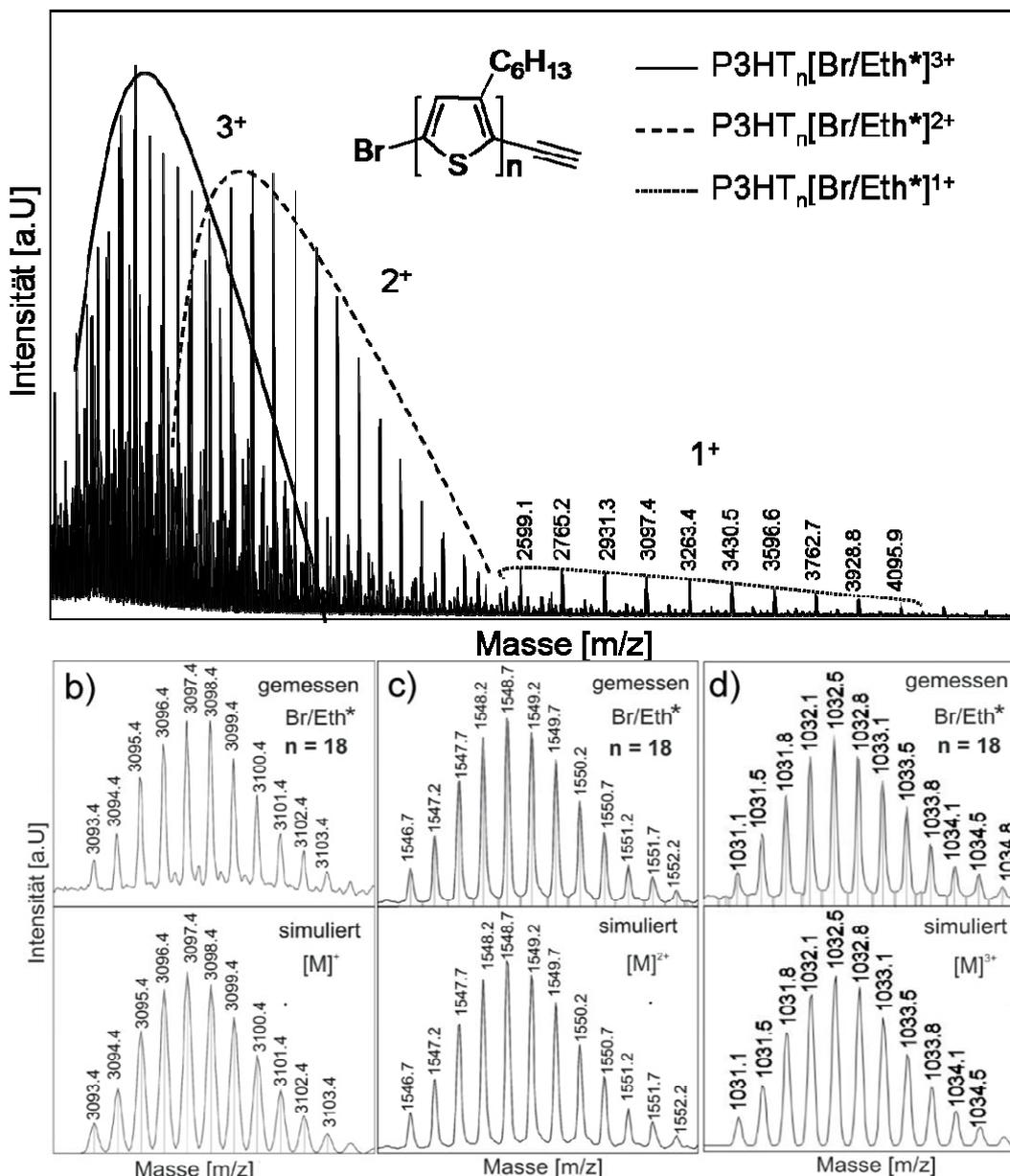


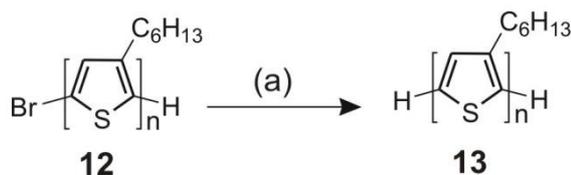
Abbildung 3.4. a) ESI-ToF-MS-Gesamtspektrum mittels direkter Injektion von [Br/Eth*]-P3HT mit $M_n = 4\,700$ g/mol und PDI = 1,20, b) Isotopenmuster von P3HT₁₈[Br/Eth*] als [M]⁺-Addukt mit $M = C_{182}H_{253}S_{18}Br$ ($M_{ber} = 3\,093,40$ g/mol), c) Isotopenmuster von P3HT₁₈[Br/Eth*] als [M]²⁺-Addukt mit $M = C_{182}H_{253}S_{18}Br$ ($M_{ber} = 3\,093,40$ g/mol), d) Isotopenmuster von P3HT₁₈[Br/Eth*] als [M]³⁺-Addukt mit $M = C_{182}H_{253}S_{18}Br$ ($M_{ber} = 3\,093,40$ g/mol).

Da der Zusatz von Ag^+ -Ionen die Ionisation nicht wesentlich verbesserte, wurde MeOH als Ionisierungsmittel verwendet. Für die Messung von P3HT mit $M_n = 3\,000$ g/mol wurden die MS-Parameter für den Massenbereich von 50 g/mol bis 3 500 g/mol verwendet. Zusätzlich wurde die Polymerisation auf ein Molekulargewicht von 2 000 g/mol optimiert, um eine bestmögliche Ionisation zu erzielen. Dadurch konnte P3HT als einfach geladenes Radikalkation detektiert werden. Alle nachfolgenden Experimente zur Funktionalisierung von P3HT wurden mit Hilfe dieser optimierten ESI-ToF-MS-Methode untersucht.

3.4 Quantifizierung der Endgruppen-Verteilung

3.4.1 MALDI-ToF-MS-Methode

Die Endgruppen-Funktionalisierung von P3HT wurde in den letzten Jahren von vielen Autoren^{82,88,89} mittels MALDI-ToF-MS untersucht und quantifiziert, wobei die Ergebnisse der Quantifizierung teilweise jedoch nicht erklärt oder verifiziert wurden. Messungen zur Bestimmung der Endgruppen-Verteilungen mittels MALDI als selektiver Ionisationsmethode können nicht direkt quantifiziert werden. Ein Grund hierfür ist die starke Abweichung der Peak-Intensitäten, die zu einer Fehlinterpretation der tatsächlichen Polymerfraktionen führt. Semi-quantitative Evaluationsmethoden wurden auf der Grundlage, dass verschiedene Polymere mit verschiedenen Endgruppen unterschiedlich desorbieren, entwickelt¹⁷⁴⁻¹⁷⁷. Diese Methoden basieren auf der Zugabe eines definierten Polymers mit ähnlichen oder gleichen molekularen Eigenschaften, das als interner Standard zu einer zu analysierenden Polymermischung hinzugegeben wird. Im Fall von funktionalisiertem P3HT wurde reines P3HT mit einer [H/H]-Verteilung ($M_n = 1\,700$, PDI = 1,50) als interner Standard zur Bestimmung der Endgruppen mittels MALDI-ToF-MS verwendet. Das Schema 3.5 zeigt das Reaktionsschema zur Darstellung von [H/H]-P3HT **13**. Monovalentes [Br/H]-P3HT ($M_n = 1\,780$ g/mol, PDI = 1,19) wurde mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid 2 h unter Rückfluss gerührt, um das Polymer zu debromieren⁸².



Schema 3.5. Reaktionsschema zur Darstellung von [H/H]-P3HT **13**: (a) *tert*-Butylmagnesiumchlorid, 2 h unter Rückfluss, 50 % d. Th..

Abbildung 3.5 zeigt das MALDI-ToF-MS-Gesamtspektrum der vollständigen Debromierung zu reinem P3HT, das nur [H/H]-Endgruppen enthält.

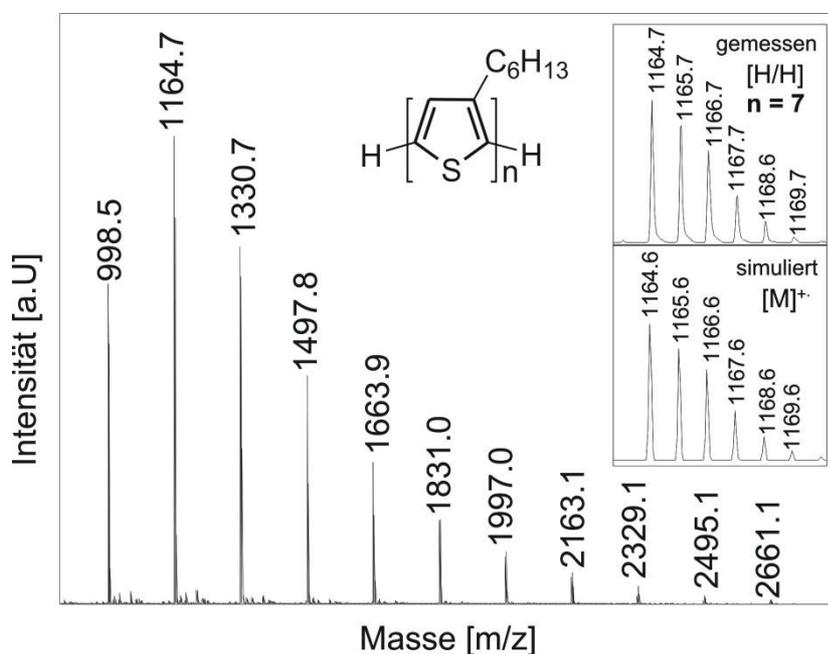


Abbildung 3.5. MALDI-ToF-MS-Gesamtspektrum von reinem [H/H]-P3HT mit der Simulation des Isotopenmusters von P3HT₇[H/H] als [M]⁺-Addukt mit M = C₇₀H₁₀₀S₇ ($M_{\text{ber}} = 1\,164,586$ g/mol).

Um den Korrekturfaktor der jeweiligen Endgruppe zu bestimmen, wurden zehn verschiedene P3HT-Mischungen mit dem internen Standard und der Polymerprobe hergestellt. Für die Berechnung der Gesamtintensität I_i eines Massen-Peaks wurden die einzelnen Intensitäten des Isotopenmusters einer Polymerspezies (I_s) mit dem Wert der Wiederholungseinheit (n_{unit}) multipliziert (Gleichung 2).

$$\text{Gleichung 2: } I_t = \sum I_s \cdot n_{\text{unit}}$$

Die Polymerisation von 2,5-Dibromo-3-hexylthiophen und 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen sind in den allgemeinen Arbeitsvorschriften im Kapitel 8.6 beschrieben. Für die Bestimmung der Korrekturfaktoren für P3HT mit [Br/Br]- und [Br/H]-Endgruppen sind im Anhang A (Tabelle A.1) die Mischungsverhältnisse und die berechneten Intensitätsverhältnisse aufgelistet. Die Verläufe der Signalintensitäten in Abhängigkeit des Gewichtsverhältnisses für die [Br/Br]- und die [Br/H]-Endgruppe sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Aus dem Anstieg der Verläufe konnten die Korrekturfaktoren für die [Br/Br]-Endgruppe mit 2,6 und für die [Br/H]-Endgruppe mit 7,4 bestimmt werden. Für die spätere Interpretation von MALDI-ToF-MS-Spektren bezüglich dieser Endgruppen wurden die Korrekturfaktoren in die Endgruppen-Untersuchung einbezogen. Mit dem gleichen Verfahren wurden die Korrekturfaktoren für die bivalenten und monovalenten Trimethylsilylethynyl (Eth)-Endgruppen bestimmt.

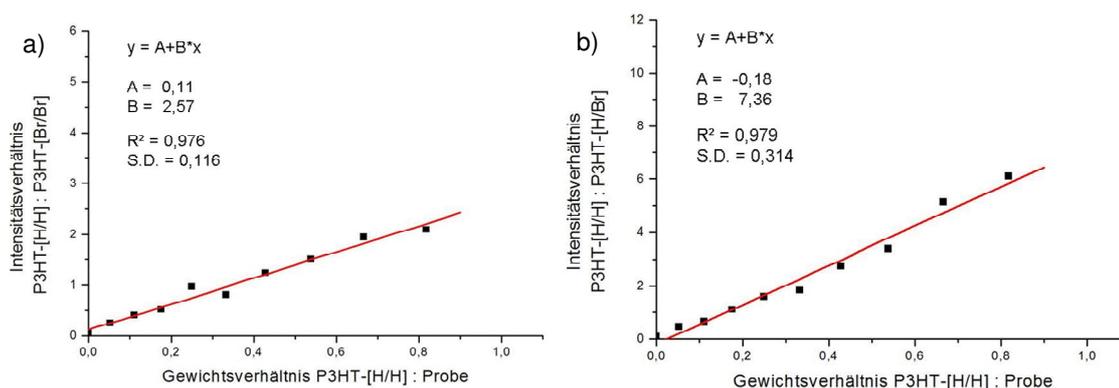


Abbildung 3.6. Ermittlung des Anstiegs B aus der Geradengleichung zwischen dem Intensitätsverhältnis und dem Gewichtverhältnis von reinem [H/H]-P3HT zur Probe für a) die Bestimmung des Korrekturfaktors für P3HT mit [Br/Br]-Endgruppe und für b) die Bestimmung des Korrekturfaktors für P3HT mit [Br/H]-Endgruppe.

Die Synthese von bivalentem [Eth/Eth]-P3HT beziehungsweise monovalentem [Eth/H]-P3HT ist in Kapitel 8.7.3 beschrieben. Die Mischungsverhältnisse mit reinem [H/H]-P3HT und die MALDI-ToF-Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Endgruppen sind im Anhang A (Tabelle A.2) aufgelistet. Aufgrund der starken Signalunterdrückung für das Polymer mit der [Eth/H]-Endgruppe konnten ab einem Mischungsverhältnis von 1:3 keine Intensitätsverhältnisse bestimmt werden. Die Verläufe der Signalintensitäten für die [Eth/Eth]- und die [Eth/H]-Endgruppe in Abhängigkeit des Gewichtsverhältnisses sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Aus dem Anstieg konnte für die [Eth/Eth]-Endgruppe ein Korrekturfaktor von 79,2 berechnet

werden und für die [Eth/H]-Endgruppe ein Faktor von 18,9. Für die spätere Interpretation von MALDI-ToF-MS-Spektren bezüglich dieser Endgruppen wurden die Korrekturfaktoren in die Berechnung der Polymerfraktionen einbezogen und die Ergebnisse als Signalintensitäts-Prozent (I.-%) angegeben.

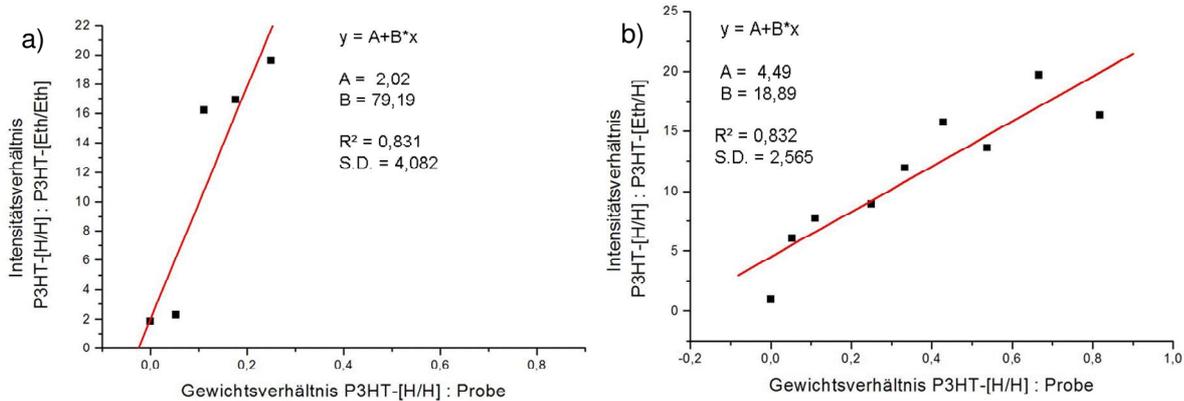
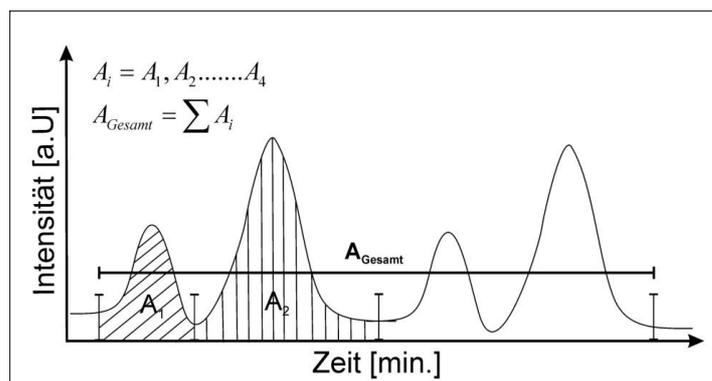


Abbildung 3.7. Ermittlung des Anstiegs B aus der Geradengleichung zwischen dem Intensitätsverhältnis und dem Gewichtverhältnis von reinem [H/H]-P3HT zur Probe für a) die Bestimmung des Korrekturfaktors für P3HT mit [Eth/Eth]-Endgruppe und für b) die Bestimmung des Korrekturfaktors für P3HT mit [Eth/H]-Endgruppe.

3.4.2 ESI-ToF-MS-Methode

Die Quantifizierung der LC-ESI-ToF-MS-Spektren gestaltete sich etwas einfacher, da hier ein direkter Zusammenhang zwischen der Peak-Intensität und dem prozentualen Anteil in dem Polymergemisch hergestellt werden konnte. Für die chromatographische Auftrennung wurden die von Langeveld-Voss *et al.*⁸⁵ entwickelten Messbedingungen angewendet, das heißt ein Lösungsmittelgradient von Acetonitril/THF im Verhältnis von 90:10 bis zu 20:80 innerhalb von 70 min. In Schema 3.6 ist die Flächenaufteilung A_i einer detektierten MS-Spur graphisch dargestellt.



Schema 3.6. Schematische Darstellung der Flächenaufteilung A_i einer detektierten MS-Spur.

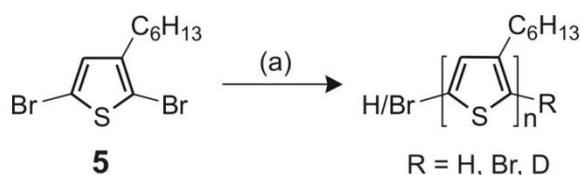
Die Flächenaufteilung A_i entspricht einer detektierten Polymerspezies mit einer spezifischen Endgruppen-Verteilung X und einer Wiederholungseinheit n . Die Summe aller Flächen A_i (A_{Gesamt}) wird für die Berechnung der prozentualen Flächenanteile mit 100 % gleichgesetzt. Der prozentuale Flächenanteil $P_n(X)$ eines Polymers mit Wiederholungseinheit und spezifischer Endgruppen-Verteilung wurde mit Gleichung 3 berechnet. Die Summe dieser Flächenanteile über alle Wiederholungseinheiten ergibt den gesamtprozentualen Flächenanteil $P_{\text{Gesamt}}(X)$ einer Polymerserie mit einer spezifischen Endgruppen-Verteilung an der MS-Spur. Wenn mehr als eine Spezies in einem Flächenanteil A_i der MS-Spur detektiert wurde, diente das Verhältnis der Gesamtintensitäten der einzelnen Spezies (Gleichung 2) zur Berechnung des Flächenanteils $P_n(X)$. Diese Quantifizierungsmethode mittels HPLC-ESI-ToF-MS wurde für die Analyse der Endgruppen-funktionalisierten P3HT-Polymere verwendet, wobei die Ergebnisse in Flächenprozent (A.-%) angegeben wurden.

$$\text{Gleichung 3: } P_n(X) = \frac{A_i(X)}{\sum A_i} \cdot 100\%$$

$$\text{Gleichung 4: } P_{\text{Gesamt}}(X) = \sum P_n(X)$$

3.5 Massenspektrometrische Untersuchung von Deuterium-terminiertem P3HT

Um Hinweise zu erhalten, in welcher Art die Terminierungsreagenzien Einfluss auf die Endgruppen-Bildung haben, wurden deuterierte Lösungsmittel wie Deuteriumchlorid (DCl) oder deuteriertes Methanol ($\text{MeOH-}d_4$) zur Terminierung genutzt. Das Schema 3.7 zeigt die Darstellung von Deuterium (D)-terminiertem P3HT, wofür 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5** mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid als aktivierendes Reagens umgesetzt wurde. Danach wurde Ni(dppp)Cl_2 zum Initiieren der Polymerisation dazugegeben. Die Grignard-Bildungszeit variierte hierbei zwischen 2 h bis 30 h bei RT (Tabelle 3.2).



Schema 3.7. Reaktionsschema zur Darstellung von Deuterium-terminiertem P3HT: (a) *tert*-Butylmagnesiumchlorid, Ni(dppp)Cl₂, THF, RT, verschiedene Abbruchreagenzien (Tabelle 3.2).

Die Konzentration des Nickel-Katalysators bestimmt die Molmassen der Polymere, da bei erhöhter Konzentration an Katalysator mehr Ketten gestartet werden und somit eine geringere Molmasse erhalten wird. In diesem Fall wurde die Konzentration an Ni(dppp)Cl₂ für ein Molekulargewicht von 2 000 g/mol berechnet. Anschließend wurden die Polymere in MeOH gefällt und durch Zentrifugieren von der Reaktionsmischung abgetrennt. Aufgrund der schlechten Ausbeute von zirka 30-50 % d. Th. wurde entweder die Bildungszeit des aktiven Grignard-Monomers auf bis zu 30 h erhöht oder LiCl hinzugesetzt, das den „Turbo-Grignard“ (RMgX·LiCl)¹⁷⁸ *in situ* bildet. Die verschiedenen Terminierungsexperimente und deren Endgruppen-Analysen mittels LC-gekoppelter ESI-ToF-MS sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2. Charakterisierung von P3HT-Polymeren, die mittels deuterierter oder nicht-deuterierter Terminierungsreagenzien synthetisiert wurden.

Nr.	Polymerisationsbedingungen				Polymerfraktionen [A.-%] ^b				
	RMgX-Bildung [h]	RMgX-Reagens [eq.]	Abbruchreagens	M_n^a [g/mol] (PDI)	[Br/Br]	[Br/H]	[Br/D]	[H/D]	[H/H]
1	30	1	H ₂ O	1 500 (1,31)		100			
2	30	1	HCl	1 100 (1,24)		100			
3 ^c	2	1	CH ₃ OH	4 900 (1,70)					100
4	20	0,96	DCl (in D ₂ O)	1 600 (1,26)	7	30	48	5	
5	20	0,96	DCl (in Diethylether)	1 500 (1,24)	23	36/41 ^d			
6 ^c	6	0,96	CD ₃ OD	1 900 (1,31)	1	99			

^a GPC-Messungen wurden mit THF als Eluent durchgeführt und mit PS-Standards kalibriert.

^b Die Endgruppen-Verteilung der Polymerfraktionen wurde mittels LC-ESI-ToF-MS bestimmt und in Flächenprozent [A.-%] angegeben.

^c Die Polymerisation wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 8.6 A. durchgeführt.

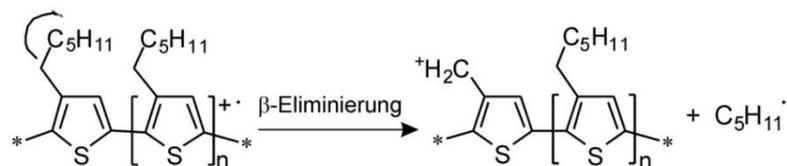
^d An der C₆-Seitenkette wurde eine β-Hydrid-Eliminierung von C₅H₁₁-Einheiten beobachtet.

^e Die Polymerisation wurde mit Zusatz von LiCl (1 mmol, 0,5 mol/l in THF) durchgeführt.

In den ersten Experimenten wurden die Reaktionsmischungen mit nicht-deutertem Wasser und Salzsäure terminiert. In beiden Fällen wurde mittels LC-ESI-ToF-MS in P3HT eine [Br/H]-Endgruppen-Verteilung zu 100 % ermittelt. Diese Endgruppen entsprechen nach Lohwasser *et al.*⁸³, trotz Nutzung von 1 eq. Grignard-Reagens bezüglich des Monomers, einer vollständigen Umsetzung des *tert*-Butylmagnesiumchlorids in die aktive Grignard-Spezies, die auf die lange Bildungszeit von 30 h zurückzuführen ist. Laut Theorie des Kettenwachstumsmechanismus der GRIM wird der Nickel-Katalysator an einer Seite der Polymerkette terminiert und somit ein monovalentes Br-P3HT gebildet.

Ein weiteres Terminierungsexperiment mit MeOH-*d*₄ zeigte die bevorzugte Bildung einer [Br/H]-Endgruppen-Verteilung mit 99 A.-%, allerdings ohne den Einbau von Deuterium. Lediglich 1 A.-% an [Br/Br]-Endgruppen wurde nachgewiesen, die laut Literatur⁸³ aufgrund von Ketten-Ketten-Kopplungen entstehen. Bei einem ähnlichen Experiment mit nicht-deutertem MeOH wurde ausschließlich [H/H]-P3HT gebildet (Nr. 3 in Tabelle 3.2). Die Entstehung von [H/H]-Endgruppen wurde erstmals von Miyakoshi *et al.*⁷⁷ als eine β -Hydrid-Eliminierung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid des P3HT-Ni-*t*-Bu-Komplexes zu einer P3HT-Ni-H-Spezies erklärt. Eine zweite Erklärung kann die Ringwanderung (RW) des Katalysators auf der Grundlage der Katalysator-Transfer-Polykondensation sein, die derzeit diskutiert wird⁸⁴. Die RW des Katalysators vor der oxidativen Addition in die terminale Polymer-Halogen-Bindung wurde dabei nach der Richtung unterschieden. Die *unidirectional* (uni) RW des Katalysators zu der am nächsten liegenden C-Br-Bindung wird vermutlich durch die Polarisierung des π -Systems begünstigt, die es durch die elektronenziehende Brom-Gruppe erfährt. Experimente zeigten, dass ein funktionalisierter Katalysator terminal als auch intern in das Polymer eingebaut werden kann. Dies bewies eine *random* (ran) RW. Durch die anschließende Terminierung mit Salzsäure oder MeOH wurden [H/H]-Endgruppen erzeugt. Der Verlust der Orientierung des Katalysators wurde auf die ran-RW zurückgeführt und steigt mit steigendem Polymerisationsgrad stetig an. Im Fall von P3HT mit 100 A.-% [H/H]-Endgruppe (Nr. 3 in Tabelle 3.2) beträgt das Molekulargewicht 4 900 g/mol (PDI = 1,70). Das entspricht zirka 30 Wiederholungseinheiten à 166 g/mol. Andere Erklärungsansätze zur Bildung von [H/H]-Endgruppen gibt es zurzeit nicht. Eine weitere Beobachtung war der Massenverlust von 71 g/mol, der exakt einem C₅H₁₁-Radikal entspricht. McLafferty *et al.*¹⁷⁹ beschrieben dieses Phänomen an einem aromatischen Radikalkation mit Alkylketten als β -Hydrid-Eliminierung. Erstmals wurde bei P3HT die β -Hydrid-Eliminierung an der C₆-Seitenkette bei der Analyse mittels MALDI-ToF-MS beobachtet¹¹² und als Resultat von

Fragmentierung erklärt. ESI gilt als eine sehr schonende Methode, aber auch hier können Fragmentierung nicht vollständig ausgeschlossen werden. In Schema 3.8 ist die β -Hydrid-Eliminierung des C_5H_{11} -Radikals dargestellt. Das entstandene Kation der β -Hydrid-Eliminierung wurde mittels Simulation des Isotopenmusters nachgewiesen.



Schema 3.8. Reaktionsschema der β -Hydrid-Eliminierung an der C_6 -Seitenkette von P3HT mit dem Verlust des C_5H_{11} -Radikals (71 g/mol).

Das Experiment wurde zweimal mit DCl wiederholt (Nr. 4 und 5 in Tabelle 3.1), um den Einbau des Deuteriums während der Terminierung zu verfolgen. Dafür wurden in beiden Fällen ein Unterschuss an *tert*-Butylmagnesiumchlorid (0,96 eq.) verwendet und die aktive Grignard-Bildungszeit auf 20 h reduziert. DCl wurde in zwei verschiedenen Lösungen (Diethylether- oder D_2O -Lösung) käuflich erworben, weshalb dieses Experiment mit je einer Lösung durchgeführt wurde. Die Untersuchungen mittels LC-ESI-ToF-MS zeigten bevorzugt eine monovalente [Br/H]-P3HT-Bildung. Bei der Terminierung mit DCl in D_2O wurden 48 A.-% Deuterium in die monovalente Spezies eingebaut, 30 A.-% jedoch enthielten das Isotop 1H . Im Gegensatz dazu wurde bei dem Experiment mit DCl in Diethylether kein Einbau des Deuteriums beobachtet. Eine Erklärung hierfür ist eine nicht ausreichend genutzte Terminierungszeit. In beiden Fällen reagierte das Terminierungsreagens 10 min mit der Polymerreaktionsmischung. Diethylether als Lösungsmittel für DCl reagierte inaktiv bei dieser Terminierung, wohingegen D_2O sowohl die Grignard-Spezies als auch den Nickel-Katalysator aktiv terminieren konnte. Da die Reaktionsmischung nicht vollständig terminiert wurde, wirkte das Fällungsmittel MeOH als Terminierungsreagens mit dem Resultat einer [Br/H]-Endgruppen-Verteilung.

Die Endgruppen-Analysen der verschiedenen Terminierungsexperimente zeigten, dass bevorzugt monovalentes Br-P3HT gebildet wurde. Die Aufklärung des Mechanismus zur Bildung dieser monovalenten Endgruppe sowie der [H/H]- und [Br/Br]-Endgruppe ist heute immer noch Ziel der Forschung und bislang ungeklärt. Neuere Ansätze zur reaktionsmechanistischen Klärung der Endgruppen-Bildung sind, wie in diesem Kapitel beschrieben, die Optimierung der Mengen an Grignard-Reagens (0,96 – 1 eq.) zur Bildung

der aktiven Grignard-Spezies oder die RW des Katalysators entlang der Polymerkette. Da stets die monovalente [Br/H]-P3HT-Spezies bevorzugt gebildet wurde, musste ein neuer Ansatz entwickelt werden, um ein bivalentes Br-P3HT oder Ethinyl-P3HT zu synthetisieren.

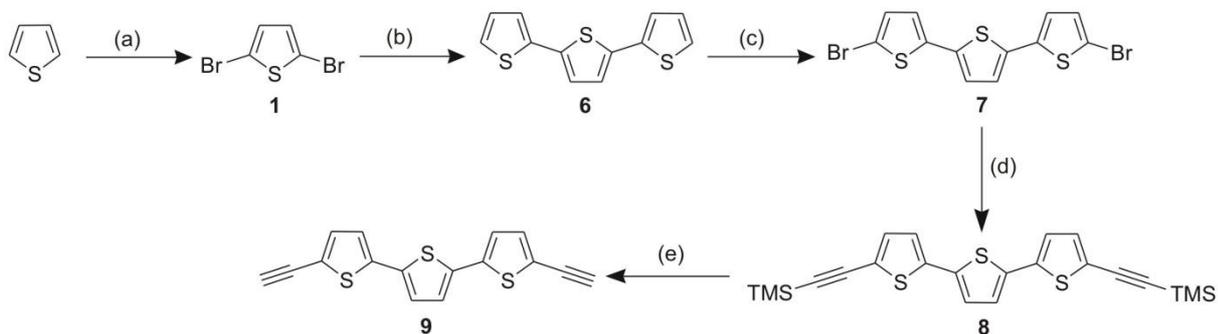
4 Supramolekulares telecheles P3HT

Ziel dieser Arbeit ist die Endgruppen-Funktionalisierung von P3HT mit Präkursor für die Click-Chemie, um Wasserstoffbrücken-tragende Bausteine an die Endgruppen zu knüpfen. Da die im vorigen Kapitel 3 diskutierten Methoden nicht zu den gewünschten Ergebnissen eines bivalenten [Br/Br]-P3HT beziehungsweise bivalenten [Eth*/Eth*]-P3HT führten, wird eine neue Synthesestrategie entwickelt. Anhand der Modellverbindung Terthiophen werden die Reaktionsbedingungen zur Endgruppen-Einführung mittels Sonogashira- und Click-Reaktion getestet. In Kapitel 4.1 werden die Synthese des Terthiophens und dessen Funktionalisierung mit der Thymin-Endgruppe und dem Hamilton-Rezeptor näher erläutert. Im darauffolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Terminierungsexperimente zur Einführung von Brom-Endgruppen vorgestellt und diskutiert. Anschließend wird in den Kapiteln 4.3 und 4.4 die Endgruppen-Funktionalisierung mittels Sonogashira- beziehungsweise Click-Reaktion beschrieben.

4.1 Supramolekulares Terthiophen als Modellverbindung

4.1.1 Darstellung von 5,5''-Diethinyl-2,2':5',2''-terthiophen

Das Terthiophen-Grundgerüst wurde im Sinn einer konvergenten Synthese aufgebaut. Dafür wurde mittels einer Nickel-katalysierten Kumada-Tamao-Corriu-Reaktion⁶⁰ 2,5-Dibromthiophen **1** mit Thiophylmagnesiumbromid gekuppelt, wie es in Schema 4.1 dargestellt ist.

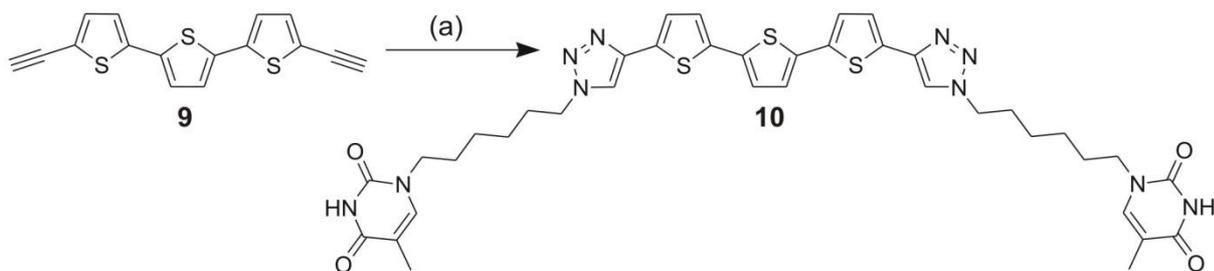


Schema 4.1. Synthese von 5,5''-Diethinyl-2,2':5',2''-terthiophen **9**: (a) 2 eq. NBS, Dimethylformamid (DMF), 20 h bei RT, 81 % d. Th.; (b) 2-Bromthiophen, Mg, Diethylether, Ni(dppp)Cl₂, 12 h unter Rückfluss, 40 % d. Th.; (c) 2 eq. NBS, DMF, 3 h bei RT, 82 % d. Th.; (d) Ethinyltrimethylsilan, Diisopropylamin, Cu(I)I, Pd(PPh₃)₂Cl₂, 15 bei 75 °C, 62 % d. Th.; (e) Methode A: MeOH, KOH, 20 h bei RT, 47 % d. Th.; Methode B: TBAF, THF, 10 h bei RT, 18 % d. Th.; Methode C: K₂CO₃, MeOH, 20 h bei RT, 92 % d. Th..

Das Grignard-Reagens Thienylmagnesiumbromid wurde durch die Reaktion von Magnesium und 2-Bromthiophen hergestellt und danach vorsichtig der Reaktionsmischung zugetropft. Terthiophen **6** wurde mittels Umkristallisation aus Hexan gereinigt und mit einer Ausbeute von 40 % d. Th. erhalten. Anschließend wurde es unter Lichtausschluss mit zwei eq. NBS in DMF bei RT bromiert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden gelbe Kristalle von 5,5'-Dibrom-2,2':5',2''-terthiophen **7** in einer Ausbeute von 82 % d. Th. erhalten. Die Einführung der Trimethylsilan (TMS)-geschützten Ethinyl-Endgruppe erfolgte mit Hilfe der Palladium-katalysierten Sonogashira-Reaktion in Gegenwart von Kupfer(I)iodid und Diisopropylamin (DIPA). α,ω -Bis(trimethylsilylethinyl)terthiophen **8** wurde aus einem Gemisch von Hexan und Dichlormethan umkristallisiert und als goldfarbene Kristalle mit einer Ausbeute von 62 % d. Th. erhalten. Die Abspaltung der TMS-Schutzgruppe wurde mit drei verschiedenen Methoden durchgeführt. Als Reagenzien wurden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat oder eine 1 mol/l Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)-Lösung verwendet. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie mit Hexan wurde das Produkt **9** mit weniger als 50 % d. Th. Ausbeute erhalten, da unter Licht und Sauerstoff-Atmosphäre ein brauner, unlöslicher Feststoff entstand. Die Reduktion der Ausbeute kann auf eine Dimerisierung der entschützten Ethinyl-Endgruppe zurückgeführt werden. Deshalb wurde später auf eine Reinigung mittels Säulenchromatographie verzichtet. Mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde die Abspaltung der TMS-Schutzgruppe nachgewiesen und für die weitere Umsetzung mittels Click-Chemie genutzt (Anhang B.3 und B.4).

4.1.2 Darstellung und Charakterisierung von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen

In Schema 4.2 ist die Click-Reaktion zur Einführung der Thymin-Endgruppe dargestellt. Dafür wurde das Reaktionsgemisch, bestehend aus 5,5''-Diethinyl-2,2':5',2''-terthiophen **9**, 1-(6-Azidohexyl)thymin **32**, trockenem Acetonitril, DIPA und Kupfer(I)iodid, mittels Gefrier-Tau-Zyklen von Sauerstoff befreit. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 50 °C wurde das Rohprodukt isoliert und mittels Säulenchromatographie aus Chloroform und MeOH in einem Verhältnis von 10:0.8 gereinigt.



Schema 4.2. Synthese von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10**: (a) 1-6(Azidohexyl)thymin **32**, Cu(I), DIPEA, trockenes Acetonitril, 16 h bei 50 °C, 89 % d. Th..

Das supramolekulare Terthiophen mit Thymin-Endgruppen **10** wurde in einer Ausbeute von 89 % d. Th. erhalten und mittels NMR-Spektroskopie, LC-ESI-ToF-MS und MALDI-ToF-MS charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 4.1 a) zeigt alle chemischen Verschiebungen, die dem Click-Produkt **10** eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Abwesenheit des Signals der Ethinyl-Protonen bei 3,34 ppm des Ausgangsstoffs und das Vorhandensein des Signals bei 8,5 ppm, das die CH-Gruppe des gebildeten Triazolrings kennzeichnet, beweisen die vollständige Umsetzung. Außerdem wurden alle Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums in Abbildung 4.1 b) vollständig dem Thymin-funktionalisierten Produkt **10** zugeordnet.

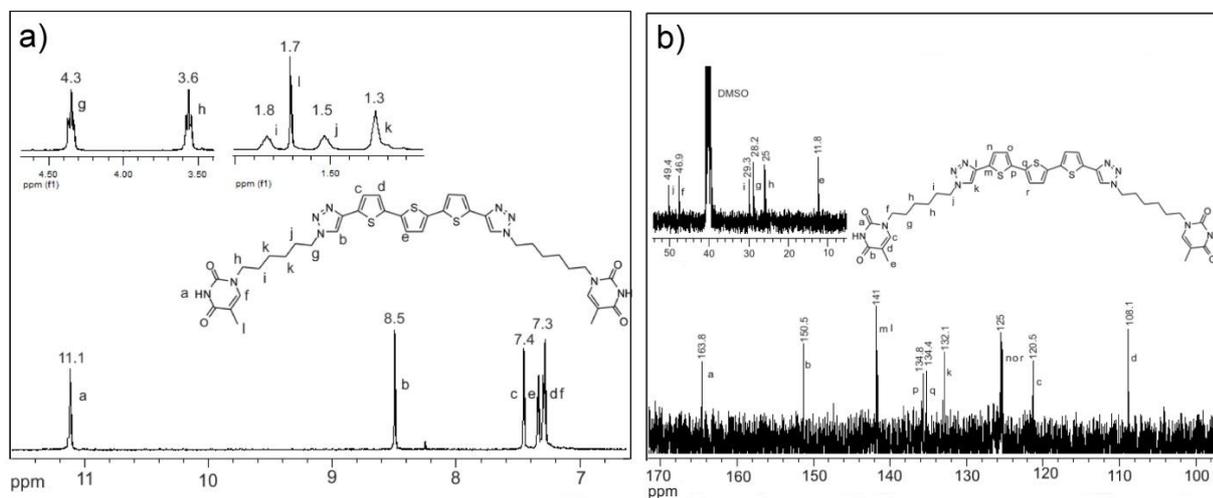


Abbildung 4.1. a) ^1H -NMR-Spektrum von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10** wurde in deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO- d_6) bei 27 °C gemessen. b) ^{13}C -NMR-Spektrum von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10** wurde in DMSO- d_6 bei 27 °C gemessen.

Für die weitere Charakterisierung wurde ein LC-gekoppeltes ESI-ToF-Massenspektrum aufgenommen. Dafür wurde das Click-Produkt **10** mittels eines Gradienten aus MeOH und Acetonitril von 25:75 bis 99:1 innerhalb von 30 min bei 3,5-4 min eluiert und anschließend mittels ESI-ToF-MS detektiert. In Abbildung 4.2 a) und Abbildung 4.2 b) sind das UV-Chromatogramm bei 200 nm und das ESI-ToF-MS-Spektrum dargestellt. Alle Massen-Peaks konnten mittels Simulation je einem Addukt zugeordnet werden und sind in Abbildung 4.2 c) bis Abbildung 4.2 g) dargestellt. Es wurde erkannt, dass einfache oder mehrfache Na-Addukte bevorzugt gebildet werden. Das Addukt mit nur einem Na-Ion ($[M+Na]^+$, $M_{\text{gem}} = 821,2435$ g/mol, $M_{\text{ber}} = 821,2445$ g/mol) zeigt hierbei die höchste und stärkste Intensität.

Zusätzlich wurde ein MALDI-ToF-MS-Spektrum aufgenommen. Für diese Messung wurde keine Matrix-Substanz verwendet, da das Grundgerüst Terthiophen bereits im Wellenlängenbereich des Lasers absorbiert. Terthiophen **6** wurde als Matrix-Substanz bei der Analyse von P3HT verwendet. Das Gesamtspektrum der MALDI-ToF-MS-Messung ist in Abbildung 4.2 b) dargestellt. Wie bereits bei der Messung mittels ESI-ToF-MS wurden bevorzugt Addukte mit Na-Ionen gebildet, wobei das Molekülion $[M+Na]^+$ die höchste Intensität zeigt. Die Bildung eines Radikalkations $[M]^{\bullet+}$ ($M_{\text{gem}} = 798,25$ g/mol, $M_{\text{ber}} = 798,25$ g/mol) wird durch die starke Absorption des N_2 -Lasers (337 nm) hervorgerufen.

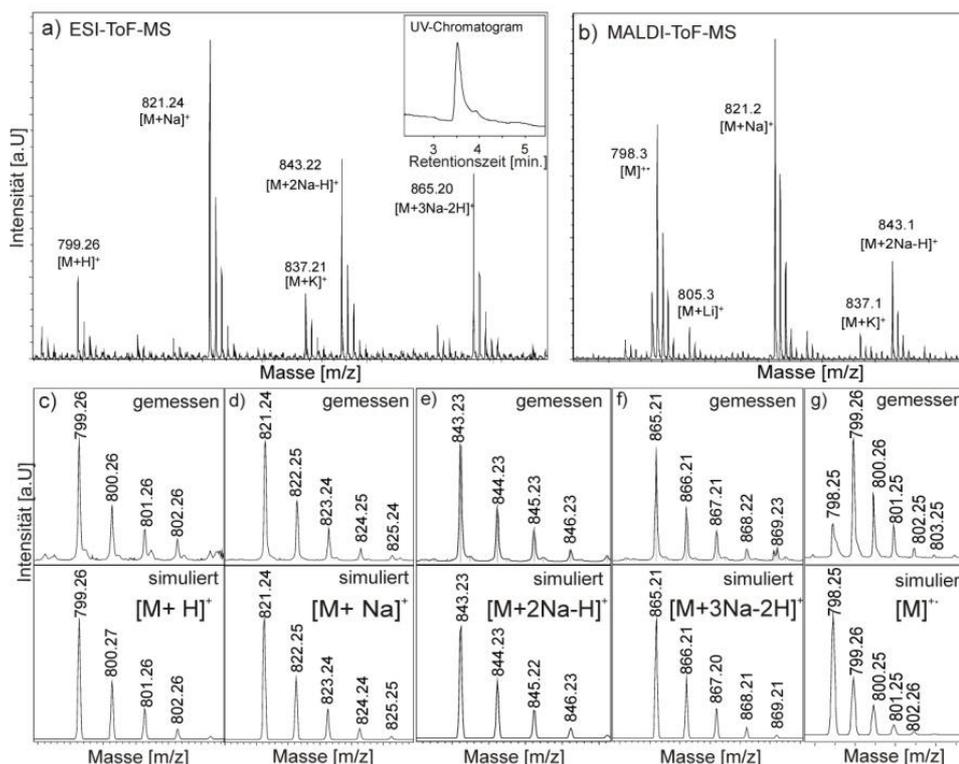


Abbildung 4.2. a) ESI-ToF-MS-Spektrum von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10** mit dazugehörigem UV-Chromatogramm bei 200 nm, b) MALDI-ToF-MS-Spektrum von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10**, ESI-ToF-MS c) Isotopenmuster von Produkt **10** als $[M+H]^+$ mit $M = C_{38}H_{42}N_{10}O_4S_3$ ($M_{\text{ber}} = 799,26$ g/mol), d) Isotopenmuster von Produkt **10** als $[M+Na]^+$ mit $M = C_{38}H_{42}N_{10}O_4S_3$ ($M_{\text{ber}} = 821,24$ g/mol), e) Isotopenmuster von Produkt **10** als $[M+2Na-H]^+$ mit $M = C_{38}H_{42}N_{10}O_4S_3$ ($M_{\text{ber}} = 843,23$ g/mol), f) Isotopenmuster von Produkt **10** als $[M+3Na-2H]^+$ mit $M = C_{38}H_{42}N_{10}O_4S_3$ ($M_{\text{ber}} = 865,21$ g/mol), MALDI-ToF-MS g) Isotopenmuster von **10** als $[M]^+$ mit $M = C_{38}H_{42}N_{10}O_4S_3$ ($M_{\text{ber}} = 798,25$ g/mol).

Neben der Strukturaufklärung wurde auch das thermische Verhalten des Thymin-funktionalisierten Terthiophens **10** mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse der thermischen Untersuchung von Terthiophen **6**, α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)terthiophen **8** und 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die drei TGA-Kurven hier in einem Diagramm dargestellt, die TGA-Kurven der Einzelsubstanzen befinden sich im Anhang C. Im direkten Vergleich zeigen die drei TGA-Messkurven unterschiedliche Massenverlustverläufe mit teilweise mehrstufigen Prozessen. Das unsubstituierte Terthiophen **6** zeigt mit 93 Ma.-% den größten Verlust in einem Temperaturbereich von 151 °C bis 283 °C. Dagegen zeigen die TGA-Messkurven von

α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)terthiophen **8** und 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10** einen flacheren Kurvenverlauf mit mehrstufigen Prozessen. Im Fall von α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)-terthiophen **8** ist ein Massenverlust von 29 Ma.-% in einem Temperaturbereich von 262 °C bis 380 °C zu beobachten, der in der Summe der Abspaltung von sechs Methyl-Gruppen und zwei Ethynyl-Gruppen entspricht, wobei das Silizium der TMS-Gruppe nicht flüchtig ist und teilweise mit dem Tiegelmaterial Silikate bildet. In der zweiten Stufe der Massenverlustkurve werden 21 Ma.-% in einem Temperaturbereich von 380 °C bis 590 °C abgebaut, die auf den Verlust eines Thiophenrings schließen lassen. Mit der Funktionalisierung der Thymin-Gruppe an das Terthiophen **6** weist die TGA-Messkurve einen gesamten Massenverlust von insgesamt nur 18,4 Ma.-% von 0 °C bis 550 °C auf. Die ersten zwei Stufen dieser TGA-Messkurve zeigen einen geringen Massenverlust von 1,3 Ma.-% und 0,7 Ma.-% in einem Temperaturbereich von 0°C bis 245 °C, die auf Lösungsmittelrückstände schließen lassen. In dem höheren Temperaturbereich von 245 °C bis 550 °C wird ein Massenverlust von 16,4 Ma.-% beobachtet, der dem Abspalten einer Thymin-Gruppe ohne Alkylkette entspricht. Die TGA-Untersuchungen von Terthiophen **6** und dessen Derivaten **8** und **10** zeigen, dass durch die Funktionalisierung mit der Trimethylsilylethynyl- oder der Thymin-Gruppe die thermische Stabilität der Verbindungen ansteigt, weswegen flache Kurvenverläufe zu beobachten sind.

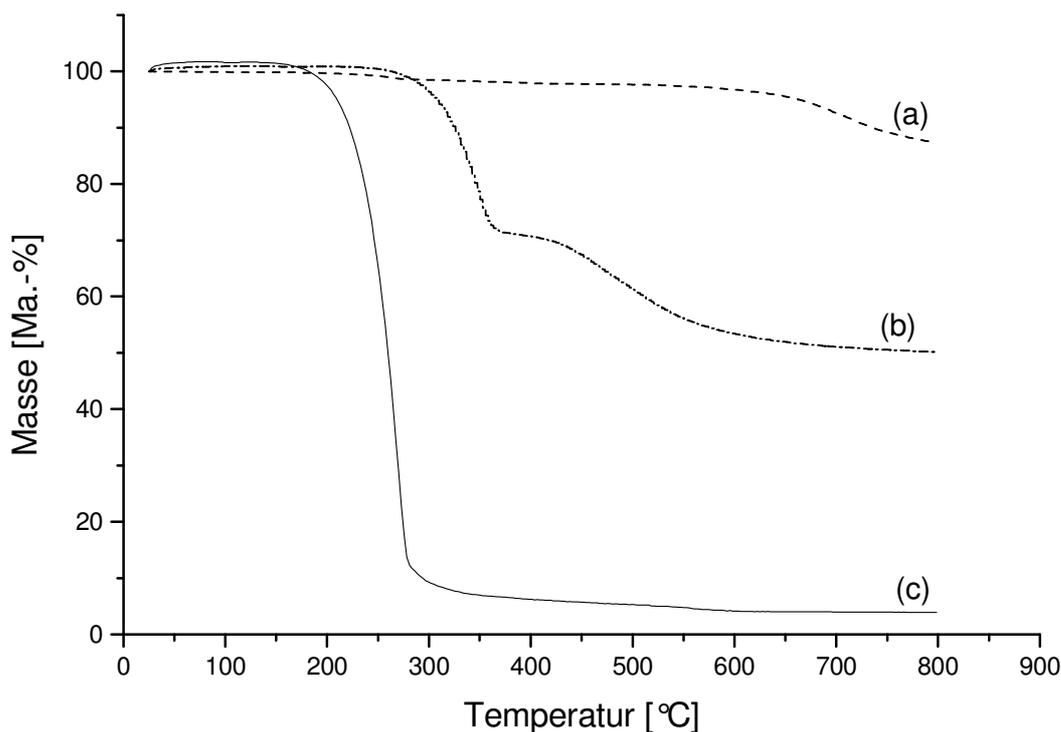
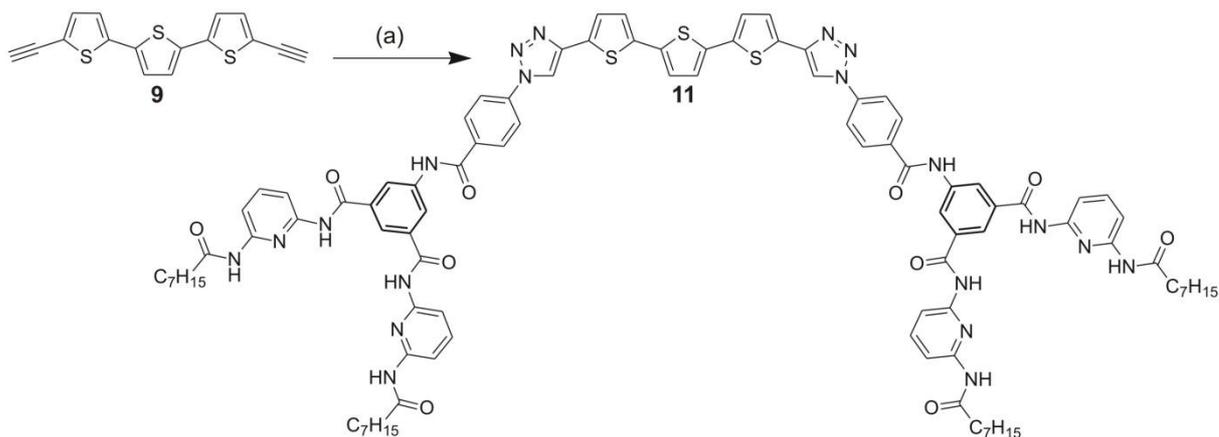


Abbildung 4.3. TGA (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min) von (a) 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10**, (b) 5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen **8** und (c) Terthiophen **6**.

4.1.3 Darstellung und Charakterisierung von Terthiophen mit Hamilton-Rezeptor

Für die Darstellung von Terthiophen mit dem Hamilton-Rezeptor wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie für die Darstellung des Thymin-funktionalisierten Terthiophens **10** getestet, die zunächst zu keiner Umsetzung führten. Erst mittels Mikrowelleneinstrahlung konnte eine Umsetzung des 5,5''-Diethynyl-2,2':5',2''-terthiophens **9** mit der entsprechenden Azid-Verbindung des Hamilton-Rezeptors **30** erreicht werden, wie es in Schema 4.3 dargestellt ist. Das Reaktionsgemisch wurde hierfür in THF gelöst und unter Zugabe von Diisopropylethylamin (DIPEA), Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid und 0,1 ml eines Isopropanol-Wasser-Gemisches im Verhältnis 1:1 bei 100 W und 90 °C für 20 min gerührt. Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie aus Chloroform und MeOH in einem Verhältnis von 10:0,3 wurde das Produkt **11** in einer Ausbeute von 24 % d. Th. rein dargestellt.



Schema 4.3. Synthese von Terthiophen mit Hamilton-Rezeptor-Endgruppen **11**: (a) 5-(4-Azidobenzoylamino)-N,N'-(6-octanoylaminopyridin-2yl)isophtalsäureamid **30**, Cu(I)(PPh₃)₃Br, DIPEA, THF, Isopropanol-Wasser-Gemisch (1:1), 20 min bei 100 W Mikrowellenleistung und 90 °C, 24 % d. Th..

Die Charakterisierung und Prüfung der Reinheit des supramolekularen Terthiophens mit Hamilton-Rezeptor **11** erfolgte mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie. In Abbildung 4.4 ist das ¹H-NMR-Spektrum abgebildet, in dem alle enthaltenen chemischen Verschiebungen dem Produkt **11** eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Abwesenheit des Signals der Ethinyl-Protonen bei 3,34 ppm und das Vorhandensein des Signals bei 8,19 ppm, das der CH-Gruppe des gebildeten Triazolrings entspricht, beweisen die vollständige Umsetzung. Eine weitere Charakterisierung mittels ESI-ToF-MS oder MALDI-ToF-MS war nicht möglich, da das Molekül nicht ionisierbar ist.

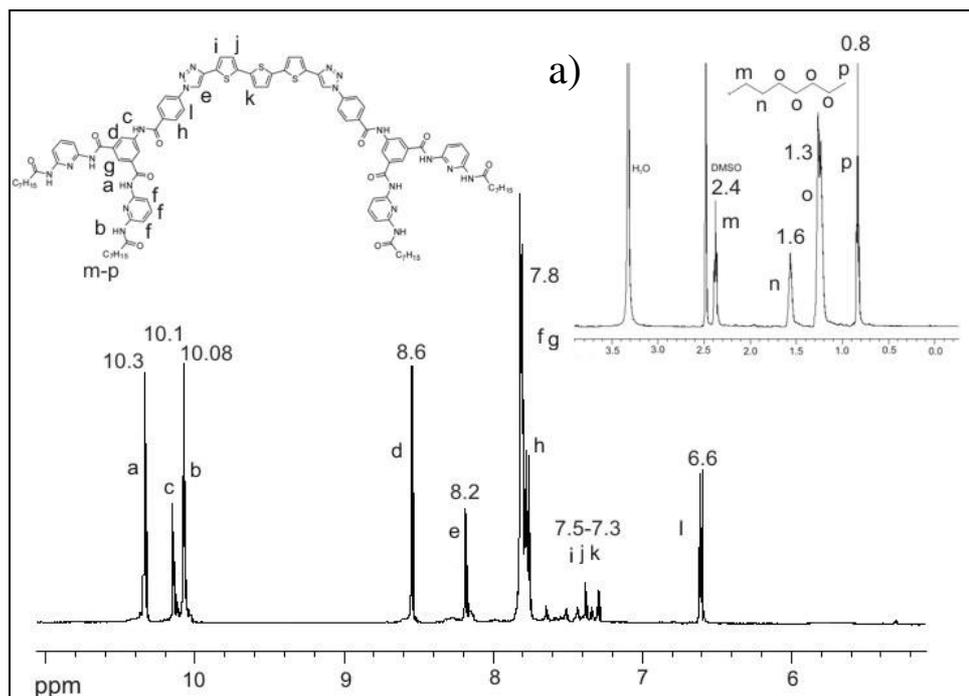
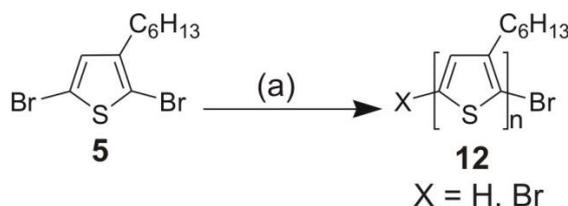


Abbildung 4.4. ^1H -NMR-Spektrum von Terthiophen mit Hamilton-Rezeptor-Endgruppen **11** wurde in $\text{DMSO-}d_6$ bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. In a) sind die chemischen Verschiebungen des Hochfelds dargestellt.

4.2 Darstellung von α,ω -Dibrom-P3HT

Die Brom-Gruppe bildet sowohl für nieder- als auch für hochmolekulare Verbindungen eine wichtige Funktion und kann durch Modifikation in einen breiten Bereich von Funktionalitäten umgewandelt werden. Nach dem derzeitigen Erkenntnisstand können sich bivalente $[\text{Br}/\text{Br}]$ -Endgruppen bei der GRIM- und KCTP-Polymerisation durch Disproportionierungsreaktionen und durch unvollständige Insertion des Nickel-Katalysators bilden. Da diese Endgruppen durch unkontrollierte Prozesse während der Polymerisation entstehen, können sie nicht kontrolliert in das P3HT eingeführt werden. Durch mehrstufige Postpolymerisationsreaktionen^{34,180} können Brom-Endgruppen in das P3HT eingeführt werden, sind aber für die Synthese von komplexen Polymerstrukturen nicht praktikabel und effizient. In dieser Arbeit wird die Darstellung eines bivalenten Brom-P3HT durch die Terminierung der Polymerisation mit einer bromhaltigen THF-Lösung erreicht (Schema 4.4).



Schema 4.4. Polymerisation von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen mit Brom-Endgruppen **5**: (a) *tert*-Butylmagnesium, trockenes THF, Ni(dppp)Cl₂, Br₂/THF-Lösung, RT.

Die Einführung der Brom-Endgruppen in P3HT wurde mittels ESI-ToF-MS untersucht. Für die ersten Terminierungsexperimente zur Einstellung der Brom-Terminierungskonzentration wurde zur Untersuchung der Endgruppen-Verteilung die Methode der direkten Injektion mittels Spritzenpumpe gewählt. Diese Methode ermöglicht eine schnelle und direkte Analyse von Brom-terminiertem P3HT, wobei eine gelöste Probe direkt in das Massenspektrometer injiziert wurde und keine vorhergehende Trennung mittels HPLC erfolgte. Die Endgruppen-Analyse erfolgte ausschließlich qualitativ, da nur eine Quantifizierung mittels HPLC-gekoppelter MS möglich ist. Für eine optimale Einführung der Brom-Endgruppen in das Polymer wurde die Polymerisation mit unterschiedlichen Äquivalenten an Brom zum Abbruch gebracht. Die Ergebnisse dieser Terminierungsexperimente sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1. Darstellung von Brom-terminierten P3HT-Polymeren und Charakterisierung der Endgruppen-Verteilung mittels ESI-ToF-MS ($M_{\text{ber}} = 2\,000$ g/mol).

Nr.	Br ₂ /THF-Lösung			Endgruppen-Verteilung ^c	
	GPC M_n^a [g/mol] (PDI)	Konzentration [mol/l]	Äquivalente ^b [Mol-%]	qualitative Analyse	
1	2 030 (1,15)	2	47	Hauptserie Nebenserie	Br/Cl und Br/Br 4Br ^d
2	1 990 (1,16)	0,25	14,7	Hauptserie Nebenserie	H/Br und Br/Br 4Br ^d
3	2 020 (1,20)	1	4,7	Hauptserie	Br/Br und Br/H
4	1 780 (1,19)	1	0,6	Hauptserie	H/H und H/Br

^a Die GPC-Messungen wurden mit THF als Eluent durchgeführt und mit PS-Standards kalibriert.

^b Die Äquivalente an Brom wurden bezogen auf die Initiator-Stoffmenge berechnet.

^c Die qualitative Endgruppen-Analyse wurde mittels ESI-ToF-MS über direkte Injektion durchgeführt.

^d Die qualitative Analyse ergab Mehrfachbromierungen in P3HT mit bis zu 4 Brom-Atomen.

Das Molekulargewicht wurde auf 2 000 g/mol berechnet, um eine optimale Ionisation und Detektion mittels ESI-ToF-MS zur Analyse der Endgruppen zu erzielen. Die verwendeten Terminierungslösungen wurden in unterschiedlichen Konzentrationen (0,25 mol/l, 1 mol/l oder 2 mol/l) frisch aus Brom und trockenem THF hergestellt. Dabei wurde ein Überschuss an Brom zum Abbruch der Polymerisation verwendet. Die ESI-ToF-MS-Messungen über direkte Injektion zeigten für die Terminierungsexperimente mit 47 eq. und 14,7 eq. zwei Hauptserien von P3HT mit [Br/Br]-, [H/Br]- und [Br/Cl]-Endgruppen. Daneben wurden Mehrfach-Bromierungen mit bis zu vier Br-Atomen am Polymerrückgrat als Nebenserie von P3HT detektiert. Abbildung 4.5 a) zeigt das Gesamtmassenspektrum für die Terminierung mit 47 eq. Brom (Nr. 1 in Tabelle 4.1). Es wurden fünf verschiedene Serien von Endgruppenfunktionalisiertem P3HT als Kationen identifiziert (Abbildung 4.5 b) bis Abbildung 4.5 f)). Die zwei Hauptserien [Br/Br]- und [Br/Cl]-P3HT zeigen charakteristische Isotopenmuster, die auf den Einfluss von Brom-Atomen zurückzuführen sind. P3HT mit [Br/Br]-Endgruppen wurde als $[M+Li]^+$ -Addukt nachgewiesen. Dagegen ionisierte [Br/Cl]-P3HT als $[M+Na+K-H]^+$ -Addukt. Der Einbau des Chlor-Atoms in P3HT kann derzeit nicht erklärt werden. Als Nebenserien wurden mehrfach bromierte P3HT-Serien, die ebenfalls Chlor-Atome im Polymerrückgrat tragen, als Li^+ - oder $Na+K-H^+$ -Addukte identifiziert.

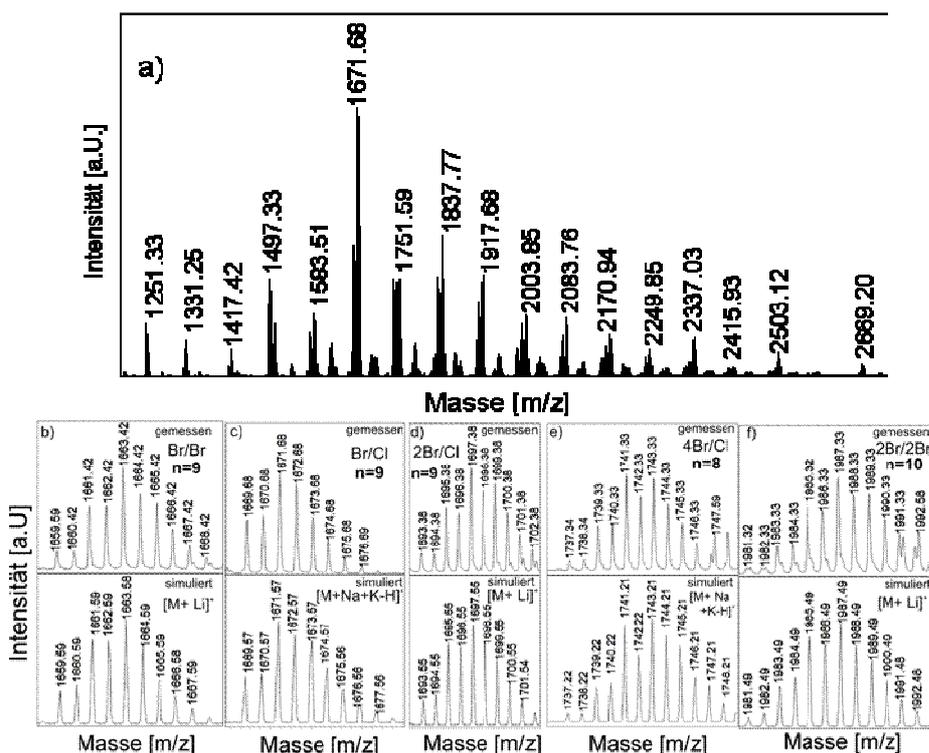


Abbildung 4.5. a) ESI-ToF-MS-Gesamtspektrum des Brom-terminierten P3HT (Nr. 1 in Tabelle 4.1), das mittels direkter Injektion aufgenommen wurde, b) Isotopenmuster von P3HT₉[Br/Br] als [M+Li]⁺-Addukt mit M = C₉₀H₁₂₆S₉Br₂ ($M_{\text{ber}} = 1\,652,57$ g/mol), c) Isotopenmuster von P3HT₉[Br/Cl] als [M+Na+K-H]⁺-Addukt mit M = C₉₀H₁₂₆S₉ClBr ($M_{\text{ber}} = 1\,608,62$ g/mol), d) Isotopenmuster von P3HT₉[2Br/Cl] als [M+Li]⁺-Addukt mit M = C₉₀H₁₂₅S₉ClBr₂ ($M_{\text{ber}} = 1\,686,53$ g/mol), e) Isotopenmuster von P3HT₈[4Br/Cl] als [M+Na+K-H]⁺-Addukt mit M = C₈₀H₁₀₉S₈ClBr₄ ($M_{\text{ber}} = 1\,676,27$ g/mol), f) Isotopenmuster von P3HT₁₀[2Br/2Br] als [M+Li]⁺-Addukt mit M = C₁₀₀H₁₃₈S₁₀Br₄ ($M_{\text{ber}} = 1\,974,47$ g/mol).

Aufgrund der unerwünschten Mehrfachbromierungen wurde die Menge an Brom-Äquivalenten auf 4,7 und 0,6 (Nr. 3 und 4 in Tabelle 4.1) reduziert. Im Fall von 0,6 eq. führt diese Methode zu einer Mischung aus [H/H]-P3HT und monovalentem [Br/H]-P3HT. Die zwei Hauptserien von Endgruppen-funktionalisiertem P3HT wurden als [M]⁺-Addukt detektiert und die spezifischen Endgruppen durch Simulation der Isotopenmuster bestätigt. Mit 4,7 eq. Brom wurde ein nahezu vollständiges bivalentes [Br/Br]-P3HT **12** dargestellt.

Nach der optimalen Einführung der Brom-Endgruppe wurde das terminierte α,ω -Dibrom-P3HT **12** mit der entwickelten Quantifizierungsmethode über LC-gekoppelte ESI-ToF-MS charakterisiert. Die in der Literatur bekannte chromatographische Trennung der verschiedenen P3HT-Spezies erfolgte über einen Gradienten von Acetonitril und THF im

Verhältnis von 90:10 bis 20:80 innerhalb von 70 min⁸⁵. Die Detektion erfolgte bei 400 nm, wobei sich die verschiedenen Polymerspezies nach ihrer Wiederholungseinheit und ihrer funktionellen Endgruppe trennen, das heißt für diesen Fall in [Br/Br]- oder [Br/H]-Endgruppen. Aufgrund der zunehmenden Kettenlänge nimmt der Einfluss dieser Endgruppe auf die Polarität des Polymers ab und führt zu einer schlechten Auftrennung des P3HTs. Das dargestellte HPLC-Chromatogramm in Abbildung 4.6 a) zeigt gut separierte Peaks bei einer Retentionszeit von 30-40 min für die Wiederholungseinheiten $n = 5-10$. Danach tritt mit steigender Kettenlänge eine Vermischung der Polymerfraktionen ein. Nach der HPLC-Auftrennung der Polymermischung in Fraktionen wurden diese mittels ESI ionisiert. Dabei wurde die Ionisation durch eine zusätzliche Zufuhr von MeOH mittels Spritzenpumpe unterstützt. Jede einzeln aufgetrennte Polymerspezies konnte detektiert und mittels Simulation des Isotopenmusters charakterisiert werden. Als Beispiele für die monovalente und bivalente [Br/Br]-P3HT-Serie sind in Abbildung 4.6 b) und Abbildung 4.6 c) die Isotopenmuster und deren Simulationen bestimmter Wiederholungseinheiten dargestellt.

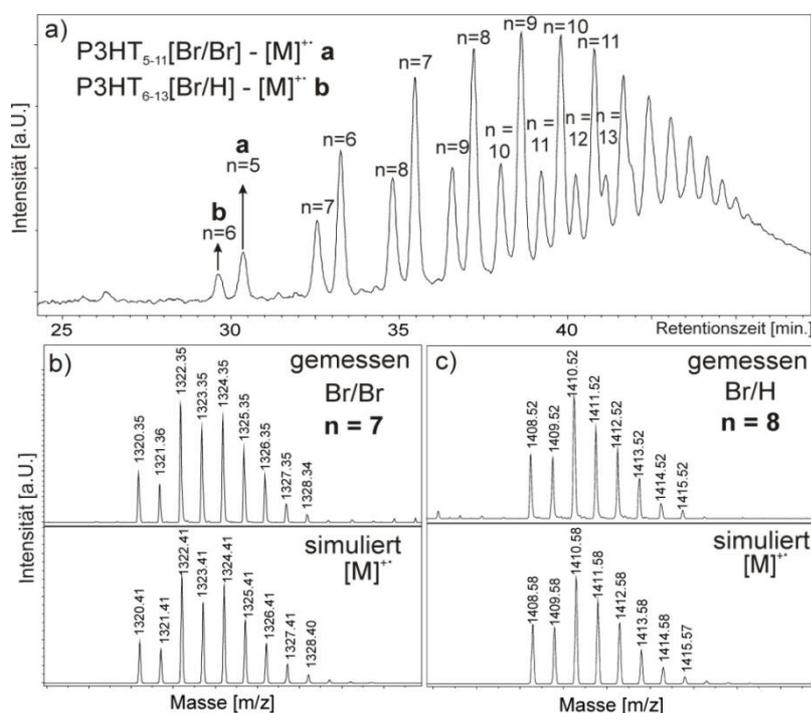


Abbildung 4.6. a) HPLC-Chromatogramm von monvalentem und bivalentem [Br/Br]-P3HT **12** (Nr. 3 in Tabelle 4.1), aufgenommen bei 400 nm. Nachweis von [Br/Br]-P3HT **12** mittels Simulation b) des Isotopenmusters von P3HT₇[Br/Br] als [M]⁺⁺-Addukt mit $M = C_{70}H_{98}S_7Br_2$ ($M_{\text{ber}} = 1\,320,408$ g/mol) und c) des Isotopenmusters von P3HT₈[Br/H] als [M]⁺⁺-Addukt mit $M = C_{80}H_{113}S_8Br$ ($M_{\text{ber}} = 1\,408,579$ g/mol).

Charakteristisch ist hier erneut der Einfluss der Brom-Endgruppe auf das Isotopenmuster, wie er bereits bei den Terminierungsexperimenten zu beobachten war. Eine Quantifizierung nach

der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Methode ergab für diese Polymersmischung 80 A.-% bivalentes [Br/Br]-P3HT und 20 A.-% monovalentes [Br/H]-P3HT. Mehrere Wiederholungen dieser Terminierungsbedingungen führten zu einer gleichen Endgruppen-Verteilung. Zur Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der ESI-ToF-MS-Messungen wurden zusätzlich MALDI-ToF-MS-Messungen durchgeführt. Abbildung 4.7 a) zeigt das Gesamtspektrum der MALDI-ToF-MS-Messung mit fünf markanten Serien, die dem P3HT mit [Br/Br]-, [Br/H]- und [H/H]-Endgruppen als Radikalkation oder NH_4^+ -Addukt zugeordnet werden können.

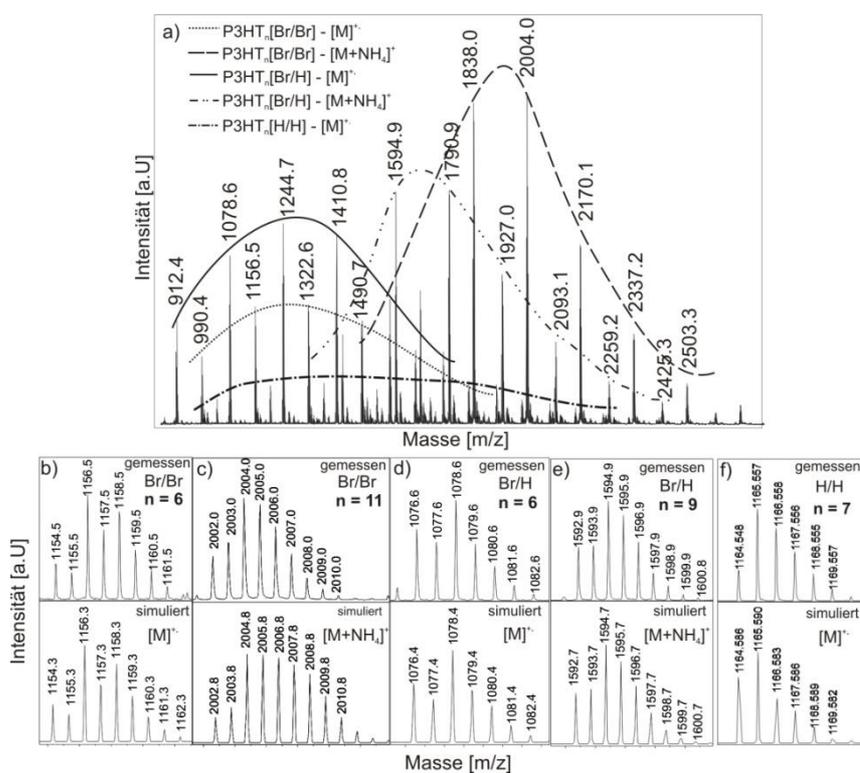


Abbildung 4.7. a) Das MALDI-ToF-MS-Gesamtspektrum von P3HT 12 mit [Br/Br]- und [Br/H]-Endgruppen-Verteilung zeigt fünf Serien mit b) dem Isotopenmuster von P3HT₆[Br/Br] als [M]⁺-Addukt mit $M = \text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{S}_6\text{Br}_2$ ($M_{\text{ber}} = 1\,154,3$ g/mol), c) dem Isotopenmuster von P3HT₁₁[Br/Br] als [M+NH₄]⁺-Addukt mit $M = \text{C}_{110}\text{H}_{154}\text{S}_{11}\text{Br}_2$ ($M_{\text{ber}} = 1\,984,7$ g/mol), d) dem Isotopenmuster von P3HT₆[Br/H] als [M]⁺-Addukt mit $M = \text{C}_{60}\text{H}_{85}\text{S}_6\text{Br}$ ($M_{\text{ber}} = 1\,076,4$ g/mol), e) dem Isotopenmuster von P3HT₉[Br/H] als [M+NH₄]⁺-Addukt mit $M = \text{C}_{110}\text{H}_{127}\text{S}_9\text{Br}$ ($M_{\text{ber}} = 1\,574,7$ g/mol) und f) dem Isotopenmuster von P3HT₇[H/H] als [M]⁺-Addukt mit $M = \text{C}_{70}\text{H}_{100}\text{S}_7$ ($M_{\text{ber}} = 1\,164,6$ g/mol).

Die [H/H]-P3HT-Serie wurde mittels ESI-ToF-MS nur in geringen Mengen detektiert. Die Polymerfraktion betrug nach der Berechnung unter 1 A.-%. Da eine direkte Quantifizierung mit MALDI-ToF-MS nicht möglich ist, müssen die Gesamtintensitäten der P3HT-Spezies mit Korrekturfaktoren multipliziert werden (Kapitel 3.4.1). Die Gesamtintensitäten der jeweiligen

P3HT-Spezies wurden mit gleicher Endgruppen-Verteilung aufsummiert. Die Summe der Gesamtintensitäten wurde auf 100 % gesetzt und daraus die jeweiligen I.-% berechnet. In Tabelle 4.2 sind die korrigierten MALDI-ToF-MS-Ergebnisse zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4.2. Quantifizierung der Endgruppen-Verteilung mittels MALDI-ToF-MS nach der Einführung von Brom-Endgruppen.

Endgruppen	MALDI-ToF-MS Endgruppen-Verteilung in [I.-%]		
	ohne Korrektur	Korrekturfaktor	mit Korrektur
[H/H]	4	- ^a	0,8 ^b
[H/Br]	53	7,4	77,0
[Br/Br]	43	2,6	22,2

^a Es wurde kein Korrekturfaktor bestimmt.

^b Die I.-% für [H/H]-Endgruppe wurden von 100 % nach der Subtraktion von 77 % [H/Br] und 22,2 % [Br/Br] ermittelt.

Die MALDI-ToF-MS-Messung zeigt eine signifikant unterschiedliche Endgruppen-Verteilung gegenüber der ESI-ToF-MS-Messung (20 A.-% [H/Br], 80 A.-% [Br/Br]). Dies lässt schlussfolgern, dass P3HT mit [H/Br]- oder [H/H]-Endgruppen im Ionisation-Desorptions-Verhalten durch die MALDI-Methode überschätzt wird. Der Vergleich zeigt, dass die MALDI-Methode stark von geringen Änderungen wie dem Austausch eines Brom-Atoms im Polymer abhängig ist und zu einem veränderten Ionisation-Desorptions-Verhalten führt, wohingegen sich HPLC-ESI-ToF-MS als eine robuste und zuverlässige Methode zur Quantifizierung von P3HT erweist.

Neben den massenspektrometrischen Analysen wurde auch die NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Endgruppen-Verteilung herangezogen. In Abbildung 4.8 ist das ¹H-NMR-Spektrum von bivalentem Br-P3HT **12** dargestellt. Im Allgemeinen sind NMR-Spektren von hochmolekularen Proben bei 500 MHz oft schlecht aufgelöst, weshalb nur breite Signale quantitativ ausgewertet werden. Die Untersuchung des bivalenten Br-P3HT **12** zeigt ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6,97 ppm, welches dem aromatischen Proton des Thiophenrings zugeschrieben werden kann. Im Hochfeld-Bereich werden die chemischen Verschiebungen bei 2,76 ppm und 1,62 ppm als die ersten zwei Methylen-Gruppen der Hexyl-Seitenkette identifiziert. Aufgrund des geringen Molekulargewichts von zirka 2 000 g/mol für Polymere unterscheidet sich die Kopplung der

aromatischen Protonen am Kettenende von den Protonen in der Polymerkette. Bei einer chemischen Verschiebung von 6,84 ppm ist die Kopplung der aromatischen Protonen, die mit a' und a'' gekennzeichnet sind, zu beobachten. Die dazugehörigen Methylen-Gruppen der Hexyl-Seitenkette, gekennzeichnet mit b' und b'', die dem aromatischen Ring am nächsten liegen, zeigen eine chemische Verschiebung von 2,58 ppm. Die restlichen drei Methylen-Gruppen haben eine chemische Verschiebung von 1,34 ppm. Die endständige Methyl-Gruppe zeigt ein breites Signal bei 0,91 ppm. Aufgrund der schlechten Auflösung der NMR-Spektren ist eine Untersuchung der Multiplizitäten nicht möglich, womit eine Quantifizierung der Endgruppenverteilung nicht zugänglich ist. Bei einer Endgruppen-Verteilung von [Br/H] im P3HT würde theoretisch das endständige Proton des aromatischen Rings eine J^4 -Kopplung mit den nächstliegenden Methylen-Protonen oder dem zweiten aromatischen Proton eingehen.

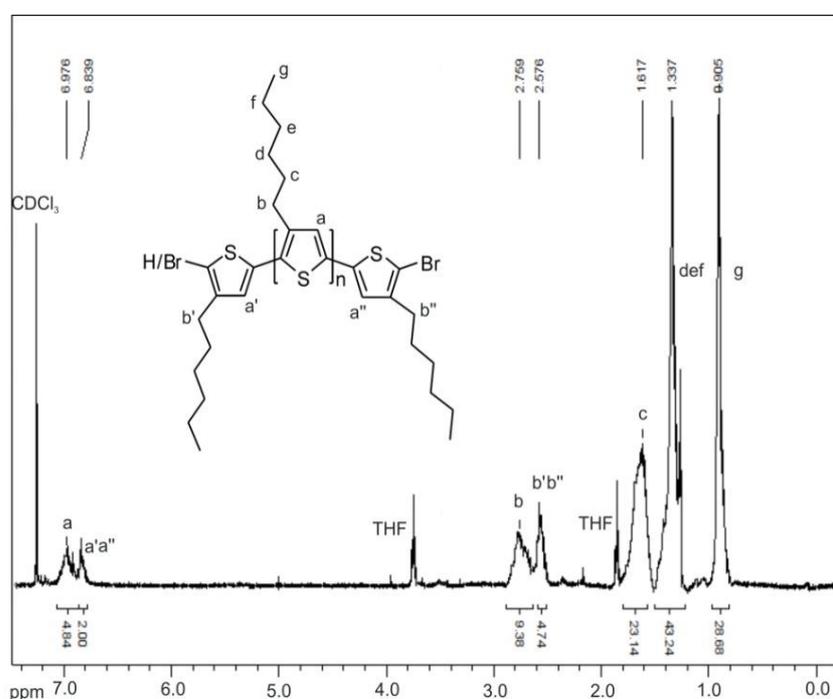


Abbildung 4.8. ¹H-NMR-Spektrum von [Br/Br]-P3HT **12** (Endgruppen-Verteilung: [Br/Br] = 80 A.-%, [Br/H] = 20 A.-%) wurde in CDCl₃ bei 27 °C gemessen.

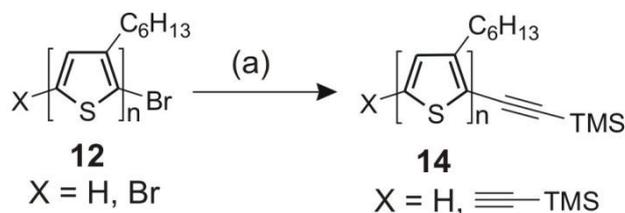
Die Abweichungen zwischen den Molekulargewichten lässt sich auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückführen (NMR-Spektroskopie: 1 200 g/mol, GPC: 2 020 g/mol und LC-ESI-ToF-MS: 1 500 g/mol). Dabei wird das Molekulargewicht beim Vergleich mit dem PS-Standard nach einer GPC-Messung überschätzt dargestellt. Das NMR-Spektrum zeigt dagegen das niedrigste Molekulargewicht. Die Untersuchung mittels LC-ESI-ToF-MS ergibt

bei einer Wiederholungseinheit von neun im UV-Chromatogramm den größten UV-Peak, der einem Molekulargewicht von 1 500 g/mol entspricht.

Auf Grundlage dieser Untersuchungen wurde ein nahezu vollständiges bivalentes [Br/Br]-P3HT dargestellt, von welchem ausgehend die Darstellung eines bivalenten TMS-geschützten Ethinyl-P3HT begonnen werden konnte.

4.3 Darstellung von α,ω -Bis(trimethylsilylethinyl)-P3HT

Eine der wichtigsten C-C-Kreuzkupplungsreaktionen, um terminale Alkine mit Aryl- oder Vinylhalogen in Gegenwart eines Palladium-Katalysators zu kuppeln, ist die Sonogashira-Reaktion^{181,182}. Der katalytische Kupplungsprozess verläuft unter der Bildung eines Pd(0)-Komplexes und wird durch eine Base und Kupfer(I)iodid unterstützt. Dabei sind die oxidative Insertion des Pd(0)-Katalysators in die organische Halogenbindung und die Bildung des Kupferacetylides wesentliche Schritte, die anschließend in einer reduktiven Eliminierung unter Regeneration des Pd(0)-Katalysators das Kupplungsprodukt bilden. In Schema 4.5 ist die Funktionalisierung von bivalentem Brom-P3HT **12** mit Eth-Endgruppen über eine Sonogashira-Reaktion dargestellt, wobei TMS-Schutzgruppe unter basischen Bedingungen wieder entfernt werden kann.



Schema 4.5. Sonogashira-Reaktion von P3HT **12** mit 20 A.-% [Br/H]- und 80 A.-% [Br/Br]-Endgruppen zu Eth-funktionalisiertem P3HT **14**: (a) Triethylamin, Ethinyltrimethylsilan, Cu(I)I, Pd(PPh₃)₃Cl₂, 2,5 h bei 15 W Mikrowellenleistung und 90 °C, 95 % d. Th..

Die TMS-Schutzgruppe wird bei Sonogashira-Reaktionen verwendet, um eine Dimerisierung der Ethinyl-Gruppen zu vermeiden. Die Anwesenheit der katalytischen Menge an Kupfer kann über Kupfer-Acetylide zu einer Glaser-Kupplung führen. Die Sonogashira-Reaktion wird gewöhnlich unter milden Bedingungen, das heißt bei RT, durchgeführt. Da jedoch bei der Funktionalisierung von α,ω -Dibrom-P3HT **12** in das entsprechende TMS-geschützte Eth-funktionalisierte Polymer nach drei Tagen bei 75 °C kein Umsatz beobachtet werden konnte,

mussten die Reaktionsbedingungen geändert werden. Eine alternative Heizquelle war hier der Einsatz eines Mikrowellenofens. Seit der Entdeckung von Gedye *et al.*¹⁸³ und Giguere/Majetich *et al.*¹⁸⁴ im Jahr 1986, dass organische Reaktionen in handelsüblichen Mikrowellenherden beschleunigt werden können, hat der Einsatz von Mikrowellen als unkonventionelle Heizmethode bei der Synthese von niedermolekularen Verbindungen und Polymeren in den letzten Jahren exponentiell zugenommen. Wesentliche Vorteile der durch Mikrowellen unterstützten Reaktionen sind neben den verkürzten Reaktionszeiten auch die Erhöhung der Ausbeute, die Reduzierung der Nebenreaktionen und eine verbesserte Reproduzierbarkeit¹⁸⁵. Insbesondere Übergangsmetall-katalysierte C-C- oder C-N-Kupplungsreaktionen, deren Reaktionszeiten sich auf Stunden bis Tage belaufen können, genossen eine besondere Beachtung in der Entwicklung dieser Reaktionen. Die Arbeitsgruppen um Hallberg *et al.*¹⁸⁶ und Larhed *et al.*^{186,187} beschäftigten sich intensiv mit dem Einfluss von Mikrowellen auf Palladium-katalysierte Reaktionen wie zum Beispiel Heck-, Suzuki- und Stille-Reaktionen. Signifikante Reaktionsbeschleunigungen und hohe Selektivitäten wurden berichtet. Ein Reaktionsprotokoll für eine durch Mikrowellen unterstützte Sonogashira-Reaktion unter kontrollierten Bedingungen wurde erstmalig 2001 von Erdélyi und Gogoll¹⁸⁸ publiziert. Dabei konnte die Reaktion von 2-Chlorpyridin mit Trimethylsilylacetylen in 25 min vollständig umgesetzt werden, wofür unter konventionellem Erwärmen ansonsten 12 h nötig sind. Für die Funktionalisierung von α,ω -Dibrom-P3HT **12** mittels Mikrowellen-unterstützter Sonogashira-Reaktion wurden unterschiedliche Mikrowellenleistungen und Reaktionszeiten getestet. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Der Reaktionsumsatz wurde mit der entwickelten LC-ESI-ToF-MS-Methode ermittelt, wobei die Polymerfraktionen mit unterschiedlichen Endgruppen-Verteilungen mit der in Kapitel 3.4 beschriebenen Methode quantifiziert wurden.

Tabelle 4.3. LC-ESI-ToF-MS-Charakterisierung von α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14**, das mittels Mikrowellen-unterstützter Sonogashira-Reaktion von α,ω -Dibrom-P3HT **12** ($M_n = 2\,020$ g/mol, PDI = 1,2; Endgruppen: [Br/Br] = 80 A.-%, [Br/H] = 20 A.-%) synthetisiert wurde.

Nr.	Reaktionsbedingungen		Polymerfraktionen [A.-%] ^a					
	Mikrowellenleistung [W]	Reaktionszeit [min]	Eth/Br	Eth/H	Eth/Eth	Br/Br	Br/H	H/H
1 ^b	0	3 Tage	0,2	22,2		1,1 ^c	20,5 ^c	56
2	15	30	29	10		8 ^c	41 ^c	12
3	15	150		40	59			1
4	25	30	14,4	40	44		1,2 ^c	
5	35	30		43	49			9
6	35	150		47	43			10
7	100	30		52	40			8
8 ^d	100	30		43	44			12
9	100	360						100

^a Endgruppen-Verteilung der Polymerfraktionen wurde mittels LC-ESI-ToF-MS bestimmt.

^b Reaktion wurde in DIPA bei 75 °C für drei Tage durchgeführt.

^c Unvollständige Reaktion.

^d Lösungsmittel-Basen-Gemisch von Diethylamin und DMF in einem Verhältnis von 2:1.

Da das Wirkungsausmaß von Mikrowellenstrahlung auf organische Reaktionsgemische noch relativ ungeklärt ist, können bis heute viele Nebenreaktionen mechanistisch nicht erklärt werden. So wurde bei der Reaktion von α,ω -Dibrom-P3HT **12** bei einer Mikrowellenleistung von 100 W und 6 h Reaktionszeit zwar eine vollständige Defunktionalisierung zu [H/H]-P3HT **13** beobachtet (Nr. 9 in Tabelle 4.3), derzeit gibt es jedoch noch keine Erklärung für die Substitution des Broms mit Wasserstoff. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte der prozentuale Anteil an [H/H]-P3HT **13** reduziert und der Anteil an monovalentem und bivalentem Eth-P3HT **14** dagegen gesteigert werden. Das Experiment wurde zweimal mit einer verkürzten Reaktionszeit von 30 min wiederholt, wobei einmal das Lösungsmittel Triethylamin (Nr. 7 in Tabelle 4.3) durch ein Gemisch aus Diethylamin und DMF (Nr. 8 in Tabelle 4.3) ersetzt wurde. In beiden Fällen wurde eine ähnliche Endgruppen-Verteilung nachgewiesen: [Eth/H] ~45-50 A.-% und [Eth/Eth] ~40-45 A.-%. Der Rest von zirka 10 A.-% entsprachen P3HT **13** mit [H/H]-Endgruppen. Da keine signifikante Verbesserung der Endgruppen-Verteilung durch den Einsatz von Diethylamin und DMF entstanden ist, wurden alle weiteren Experimente mit Triethylamin als Lösungsmittel durchgeführt. In den folgenden Experimenten wurden die Mikrowellenleistungen 35 W, 25 W und 15 W unter langen (150 min) und kurzen (30 min) Reaktionszeiten getestet. Dabei konnte bei 35 W und 30 min ein minimaler Anstieg der

Polymerfraktion mit der [Eth/Eth]-Endgruppe auf ~50 A.-% verzeichnet werden (Nr. 3 in Tabelle 4.3). Trotzdem war keine signifikante Verbesserung zu beobachten, da noch immer zirka 10 A.-% der [Br/Br]- oder [Br/H]-Endgruppen in das entsprechende [H/H]-P3HT **13** umgewandelt wurden. Zusätzlich wurde bei niedrigen Mikrowellenleistungen und kurzen Reaktionszeiten der Ausgangsstoff nach einem unvollständigen Umsatz identifiziert. Erst bei 15 W und einer Reaktionszeit von 2,5 h wurde eine fast quantitative Umsetzung von Br-P3HT **12** ([Br/H] = 20 A.-%, [Br/Br] = 80 A.-%) zu P3HT mit 40 A.-% [Eth/H]- und 59 A.-% [Eth/Eth]-Endgruppen erzielt. Abbildung 4.9 zeigt das HPLC-Chromatogramm des Eth-P3HT-Gemisches aus monovalenter und bivalenter Spezies bei 400 nm.

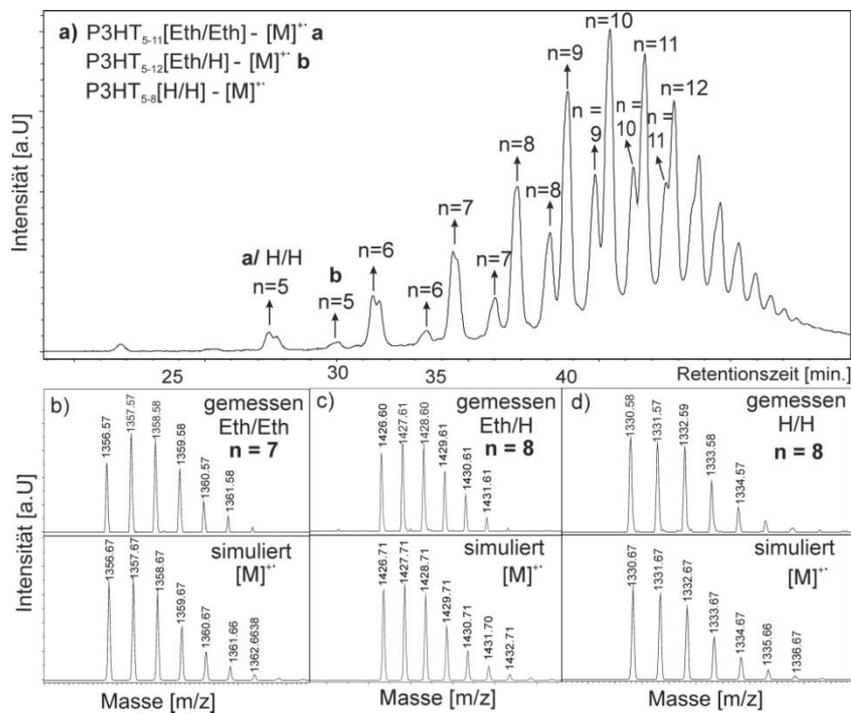


Abbildung 4.9. a) HPLC-Chromatogramm von α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14** bei 400 nm mit verschiedenen Polymerfraktionen. b) Isotopenmuster von P3HT₇[Eth/Eth] als [M]⁺⁺ mit $M = C_{80}H_{116}S_7Si_2$ ($M_{\text{ber}} = 1\,356,67$ g/mol), c) P3HT₈[Eth/H] als [M]⁺⁺ mit $M = C_{85}H_{122}S_8Si$ ($M_{\text{ber}} = 1\,426,71$ g/mol) und d) P3HT₈[H/H] als [M]⁺⁺ mit $M = C_{80}H_{114}S_8$ ($M_{\text{ber}} = 1\,330,67$ g/mol).

Das funktionalisierte Polymer in Abbildung 4.9 zeigt nur eine Serie von zwei verschiedenen HPLC-Peaks, wobei sich P3HT mit den Endgruppen [Eth/H] und [H/H] schlecht trennt und einen Elutions-Peak bildet. Bei steigender Retentionszeit (42-45 min) verschmelzen die Peak-Serien zu einem breiten Elutions-Peak. Durch die anschließende MS-Detektion und Simulation des Isotopenmusters konnte P3HT mit den drei verschiedenen Endgruppen [H/H],

[Eth/H] und [Eth/Eth] nachgewiesen werden. Zum Vergleich wurde ein MALDI-ToF-MS-Spektrum mit Dithranol als Matrix aufgenommen, das in Abbildung 4.10 dargestellt ist.

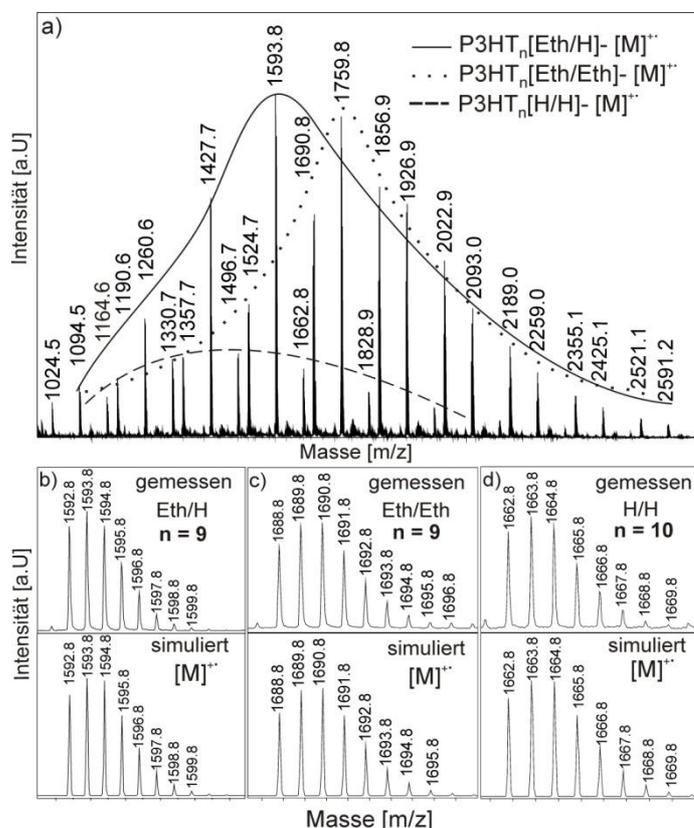


Abbildung 4.10. a) MALDI-ToF-MS-Spektrum von α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14** (Nr. 3 aus Tabelle 4.3) mit b) dem Isotopenmuster von P3HT₉[Eth/H] als [M]⁺⁺ mit $M = C_{95}H_{136}S_9Si$ ($M_{\text{ber}} = 1\,592,79$ g/mol), c) dem Isotopenmuster von P3HT₉[Eth/Eth] als [M]⁺⁺ mit $M = C_{100}H_{144}S_9Si_2$ ($M_{\text{ber}} = 1\,688,83$ g/mol) und d) dem Isotopenmuster von P3HT₁₀[H/H] als [M]⁺⁺ mit $M = C_{100}H_{142}S_{10}$ ($M_{\text{ber}} = 1\,662,83$ g/mol).

Die gleichen P3HT-Spezies wurden wie bereits in der ESI-ToF-MS-Messung auch als Radikalkationen gemessen. Die quantitative Analyse des MALDI-ToF-MS-Spektrums ergab eine Endgruppen-Verteilung von 38 I.-% [Eth/Eth]-, 50 I.-% [Eth/H]- und 12 I.-% [H/H]-Spezies. Da die Signalintensitäten aufgrund des unterschiedlichen Desorptionsverhaltens der Endgruppen stark voneinander abweichen, wurden diese mit den Faktoren 72,9 für die [Eth/Eth]- und 18,9 für die [Eth/H]-Endgruppe korrigiert. Anschließend wurde die Summe der Gesamtintensitäten auf 100 % gesetzt und daraus die jeweiligen I.-% berechnet. Die Ergebnisse dieser Korrektur sind in Tabelle 4.4 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4.4. Quantifizierung der Endgruppen-Verteilung mittels MALDI-ToF-MS nach der Einführung von Eth-Endgruppen.

Endgruppen	MALDI-ToF-MS Endgruppen-Verteilung in [I.-%]		
	ohne Korrektur	Korrekturfaktor	mit Korrektur
[H/H]	12	- ^a	0,3 ^b
[Eth/H]	50	18,9	30
[Eth/Eth]	38	72,9	69,7

^a Es wurde kein Korrekturfaktor bestimmt.

^b Die I.-% für die [H/H]-Endgruppe wurde von 100 % nach der Subtraktion von 30 % [Eth/H] und 69,7 % [Eth/Eth] ermittelt.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der HPLC-ESI-ToF-MS-Messungen ([Eth/H] 40 A.-%, [Eth/Eth] 59 A.-%) weichen die I.-% der monovalenten und bivalenten P3HT-Spezies um 10 % ab. Zur weiteren Überprüfung dieser Ergebnisse wurde ein ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ aufgenommen (Abbildung 4.11). Die Untersuchung des TMS-Ethynyl-funktionalisierten P3HT-Gemisches **14** zeigt ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6,97 ppm, das dem aromatischen Proton des Thiophenrings zugeschrieben werden kann. Die zwei Methylen-Gruppen der Hexyl-Seitenkette, die dem aromatischen Ring am nächsten liegen, zeigen chemische Verschiebungen von 2,78 ppm und 1,69 ppm. Aufgrund des kleinen Molekulargewichts der Polymere (zirka 2 000 g/mol) unterscheidet sich die Kopplung der aromatischen Protonen am Kettenende von den Protonen in der Polymerkette. Bei einer chemischen Verschiebung von 6,87 ppm ist die Kopplung der aromatischen Protonen, die mit a' und a'' gekennzeichnet sind, zu beobachten. Die dazugehörigen Methylen-Gruppen der Hexyl-Seitenkette, die mit b' und b'' gekennzeichnet sind und am aromatischen Ring am nächsten liegen, zeigen eine chemische Verschiebung von 2,66 ppm. Die restlichen drei Methylen-Gruppen der Hexyl-Seitenkette zeigen eine chemische Verschiebung von 1,42 ppm. Die endständige Methyl-Gruppe hat ein breites Signal bei 0,90 ppm. Die vollständige Umsetzung der Reaktion ist durch die Protonen der TMS-Gruppe charakterisiert. Dabei werden zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 0,27 ppm und 0,07 ppm identifiziert, wobei das erste für das bivalente [Eth/Eth]-P3HT und das zweite Signal für das monovalente [Eth/H]-P3HT steht. Das Gesamtintegral dieser beiden Signale stimmt mit den berechneten 27 Protonen für ein Gemisch aus monovalenter und bivalenter Spezies überein. Die Funktionalisierung des P3HT mit der TMS-Ethynyl-

Gruppe mittels Sonogashira-Reaktion ist, ausgehend vom [Br/Br]-P3HT **12** mit einer Endgruppen-Verteilung von 80 A.-% bivalenter und 20 A.-% monovalenter Spezies, nahezu quantitativ und reproduzierbar.

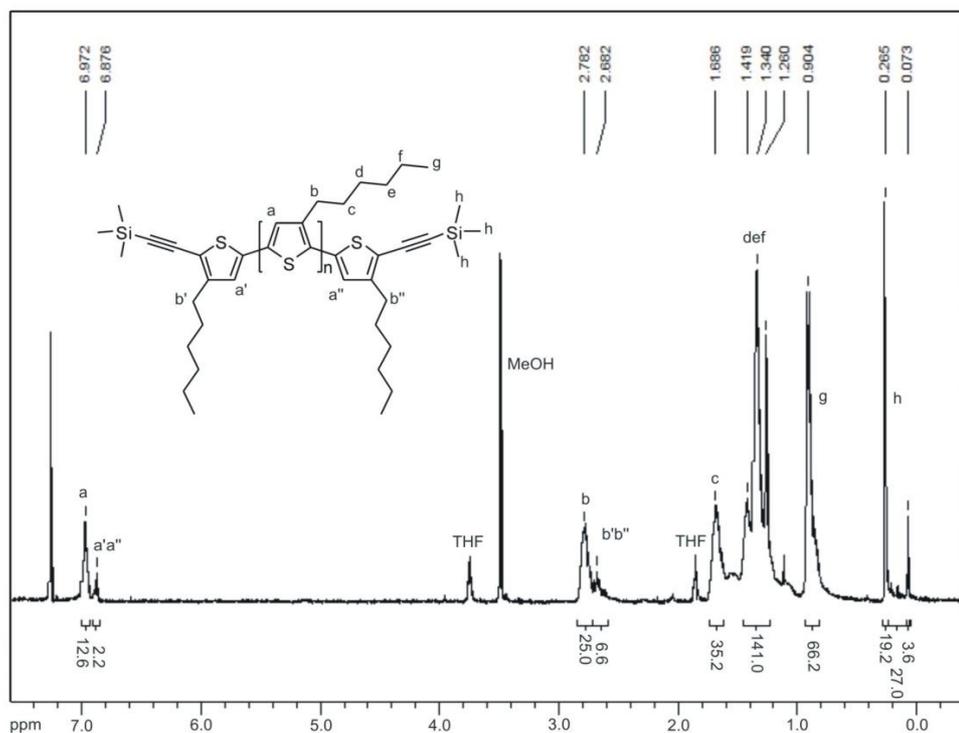
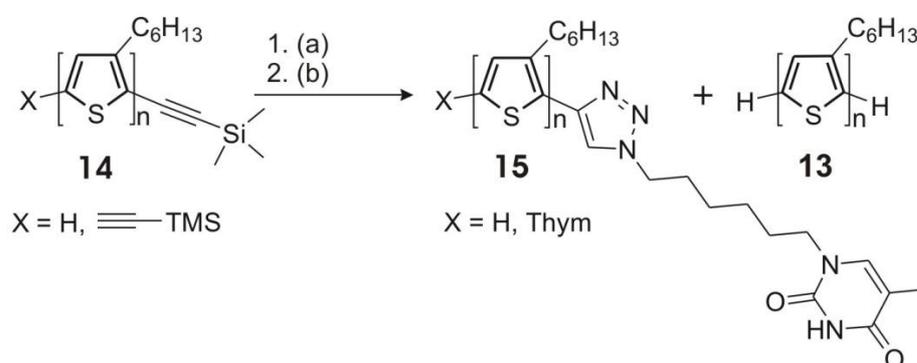


Abbildung 4.11. ^1H -NMR-Spektrum von α,ω -Di(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14** (Endgruppen-Verteilung: [Eth/Eth] = 60 A.-%, [Eth/H] = 40 A.-%) wurde in CDCl_3 bei 27 °C gemessen.

4.4 Darstellung von Wasserstoffbrücken-tragendem P3HT mittels Click-Chemie

In den letzten zehn Jahren etablierte sich die Kupfer-katalysierte, dipolare 1,3-Cycloaddition seit seiner Entdeckung durch Huisgen, von Meldal *et al.*¹⁸⁹ und Sharpless *et al.*¹⁹⁰⁻¹⁹² als effektive Methode zur Funktionalisierung von niedermolekularen Verbindungen, aber auch zur Synthese von Blockcopolymeren und zur Endgruppen-Funktionalisierung von Polymeren. Zahlreiche Veröffentlichungen und Übersichtsartikel wurden hierzu geschrieben^{193,194}. Für die Funktionalisierung von P3HT mit den Wasserstoffbrücken-tragenden Bausteinen wurde die TMS-Schutzgruppe entfernt, um eine freie Eth*-Endgruppe zu erhalten. Aus der Erfahrung mit 5,5''-Diethynyl-2,2':5',2''-terthiophen **9** wurde hier eine *in situ*-Methode zur Entschützung verwendet. Dazu wurde eine THF-Lösung des bivalenten [Eth/Eth]-P3HT **14** mit TBAF bei RT für 10 min gerührt. Anschließend wurden ohne weitere Aufarbeitung die entsprechende

Azid-Verbindung des Wasserstoffbrücken-tragenden Bausteins, DIPEA, katalytische Mengen eines Kupfer(I)-Salzes sowie ein Lösungsmittelgemisch aus Isopropanol und Wasser hinzugegeben. Die Click-Reaktion wurde wie die Sonogashira-Reaktion im Mikrowellenofen durchgeführt. Dabei wurden die Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, der Kupfer-Katalysator und die Mikrowellenleistung variiert, um die optimalen Bedingungen für eine Umsetzung zu den Click-Produkten zu erhalten (Tabelle 4.5). Die Azid-Verbindungen des Thymins **32** und des Hamilton-Rezeptors **30** wurden nach aus der Literatur bekannten Synthesevorschriften¹⁹⁵⁻¹⁹⁷, wie sie in Kapitel 8.9 beschrieben sind, dargestellt. Schema 4.6 zeigt die Click-Reaktion von α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14** und 1-6(Azidohexyl)thymin **32**.



Schema 4.6. Synthese von α,ω -Thymin-P3HT mittels Click-Reaktion: (a) α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14**, TBAF, THF, RT; (b) 1-6(Azidohexyl)thymin **32**, DIPEA, Isopropanol-Wasser-Gemisch, CuI, 30 min bei 300 W Mikrowellenleistung und 120 °C, 73 % d. Th..

Die Charakterisierung des Click-Produkts **15** erfolgte mittels LC-ESI-ToF-MS, ¹H-NMR-Spektroskopie und TGA. Der Umsatz der Click-Reaktion wurde mit der entwickelten LC-ESI-ToF-MS-Methode ermittelt, wobei die Polymerfraktionen mit unterschiedlichen Endgruppen-Verteilungen mit der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Methode quantifiziert wurden. Das Chromatogramm in Abbildung 4.12 a) zeigt die UV-Spur bei 400 nm mit breiten und schlecht aufgetrennten Peaks. Bei kleinen Retentionszeiten eluiert monovalentes und bivalentes, Thymin-funktionalisiertes P3HT **15** und wird als Na-Addukt mittels ESI-ToF-MS detektiert. Durch die Einführung der Thymin-Gruppe ist es leichter, eine Ladung in Form des Na-Ions auf das Molekül zu übertragen. Die Simulation der Isotopenmuster in Abbildung 4.12 b) und c) unterstützt die Strukturaufklärung von [Thy/Thy]-P3HT **15** und dessen Addukten. Bei weiterer Eluation (Retentionszeit von 25 min) wird das [H/H]-P3HT **13** detektiert. Es handelt sich um ein Nebenprodukt der Click-Reaktion, das wahrscheinlich durch die Mikrowellenstrahlung während der Reaktion verursacht und bereits bei der Sonogashira-

Reaktion gebildet wurde. Daher wurden die Kupfer(I)-Katalysatoren Kupfer(I)iodid, Triethylphosphinkupfer(I)iodid **17** und Tris(triphenylphosphin)-kupfer(I)bromid unter verschiedenen Reaktionszeiten auf die Bildung des Nebenprodukts [H/H]-P3HT **13** und des Click-Produkts **15** (Tabelle 4.5) hin überprüft. Bei der Verwendung phosphorhaltiger Kupfer(I)-Katalysatoren bildete sich das Nebenprodukt **13** mit 51 A.-% und 36 A.-% während der Click-Reaktion (Nr. 1 und Nr. 4 in Tabelle 4.5). Der Gehalt des [H/H]-P3HT **13** sank bei diesen Experimenten mit der Reaktionszeit, wobei die Bildung des monovalenten Click-Produkts **15** begünstigt wurde. Bei der Reaktion mit Kupfer(I)iodid wurde dagegen nur eine geringe Menge des Nebenprodukts **13** detektiert (Nr. 2 und Nr. 3 in Tabelle 4.5). Neben dem monovalenten Click-Produkt **15** wurde das bivalente Click-Produkt als Hauptkomponente bei Steigerung der Reaktionszeit detektiert. Die Ausbeuten dieser Click-Reaktionen lagen zwischen 73 % bis 87 % d. Th..

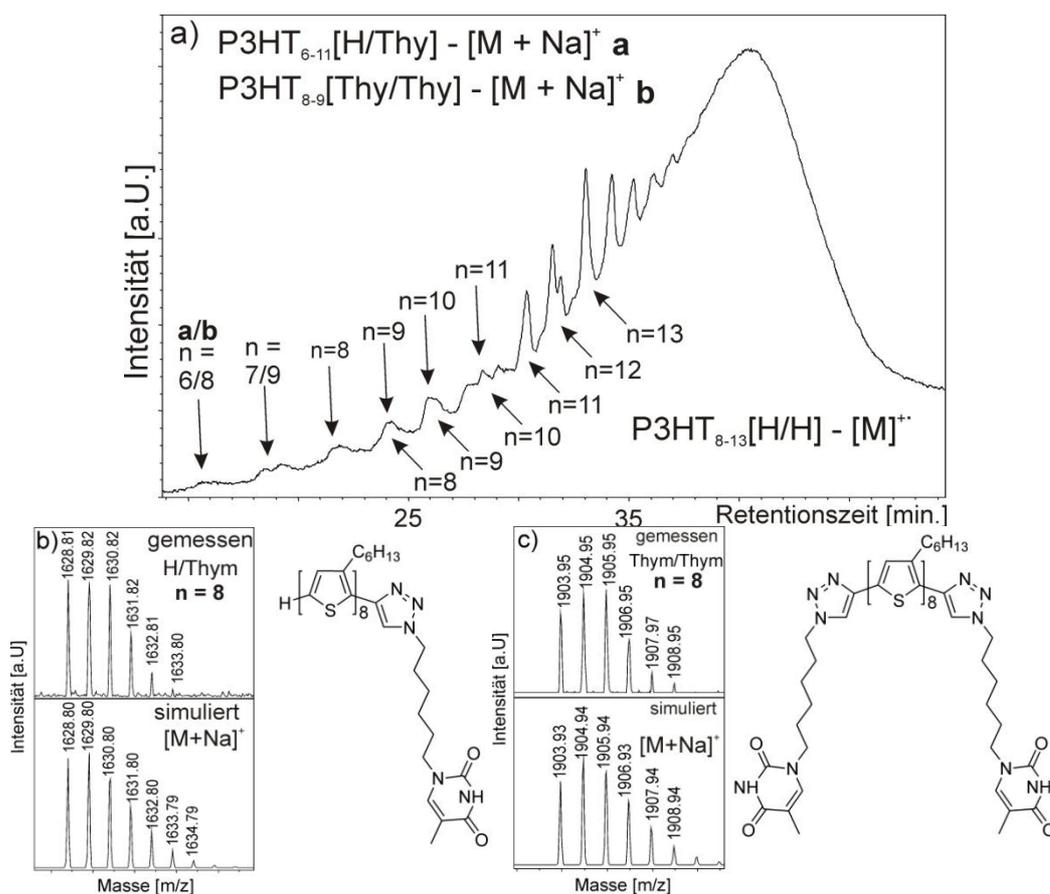


Abbildung 4.12. a) HPLC-Chromatogramm von α,ω -Thymin-P3HT **15** bei 400 nm mit verschiedenen Polymerfraktionen, b) Isotopenmuster von P3HT₈[Thy/H] als [M+Na]⁺-Addukt mit M = C₉₃H₁₃₀S₈N₅O₂ ($M_{\text{ber}} = 1\,605,81$ g/mol), c) Isotopenmuster von P3HT₈[Thy/Thy] als [M+Na]⁺-Addukt mit M = C₁₀₆H₁₄₈S₈N₁₀O₄ ($M_{\text{ber}} = 1\,880,94$ g/mol).

Die Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt die Struktur des [Thy/Thy]-P3HT **15**, wobei alle Signale dem Produkt zugeordnet werden können (Abbildung 4.13). Die Signale bei 6,96 ppm für die Polymerkette mit den aromatischen Protonen, bei 2,77 ppm, 1,67 ppm und 1,28 ppm für die Methylen-Gruppen sowie bei 0,85 ppm für die Methyl-Gruppe wurden eindeutig identifiziert. Die Protonen der Thymin-Endgruppen wurden im Tieffeld beobachtet. Dabei wurden bei 8,07 ppm die Imid-Protonen, bei 7,64 ppm das Methin-Proton des Triazolrings und bei 7,58 ppm das Methin-Proton des Thyminrings identifiziert. Die chemischen Verschiebungen der Methylen-Protonen der Hexylkette zwischen dem Thymin- und dem Triazolring wurden bei 4,40 ppm, 3,66 ppm, und 2,01 ppm detektiert. Zwei Methylen-Gruppen, die sich im Zentrum der Hexylkette befinden, wurden aufgrund einer Überlappung mit der Polymer-Hexylkette nicht detektiert. Dadurch wurde ein erhöhter Integralwert für das Signal bei 1,28 ppm ermittelt. Die Methyl-Gruppe des Thyminrings wurde bei einer chemischen Verschiebung von 1,91 ppm identifiziert.

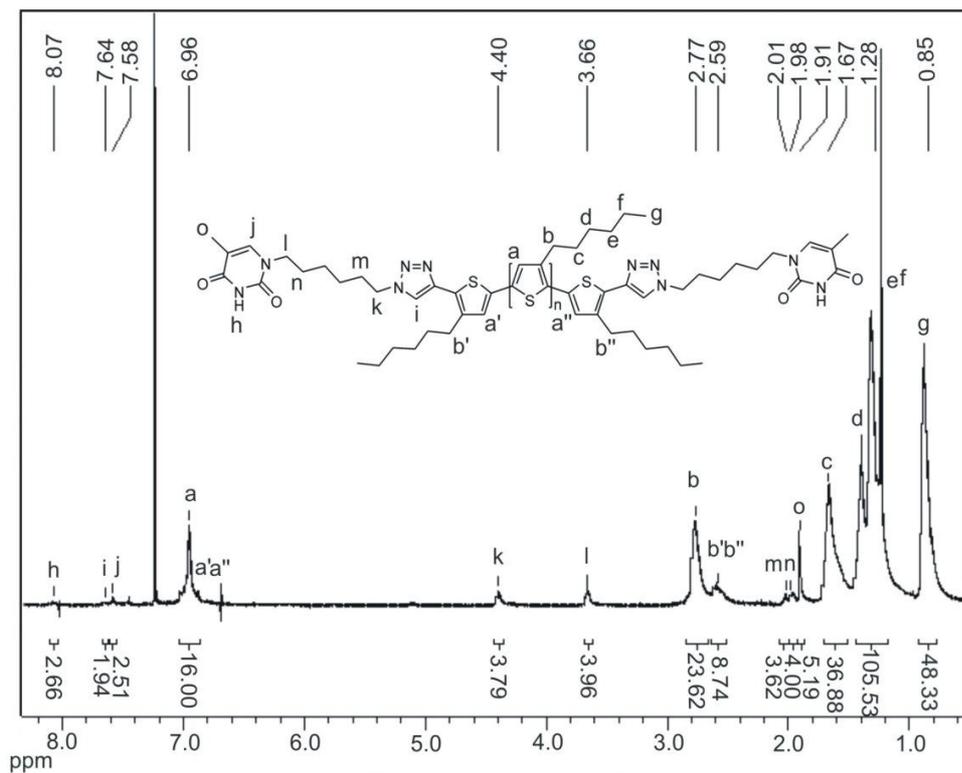


Abbildung 4.13. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von [Thy/Thy]-P3HT **15** (Endgruppen: [Eth/Eth] = 47 A.-%, [Eth/H] = 30 A.-%, [H/H] = 9 A.-%) wurde in CDCl_3 bei 27 °C gemessen.

TGA dient zur Untersuchung der thermischen Stabilität, die für Verdampfungsprozesse zur Studie der elektronischen Eigenschaften von P3HT von Bedeutung sind. In Abbildung 4.14 sind neben der TGA-Kurve des Click-Produkts **15** auch die TGA-Kurven von [Br/Br]-P3HT **12** und [Eth/Eth]-P3HT **14** zum Vergleich dargestellt. Die TGA-Kurve von [Br/Br]-P3HT **12** zeigt einen zweistufigen Massenverlustprozess, wohingegen das TMS-Ethynyl-P3HT **14** und das Thymin-funktionalisierte P3HT **15** jeweils nur eine einstufige Verlustkurve zeigen. Im Vergleich sind [Br/Br]- und [Eth/Eth]-P3HT bis 500 °C beziehungsweise 506 °C thermisch stabiler als [Thy/Thy]-P3HT mit 471 °C.

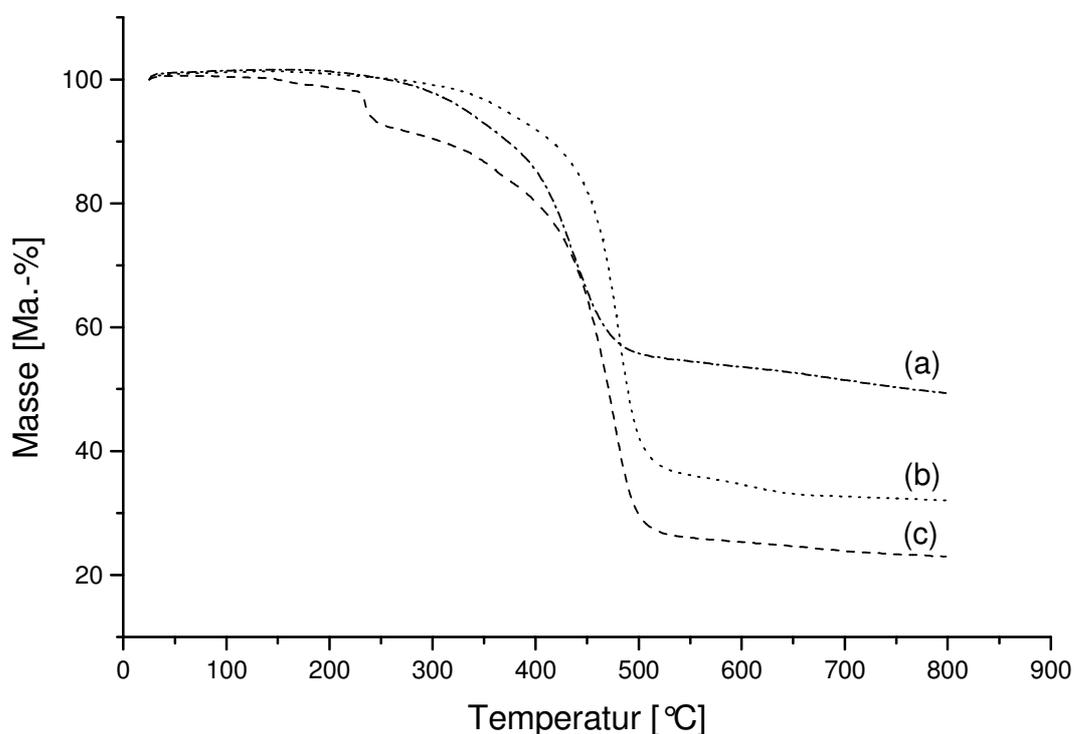
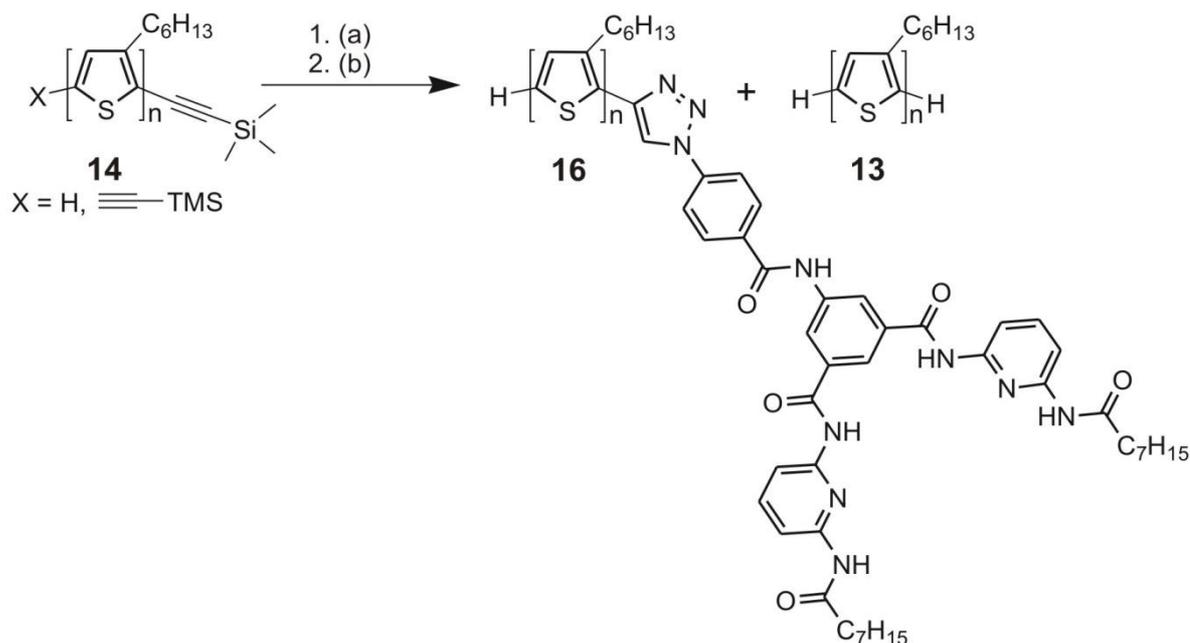


Abbildung 4.14. TGA (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min) von (a) [Thy/Thy]-P3HT **15**, (b) [Eth/Eth]-P3HT **14** und (c) [Br/Br]-P3HT **12**.

Nachdem das Thymin-funktionalisierte P3HT **15** strukturell mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie aufgeklärt wurde, erfolgte die Umsetzung von [Eth/Eth]-P3HT **14** mit der Azid-Verbindung des Hamilton-Rezeptors **30**. Diese Click-Reaktion wurde ebenfalls im Mikrowellenofen durchgeführt, wobei zuvor eine *in situ*-Entschützung der TMS-Gruppe mit TBAF bei RT durchgeführt wurde (Schema 4.7).



Schema 4.7. Synthese von α -Hamilton, ω -H-P3HT mittels Click-Reaktion: (a) α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14**, TBAF, THF, RT, 5-(4-Azidobenzoylamino)-N,N'-(6-octanoylamino-pyridin-2-yl)isophthal-säureamid **30**, DIPEA, Isopropanol-Wasser-Gemisch, $Cu(PPh_3)_3Br$, 1,5 h bei 100 W Mikrowellenleistung und bei 90 °C, 62 % d. Th..

Die Click-Reaktion von [Eth/Eth]-P3HT **14** mit dem Hamilton-Rezeptor **30** wurde bei allen Experimenten bei einer Mikrowellenleistung von 100 W durchgeführt (Tabelle 4.5), um die Edukte schonender reagieren zu lassen. Es wurden wie im Fall des Thymin-funktionalisierten P3HT die drei oben genannten Kupfer(I)-Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionszeiten getestet. Auffällig hierbei war, dass bevorzugt monovalentes P3HT mit Hamilton-Rezeptor **16** gebildet wurde. Ausschließlich mit Kupfer(I)iodid als Katalysator bildete sich bivalentes [Ham/Ham]-P3HT **16** (Nr. 9 in Tabelle 4.5) mit 6,3 A.-%, jedoch entstand zu 92 A.-% das Nebenprodukt [H/H]-P3HT **13**. Bei der Click-Reaktion mit Triethylphosphinkupfer(I)iodid **17** bildete sich ebenfalls eine hohe Polymerfraktion mit 91 A.-% [H/H]-P3HT **13**. Dagegen entstand bei der Click-Reaktion mit Tris(triphenylphosphin)-kupfer(I)bromid ein hoher Anteil an monovalentem [Ham/Ham]-P3HT **16**, der jedoch mit zunehmender Reaktionszeit sank, wodurch der Anteil an Nebenprodukt anstieg (Nr. 6 bis 8 in Tabelle 4.5). Die Ausbeuten dieser Reaktionen waren im Vergleich zu [Thy/Thy]-P3HT **15** geringer und lagen in einem Bereich von 55-76 % d. Th.. Die Charakterisierung erfolgte ausschließlich mit LC-ESI-ToF-MS. In Abbildung 4.15 a) ist das UV-Chromatogramm der chromatographischen Trennung von [H/Ham]-P3HT **16** dargestellt. Die gut separierten UV-Peaks sind bei kleinen

Retentionszeiten als monovalentes Produkt identifiziert und vermischen sich mit dem Nebenprodukt ab 38 min Retentionszeit. Das Hamilton-Rezeptor-tragende P3HT **16** bildet Na- und H-Addukte, die mittels Simulation des Isotopenmuster nachgewiesen wurden (Abbildung 4.15 b) und c)).

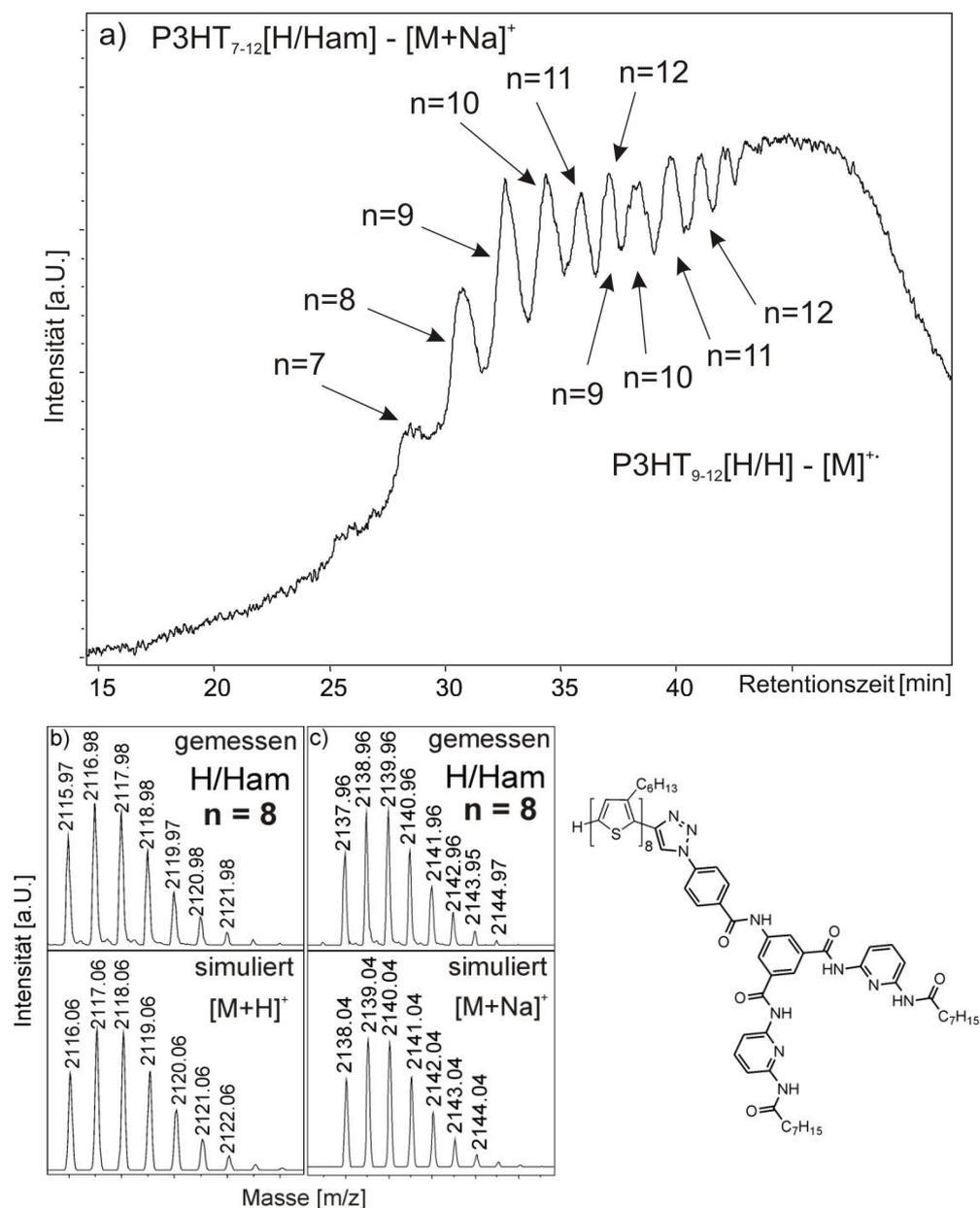


Abbildung 4.15. a) HPLC-Chromatogramm von α -Hamilton, ω -H-P3HT **16** bei 400 nm mit verschiedenen Polymerfraktionen, b) Isotopenmuster von P3HT₈[Ham/H] als [M+H]⁺-Addukt mit $M = C_{123}H_{161}S_8N_{10}O_5$ ($M_{\text{ber}} = 2\,115,05$ g/mol), c) Isotopenmuster von P3HT₈[Ham/H] als [M+Na]⁺-Addukt mit $M = C_{123}H_{161}S_8N_{10}O_5$ ($M_{\text{ber}} = 2\,115,05$ g/mol).

Tabelle 4.5. Synthese und Charakterisierung von α,ω -Thymin-P3HT **15** und α -Hamilton, ω -H-P3HT **16**.

N r.	R-N ₃	Reaktionsbedingungen				Polymerfraktionen [A.%] ^a			
		Cu(I)-Katalysator	Mikrowellenleistung [W]	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	monovalent	bivalent	H/H	Ausbeute [% d. Th.]
1 ^b	Thymin-	CuBr(PPh ₃) ₃	300	120	90	42	5	51	81
2	Gruppe	CuI	300	120	90	18	82	0	92
3 ^b	32	CuI	300	120	30	30	47	9	73
4		CuI·P(OEt) ₃	300	120	60	64	0	36	87
5	Hamilton-	CuBr(PPh ₃) ₃	100	90	30	92	0	8	- ^c
6	Rezeptor	CuBr(PPh ₃) ₃	100	90	60	92	0	8	- ^c
7	30	CuBr(PPh ₃) ₃	100	90	90	84	0	16	62
8		CuI	100	90	90	2,2	6,3	92	55
9		CuI·P(OEt) ₃	100	90	60	9	0	91	76

^a Die Endgruppen-Verteilung der Polymerfraktionen wurde mittels LC-ESI-ToF-MS bestimmt und in Flächenprozenten [A.-%] angegeben.

^b Eine unvollständige Entschützung der TMS-Gruppe führte zu einer unvollständigen Reaktion mit 2 A.-% [Eth/H]-P3HT.

^c Die Ausbeute konnte hier nicht bestimmt werden.

5 Supramolekulare PTCDI-Derivate

In der Farbenchemie werden lange π -konjugierte Systeme oft als Chromophore verwendet¹⁹⁸. Aufgrund ihrer einzigartigen chemischen, thermischen und photochemischen Stabilität stellen Perylene und deren Derivate (Abbildung 5.1) eine besondere Klasse dar und wirken als aktive Komponente in der organischen Elektronik^{149,199}, der Biologie²⁰⁰ oder auch im *sensing*²⁰¹ mit. Perylene werden dabei als Fluoreszenz-Sonnenkollektoren²⁰², lichtemittierende Dioden²⁰³, Farblaser²⁰⁴, molekulare Schalter²⁰⁵ oder auch in photovoltaischen Geräten²⁰⁶ verwendet, da sie im sichtbaren bis nahen IR-Bereich absorbieren und mit einer Fluoreszenz-Quantenausbeute nahe 1 emittieren^{207,208}.

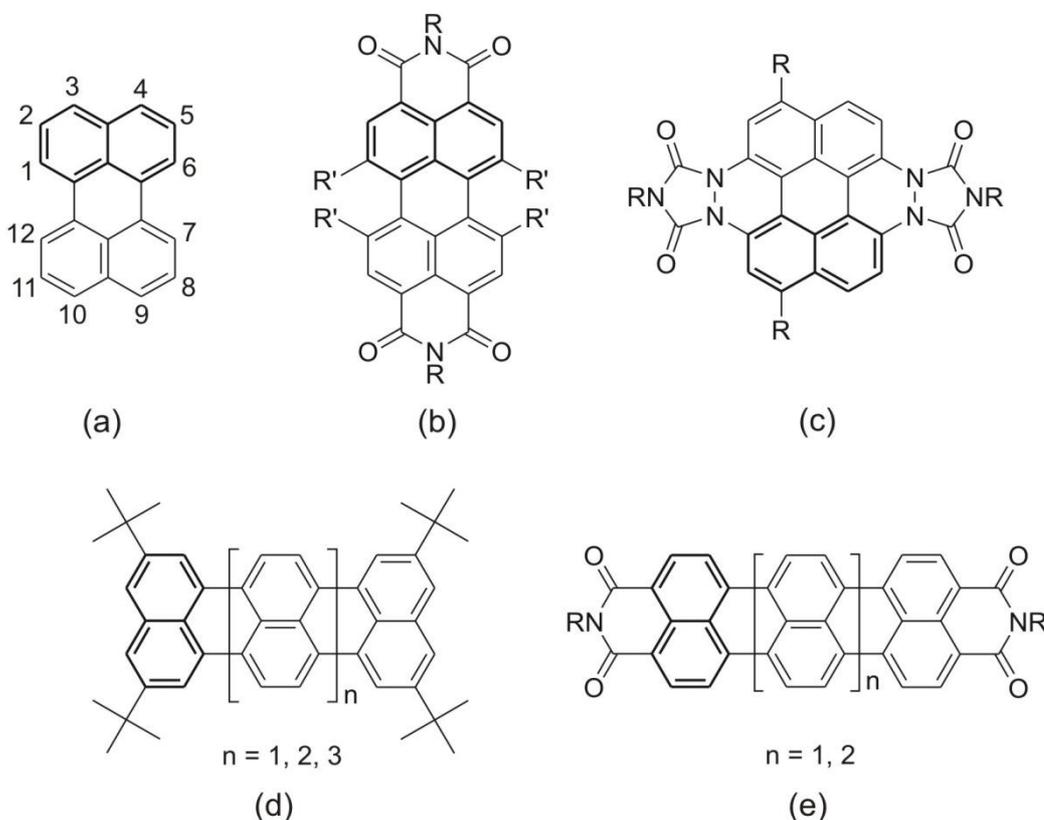


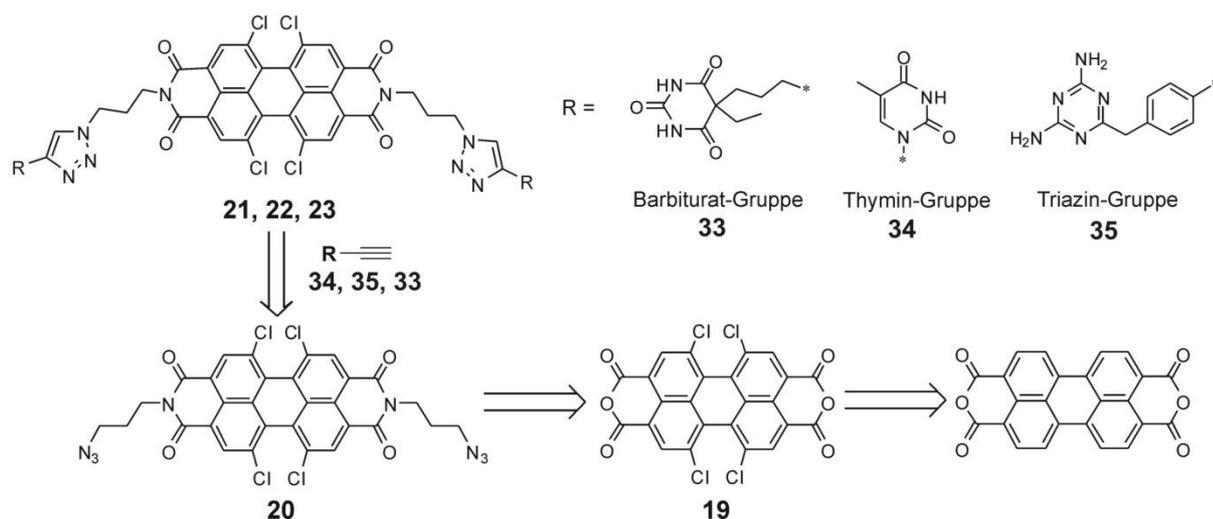
Abbildung 5.1. Verschiedene Perylen-Derivate: (a) Perylen, (b) 1,6,7,12-funktionalisiertes 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (PTCDI), (c) Triazolinedion-Perylen²⁰⁹, (d) und (e) Oligorylene^{210,211}.

Die Funktionalisierung des Grundgerüsts Perylen (Abbildung 5.1 (a)) wird für gewöhnlich im *peri*-²¹²⁻²¹⁶ (3,4:9,10-Substitution) oder *bay*-Bereich^{212-214,217,218} (1,6:7,12-Substitution) durchgeführt. Der *peri*-Bereich von 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) trägt nach der Einführung der funktionellen Gruppen eine Imid-Gruppe (Abbildung 5.1 (b)).

Neben den Effekten auf die optischen Eigenschaften kann die Substitution von langen Alkylketten im *peri*-Bereich zu flüssigkristallinen Strukturen führen²¹⁵. Bei der Funktionalisierung am aromatischen Kern mit Chlor^{212,217,218}, Brom²¹², Alkyl-²¹⁹ oder Aryl-Gruppen^{152,212-214} wird das Energieniveau des LUMO-Levels gesenkt und damit die Stabilität gegenüber oxidativer Degradation verbessert²²⁰. Durch die Einführung von funktionellen Gruppen in den *bay*-Bereich erfolgt eine Verdrillung der planaren Struktur. Dabei wird die Ausbildung von Dimeren-Strukturen, die auch als *sandwich pairs* bezeichnet werden, verhindert. Das führt wiederum zu einer Verbesserung der Löslichkeit²²⁰. Müllen *et al.*²⁰⁷ und Thelakkat *et al.*^{221,222} berichteten in diesem Zusammenhang von Perylen-basierenden Polymeren und deren verbesserten Löslichkeiten. Perylen-basierende Materialien stellen eine Alternative zu den Fulleren-Akzeptoren in organischen Solarzellen dar und werden daher in Mischungen mit P3HT^{150,151} oder als funktioneller Baustein an Oligothiophenen^{152,153}, regioregularem P3HT¹⁵⁴ oder in Blockcopolymeren¹⁰⁸ verwendet. Würthner *et al.*¹⁵⁵ und Meijer *et al.*²²³ verwendeten PTCDI-Derivate als Akzeptoren, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit Diamintriazin-funktionalisiertem Oligo(*p*-phenylenvinyl) eine selbstorganisierende *heterojunction* bildeten.

In diesem Kapitel wird die Darstellung von PTCDI-Derivaten mit Wasserstoffbrücken mittels Click-Reaktion detailliert beschrieben. Dazu wird die Synthese des Azid-Präkursors in Kapitel 5.1 erläutert. Die Funktionalisierung der Azid-Verbindung der PTCDI-Derivate mit den Alkin-Verbindungen der Thymin-, Triazin- und Barbiturat-Endgruppen wird in Kapitel 5.2 besprochen.

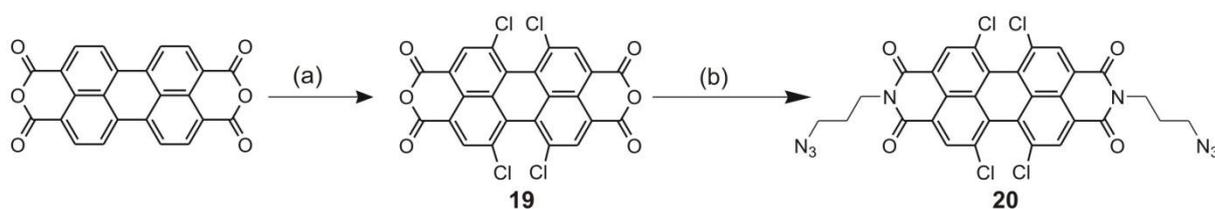
In Schema 5.1 ist die Synthesestrategie zur Darstellung der funktionalisierten PTCDI-Derivate dargestellt. Ausgehend von PTCDA sollen vier Chlor-Atome in den *bay*-Bereich eingeführt werden, um die Löslichkeit der Materialien zu verbessern. Anschließend soll das Perylen-Grundgerüst mit Azid-Gruppen im *peri*-Bereich über die Bildung der Imid-Funktion funktionalisiert werden, damit die Ethinyl-funktionalisierten Wasserstoffbrücken über Click-Reaktion an das Perylen geknüpft werden können. Als Wasserstoffbrücken sollen die Barbiturat- **33**, Thymin- **34** und Triazin-Gruppe **35** verwendet werden. 1-(Prop-2-ynyl)5-methylpyrimidin-2,4(1H,3H)-dion **34**²²⁴ und 6-(4-Ethinylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin **35**²²⁵ wurden bereits erfolgreich in der Arbeitsgruppe nach Angaben aus der Literatur synthetisiert. Die Synthese der Barbitursäure mit Ethinyl-Funktion **33** ist in Kapitel 8.9.10 beschrieben.



Schema 5.1. Retrosynthese von Wasserstoffbrücken-tragenden PTCDI-Derivaten **21, 22, 23**, ausgehend von PTCDA.

5.1 Darstellung von N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-perylenbis(carboximid)

Der Syntheseweg zu dem Azid-Präkursor, der zur Darstellung der verschiedenen supramolekularen PTCDI-Derivate diente, ist in Schema 5.2 dargestellt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des hochkonjugierten, planaren Ausgangsstoffs PTCDA war eine Funktionalisierung im *peri*-Bereich nicht möglich. Die Einführung von exakt vier Chlor-Substituenten in den *bay*-Bereich war nötig, um die Löslichkeit zu verbessern, wobei die Symmetrie des Moleküls erhalten blieb.



Schema 5.2. Synthese von N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-perylenbis(carboximid) **20**: (a) Chlorsulfonsäure, Iod, 5 h bei 70 °C, 64,7 % d. Th.; (b) 3-Azidopropylamin **18**, Toluol, 2 h unter Rückfluss, 47,3 % d. Th..

Ausgehend von PTCDA wurden in Chlorsulfonsäure unter katalytischen Mengen von Iod vier Chloratome in die *bay*-Region eingeführt²²⁶. Eine NMR-spektroskopische Analyse war aufgrund der noch immer zu geringen Löslichkeit nicht möglich. Erst mit der Einführung der

Azid-Funktion im *peri*-Bereich verbesserte sich die Löslichkeit und ermöglichte so eine Charakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Der Azid-Präkursor N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-perylenbis(carboximid) **20** wurde mittels Kondensation von 3-Azidopropylamin mit 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäureanhydrid **19** unter Rückfluss in Toluol dargestellt. Abbildung 5.2 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Azid-Präkursors.

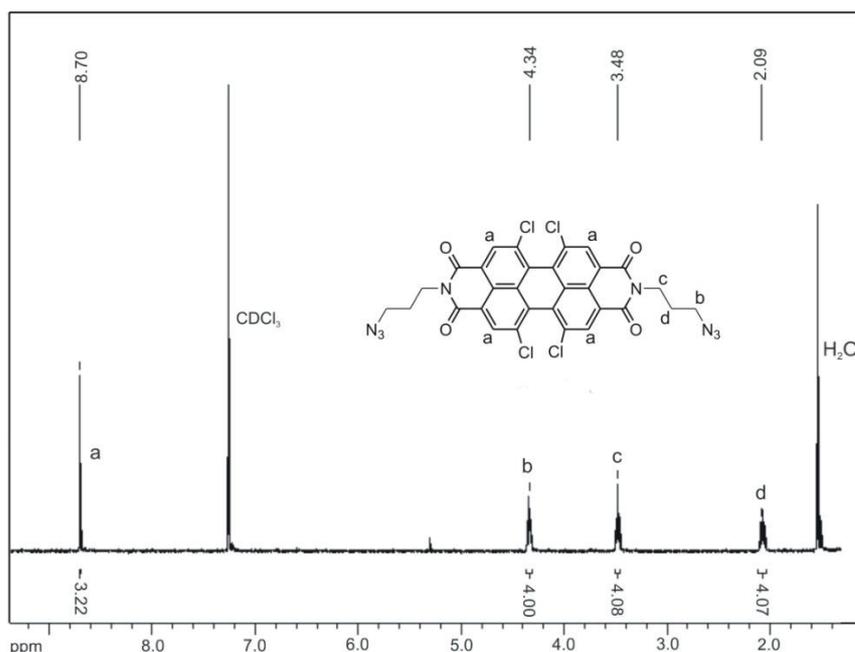
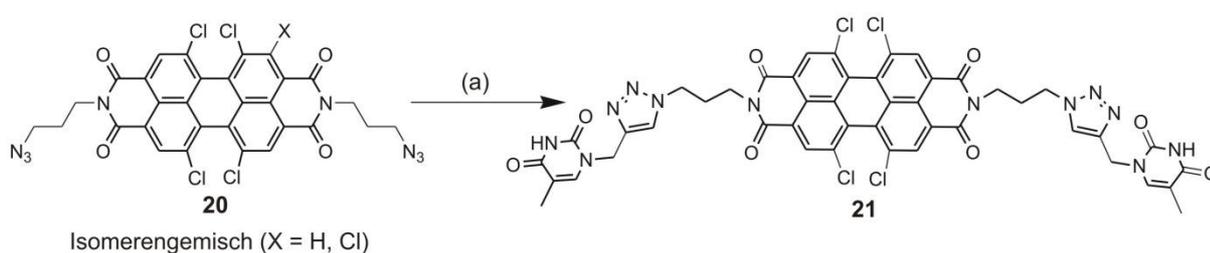


Abbildung 5.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid **20** wurde in CDCl_3 bei 27 °C gemessen.

Im Hochfeld-Bereich konnten zwei Triplets bei 4,34 ppm und 3,48 ppm als die Methylen-Gruppen in Nachbarschaft zu der Azid- und Imid-Gruppe identifiziert werden. Bei 2,09 ppm wurde die mittlere Methylen-Gruppe der Propyl-Kette als Quintett lokalisiert. Die aromatischen Protonen zeigten bei 8,70 ppm eine chemische Verschiebung mit einem Integralwert von > 4 , die einem Isomerengemisch mit vier und fünf Chlor-Atomen am aromatischen Kern entspricht. Durch Optimierung der Reaktionszeit nach Shaygan Nia *et al.*²²⁷ wurde eine exakte Chlorierung von vier Chlor-Atomen erreicht, die mittels Elementaranalyse nachgewiesen wurde. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde die Azid-Bande bei 2 091 $1/\text{cm}$ nachgewiesen. Das Produkt **20** ist in Chloroform oder Dichlormethan löslich und stark orange fluoreszierend. Die Fluoreszenz ist auf die Konjugation des Perylen-Grundgerüsts zurückzuführen.

5.2 Darstellung von Wasserstoffbrücken-tragenden PTCDI-Derivate

Die Funktionalisierung der PTCDI-Derivate mit Wasserstoffbrücken wurde mittels Click-Reaktion durchgeführt. Da eine Azid-Verbindung des PTCDI vorlag, mussten in diesem Fall die entsprechenden Alkin-Verbindungen der Wasserstoffbrücken-Bausteine verwendet werden. Auf Basis der aus der Literatur bekannten Synthesewege wurden Alkin-funktionalisiertes Thymin **34**²²⁴, Triazin **35**²²⁵ und Barbitursäure **33**^{228,229} synthetisiert (vgl. Kapitel 8.9.10). In Schema 5.3 ist die Synthese des Thymin-funktionalisierten Perylentetracarbonsäurediimids **21** dargestellt.



Schema 5.3. Synthese von N,N'-Bis(5-methyl-1-((1-(3'-propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion)-1,6,7,12-tetrachloro-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid **21**: (a) 1-(Prop-2-ynyl)5-methylpyrimidin-2,4(1H,3H)-dion **34**, Cu(I)Br(PPh₃)₃, Dichlormethan, 4 h unter Rückfluss, 80,3 % d. Th..

Die Click-Reaktion von 1-(Prop-2-ynyl)5-methylpyrimidin-2,4(1H,3H)-dion **34**²²⁴ mit dem Azid-Präkursor **20** wurde in Gegenwart von Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid und DIPEA in trockenem Dichlormethan für 4 h unter Rückfluss durchgeführt. Dichlormethan wurde aufgrund der guten Löslichkeit der Azid-Verbindung gewählt. Da durch die Thymin-Funktionalisierung des PTCDI die Polarität anstieg, fiel das Produkt während der Reaktion aus. Durch Filtration und anschließendes Waschen mit Dichlormethan konnte das Produkt rein dargestellt werden. Für die Charakterisierung wurde die ¹H-NMR-Spektroskopie genutzt (Abbildung 5.3).

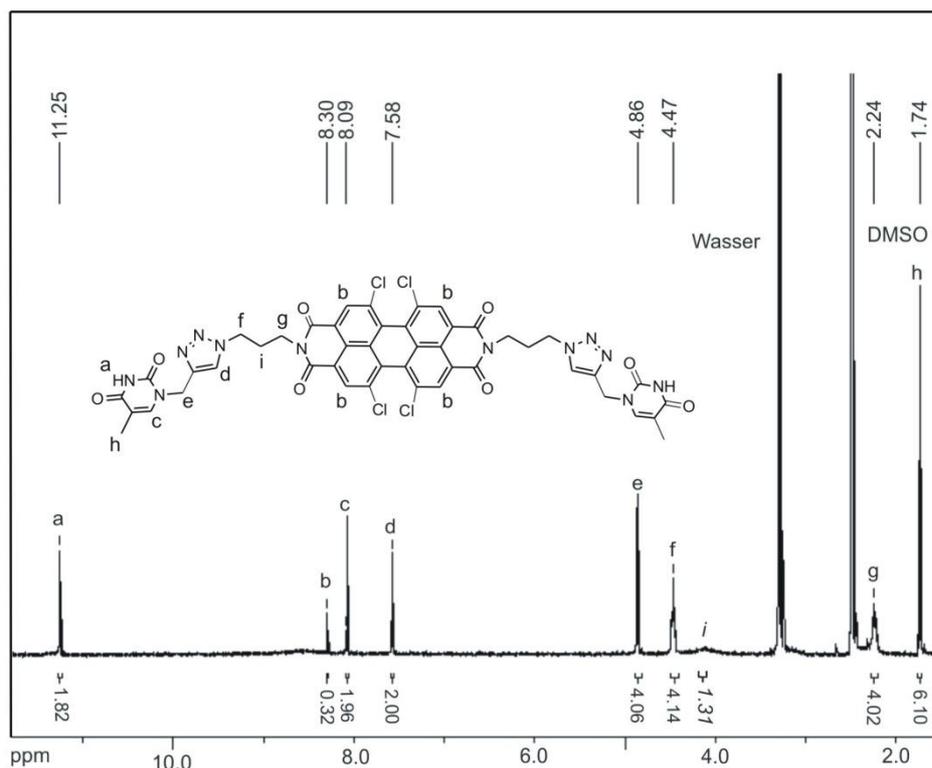


Abbildung 5.3. ^1H -NMR-Spektrum von *N,N'*-Bis(5-methyl-1-((1-(3'-propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **21** wurde in $\text{DMSO-}d_6$ bei 27 °C gemessen.

Im Tieffeld-Bereich konnten bei 11,25 ppm die zwei Imid-Protonen der Thymin-Endgruppe als Singulett nachgewiesen werden. Daran anschließend wurden die zwei Protonen des Triazolrings bei 7,58 ppm und die zwei Protonen der Methin-Gruppe des Thymins bei 8,09 ppm identifiziert. Die aromatischen Protonen des Perylen-Grundgerüsts wurden bei 8,30 ppm lokalisiert. Der Integralwert des Singulett ist kleiner 4, das auf ein Isomergemisch mit vier und fünf Chlor-Atomen am aromatischen Kern schließen lässt. Eine weitere Erklärung kann die kürzere Relaxationszeit dieser aromatischen Protonen im Vergleich zu den anderen Protonen sein, wodurch ein geringerer Wert des Integrals auftritt. Im Hochfeld-Bereich wurden die Protonen der drei Methylen-Gruppen bei 4,86 ppm als Singulett sowie bei 4,47 ppm und 2,24 ppm als Triplett identifiziert. Bei 1,74 ppm wurde die Methyl-Gruppe als Singulett erfasst. Die mittlere Methylen-Gruppe der Propyl-Kette wurde als breiter, unscharfer Peak bei 4,09 ppm ermittelt. Aber auch hier stimmte das Integral nicht mit der Protonenanzahl 4 überein. Durch die zusätzliche Untersuchung mittels ESI-ToF-MS konnte die Struktur des Thymin-funktionalisierten PTCDI **21** eindeutig aufgeklärt werden. In Abbildung 5.4 ist das Gesamtspektrum der ESI-ToF-MS-Messung dargestellt. Es zeigt vier

MS-Peaks mit ihren spezifischen Isotopenmustern, denen mittels Simulation eine Struktur zugewiesen werden konnte. Die zwei größten MS-Peaks entsprechen dem Produkt mit vier Chlor-Atomen am Perylen-Grundgerüst und werden als Li- und Na-Addukt ionisiert. Die kleineren MS-Peaks konnten dem Produkt mit fünf Chlor-Atomen im Perylen-Grundgerüst zugeordnet werden, wobei sie ebenfalls als Li- und Na-Addukt mittels Simulation des Isotopenmusters nachgewiesen wurden.

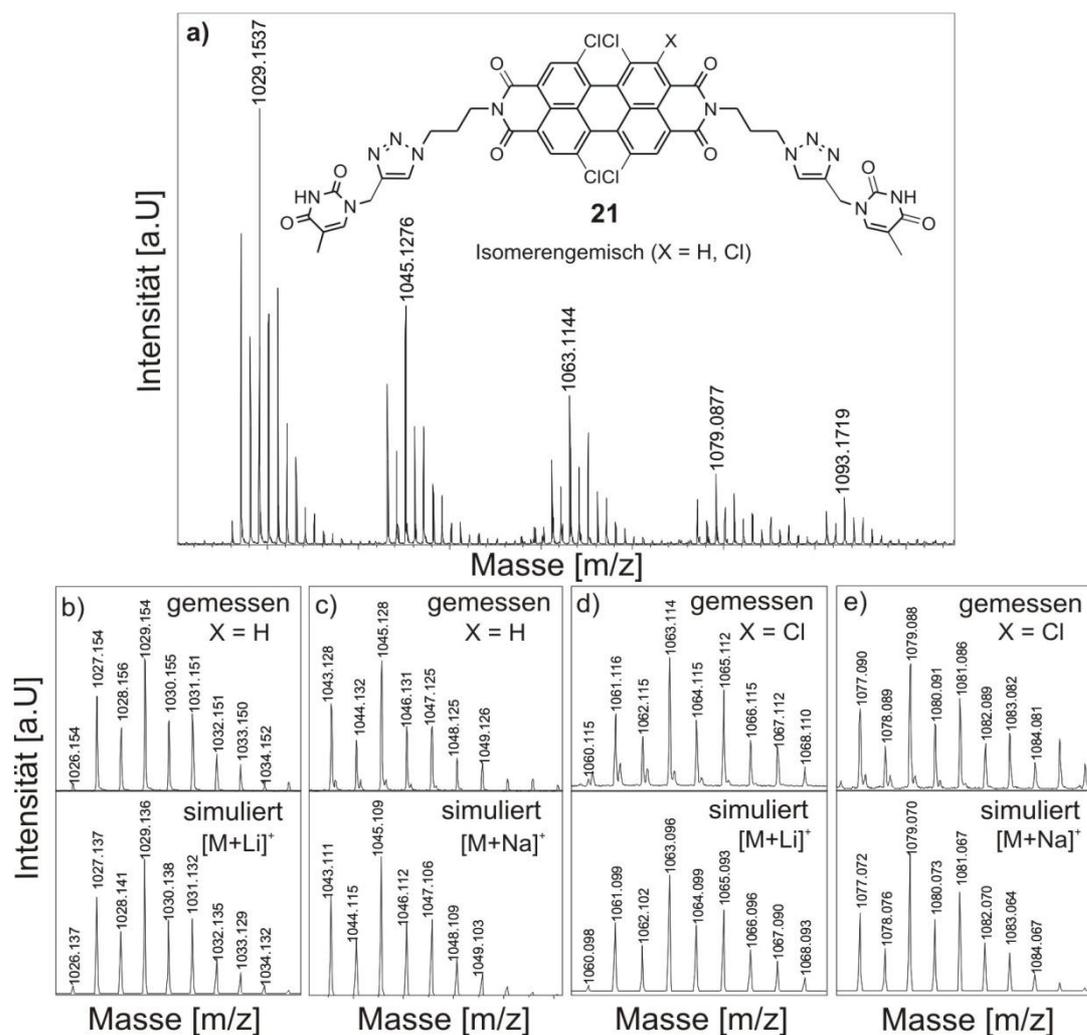
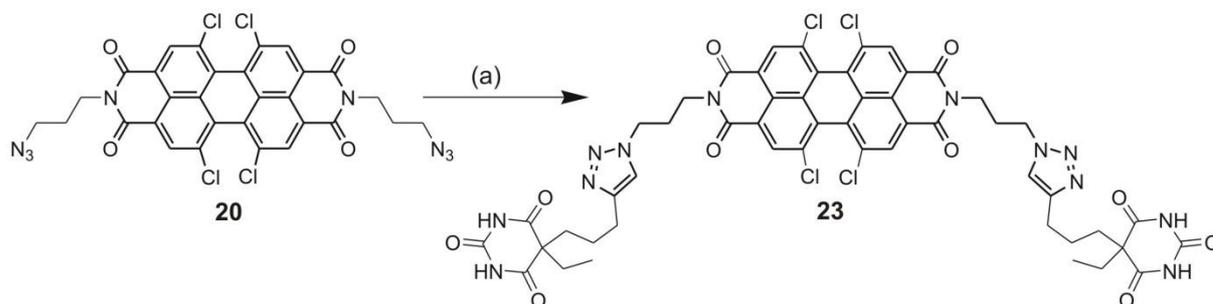


Abbildung 5.4. a) ESI-ToF-MS-Gesamtspektrum von *N,N'*-Bis(5-methyl-1-((1-(3'-propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **21**, b) Isotopenmuster von Perylen-Thymin[4Cl] als $[M+Li]^+$ -Addukt mit $M = C_{46}H_{32}N_{12}O_8Cl_4$ ($M_{\text{ber}} = 1\,020,122$ g/mol), c) Isotopenmuster von Perylen-Thymin[4Cl] als $[M+Na]^+$ -Addukt mit $M = C_{46}H_{32}N_{12}O_8Cl_4$ ($M_{\text{ber}} = 1\,020,122$ g/mol), d) Isotopenmuster von Perylen-Thymin[5Cl] als $[M+Li]^+$ -Addukt mit $M = C_{46}H_{31}N_{12}O_8Cl_5$ ($M_{\text{ber}} = 1\,054,082$ g/mol), e) Isotopenmuster von Perylen-Thymin[5Cl] als $[M+Na]^+$ -Addukt mit $M = C_{46}H_{31}N_{12}O_8Cl_5$ ($M_{\text{ber}} = 1\,054,082$ g/mol).

Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte, dass das Produkt aus einer Mischung von vierfach und fünffach chloriertem PTCDI zusammengesetzt ist. Um eine exakte Chlorierung des Perylen-Grundgerüsts zu erhalten, wurden weitere Experimente nach Shaygan Nia *et al.*²²⁷ durchgeführt. Dabei wurde die Chlorierung mittels Chlorsulfonsäure nach unterschiedlichen Zeitintervallen abgebrochen und der Chlorgehalt mittels Elementaranalyse bestimmt. Mit diesem exakt vierfach chloriertem N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurediimid **20** (Elementaranalyse für Chlor ergibt nach Berechnung 20,42 Ma.-% und nach Messung 20,30 Ma.-%) wurde die Click-Reaktion mit der entsprechenden Alkin-Verbindung der Barbiturat- und Triazin-Wasserstoffbrücke durchgeführt. Zu Beginn der Funktionalisierung des PTCDI mit diesen Wasserstoffbrücken wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie im vorigen Fall angewendet, die jedoch nicht zu einer Umsetzung führten. Die vollständige Einführung der Barbiturat- und Triazin-Endgruppe wurde nach den in der Literatur bekannten Reaktionsbedingungen mit Mikrowelleneinstrahlung erfolgreich durchgeführt²²⁷. In Schema 5.4 ist die Synthese von PTCDI mit Barbiturat-Endgruppen mit den optimierten Reaktionsbedingungen dargestellt.



Schema 5.4. Synthese von N,N'-Bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydropyrimidin-5-yl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-1,6,7,12-tetrachloro-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **23**: (a) 2-Ethyl-2-(1-pentyn-5-yl)barbitursäure **33**, Cu(I), Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA), DIPEA, Toluol/*i*-Propanol/Wasser (3/1/1 v/v/v), 7 h bei 100 W Mikrowellenleistung und 90 °C, 52,8 % d. Th..

Die Click-Reaktion von 2-Ethyl-2-(1-pentyn-5-yl)barbitursäure **33** mit dem Azid-Präkursor des PTCDI wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Isopropanol und Wasser (3/1/1 v/v/v) mit Kupfer(I)iodid, Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA) und DIPEA als Katalysatorsystem unter Mikrowelleneinstrahlung von 100 W bei 90 °C für 7 h durchgeführt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie von Chloroform und MeOH

im Verhältnis von 10:0,4 rein dargestellt. Die Charakterisierung des Produkts erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, ESI-ToF-MS und TGA. In Abbildung 5.5 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Barbiturat-funktionalisierten PTCDI **23** dargestellt. Im Tieffeld-Bereich konnte das Singulett bei 11,58 ppm den vier Imid-Protonen der Barbitursäure und das Singulett bei 7,90 ppm den zwei Protonen des Triazol-Rings zugeordnet werden. Auch in diesem Fall entsprach das Integral des Singuletts bei 8,37 ppm nicht der aromatischen Protonenanzahl 4 für das Perylen-Grundgerüst. Im Hochfeld-Bereich konnten alle Methylen-Gruppen nachgewiesen werden, das heißt bei 4,50 ppm, 2,58 ppm, 2,31 ppm, 1,89 ppm und 1,46 ppm als Triplett oder Multipllett und bei 0,80 ppm als Singulett.

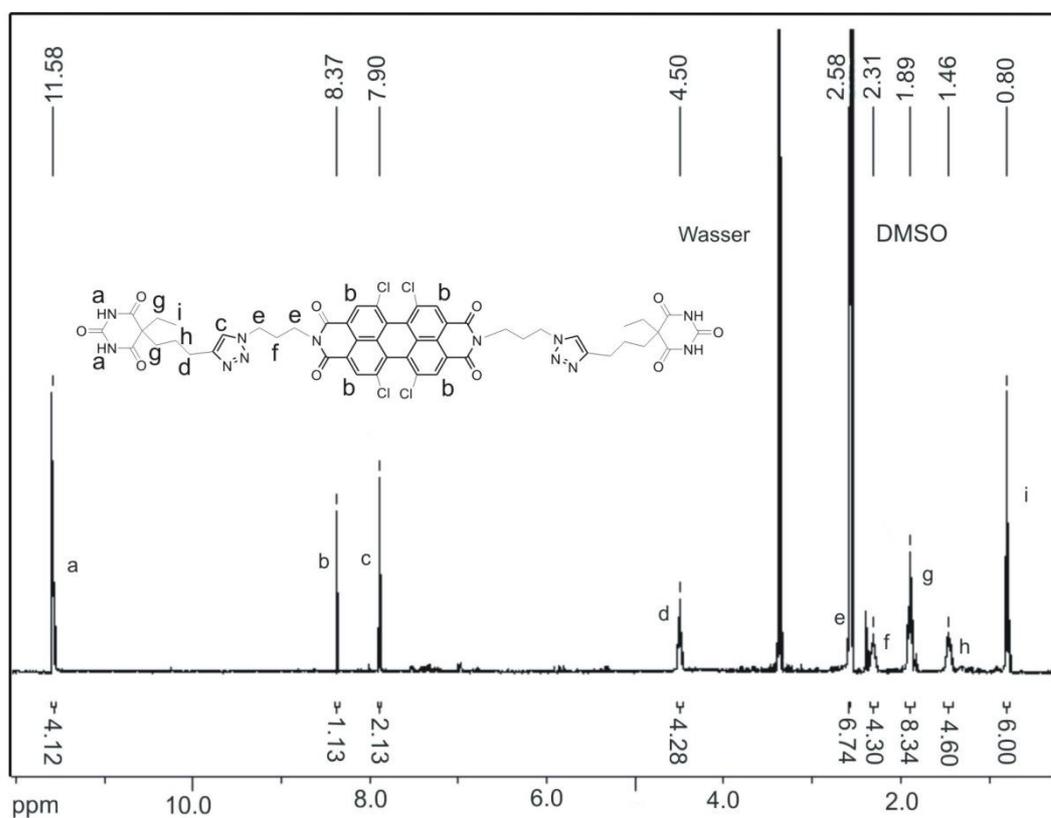


Abbildung 5.5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,6,12,13-Tetrachloro-2,9-bis(3-(4-(4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-anthra-[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon **23** wurde in $\text{DMSO-}d_6$ bei 27 °C gemessen.

Die massenspektrometrische Analyse mittels ESI-ToF bestätigte die Vollständigkeit der Click-Reaktion zu Produkt **23**. In Abbildung 5.6 ist das ESI-ToF-Gesamtspektrum dargestellt. Es zeigt drei MS-Peaks mit den spezifischen Isotopenmustern. Dabei können die zwei größten Peaks dem Produkt **23** mit vier Chlor-Atomen am Perylen-Grundgerüst zugeordnet werden.

Mittels Simulation des Isotopenmusters konnte das Produkt **23** als Radikalkation und K-Addukt nachgewiesen werden. Der dritte MS-Peak entspricht dem Produkt **23** mit sechs Chlor-Atomen und wurde als ein MeOH-Ammonium-Addukt simuliert. Obwohl die Elementaranalyse von 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4:9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid **19** eine vierfache Chlorierung (Elementaranalyse für Chlor ergibt nach Berechnung 26,75 % und nach Messung 23,40-23,90 %) nachweisen konnte, wurden durch die sehr empfindliche ESI-ToF-MS Methode weitere Verunreinigungen im Spurenbereich detektiert.

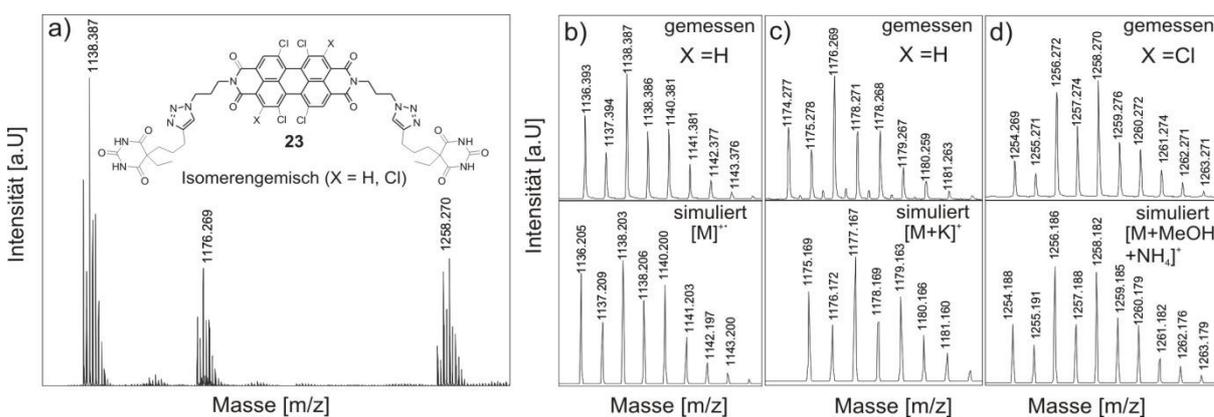
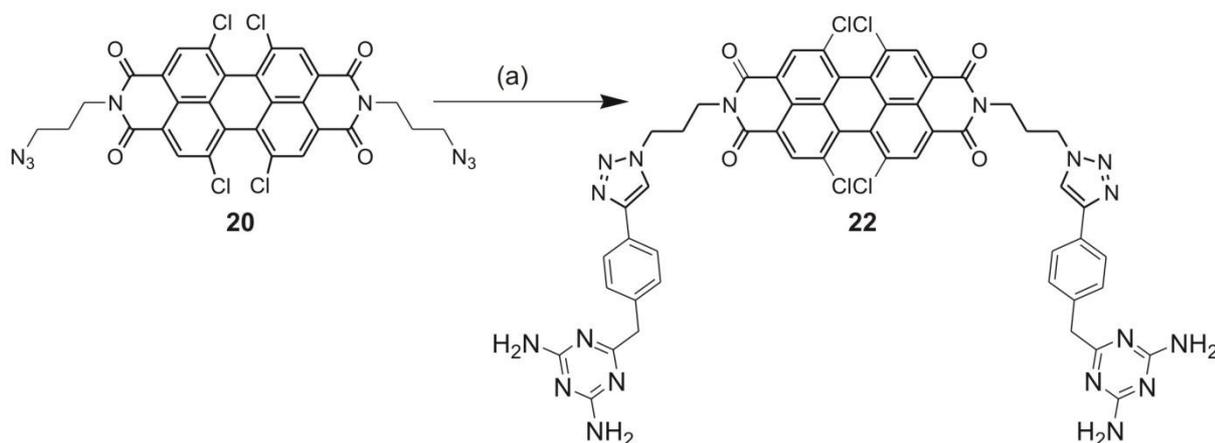


Abbildung 5.6. a) ESI-ToF-MS-Gesamtspektrum von 5,6,12,13-Tetrachloro-2,9-bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydro-pyrimidin-5-yl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-anthra-[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']-diisoquinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon **23**, b) Isotopenmuster von Perylen-Barbiturat[4Cl] als $[M]^+$ -Addukt mit $M = C_{52}H_{44}N_{12}O_{10}Cl_4$ ($M_{ber} = 1\,136,205$ g/mol), c) Isotopenmuster von Perylen-Barbiturat[4Cl] als $[M+K]^+$ -Addukt mit $M = C_{52}H_{44}N_{12}O_{10}Cl_4$ ($M_{ber} = 1\,136,205$ g/mol), d) Isotopenmuster von Perylen-Barbiturat[6Cl] als $[M+MeOH+NH_4]^+$ -Addukt mit $M = C_{52}H_{42}N_{12}O_{10}Cl_6$ ($M_{ber} = 1\,204,127$ g/mol).

Zuletzt wurde die Triazin-Endgruppe in das Perylentetracarbonsäurediimid-Gerüst eingeführt. Dafür wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie im Fall der Funktionalisierung mit der Barbiturat-Endgruppe verwendet. In Schema 5.5 ist die entsprechende Synthese dargestellt.



Schema 5.5. Synthese von *N,N'*-Bis(3-(4-(4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **22**: (a) 6-(4-Ethynylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin **35**, Cu(I)I, TBTA, DIPEA, Toluol/*i*-Propanol/Wasser (3/1/1, v/v/v), 6 h bei 100 W Mikrowellenleistung und 90 °C, 26,3 % d. Th..

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produkts **22** konnte keine Säulenchromatographie zur Reinigung durchgeführt werden. Überschüssiges 6-(4-Ethynylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin **35** wurde mit MeOH entfernt und anschließend der Ausgangsstoff (Azid-funktionalisiertes PTCDI **20**) mit Dichlormethan in einer Soxhlet-Apparatur ausgewaschen. Das Produkt **22** wurde schließlich mit einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und MeOH im Verhältnis 1:1 in einer Soxhlet-Apparatur rein dargestellt. Die Charakterisierung und Prüfung der Reinheit erfolgte wie zuvor mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, ESI-ToF-MS und TGA. In Abbildung 5.7 ist das in $\text{DMSO-}d_6$ gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Triazin-funktionalisiertem PTCDI **22** dargestellt.

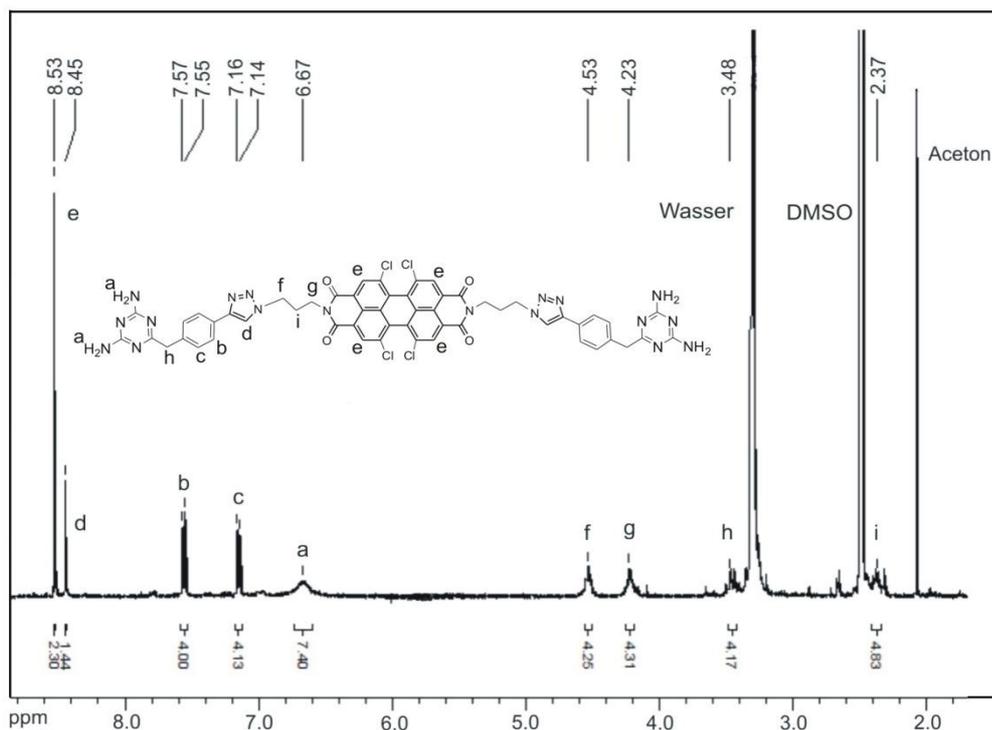


Abbildung 5.7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,6,12,13-Tetrachloro-2,9-bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydro-pyrimidin-5-yl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-propyl)anthra-[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']-diisoquinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon **22** wurde in $\text{DMSO-}d_6$ bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen.

Im Tieffeld-Bereich wurden die zwei Protonen der Methin-Gruppe des Triazol-Rings bei 8,45 ppm sowie die acht aromatischen Protonen des Phenyl-Rings bei 7,55 ppm und 7,14 ppm identifiziert. Die aromatischen Protonen des Perylen-Grundgerüsts wurden bei 8,53 ppm ermittelt, wobei das Integral des Singulett jedoch nicht der Protonenanzahl 4 entspricht. Die acht Protonen der Amin-Gruppen erschienen bei 6,67 ppm als breiter Peak. Im Hochfeld-Bereich wurden die vier Methylen-Gruppen bei 4,53 ppm, 4,23 ppm, 3,48 ppm und 2,37 ppm nachgewiesen. Die ESI-ToF-MS-Analyse bestätigte ebenfalls die Reinheit und Struktur des Produkts **22**, wie es anhand des MS-Gesamtspektrums in Abbildung 5.8 ersichtlich ist. Dieses Spektrum zeigt zwei markante MS-Peaks, die durch Simulation des Isotopenmusters als Radikalkation und Na-Addukt nachgewiesen wurden. Beide Addukte entsprechen dem Produkt **22** mit vier Chlor-Atomen am aromatischen Perylen-Grundgerüst. Bei dem Na-Addukt handelt es sich um ein Na-Cluster, wobei sich wahrscheinlich vier Na-Ionen mit vier Protonen des Triazins austauschen. Das fünfte Na-Ion dient zur Ionisation des Moleküls.

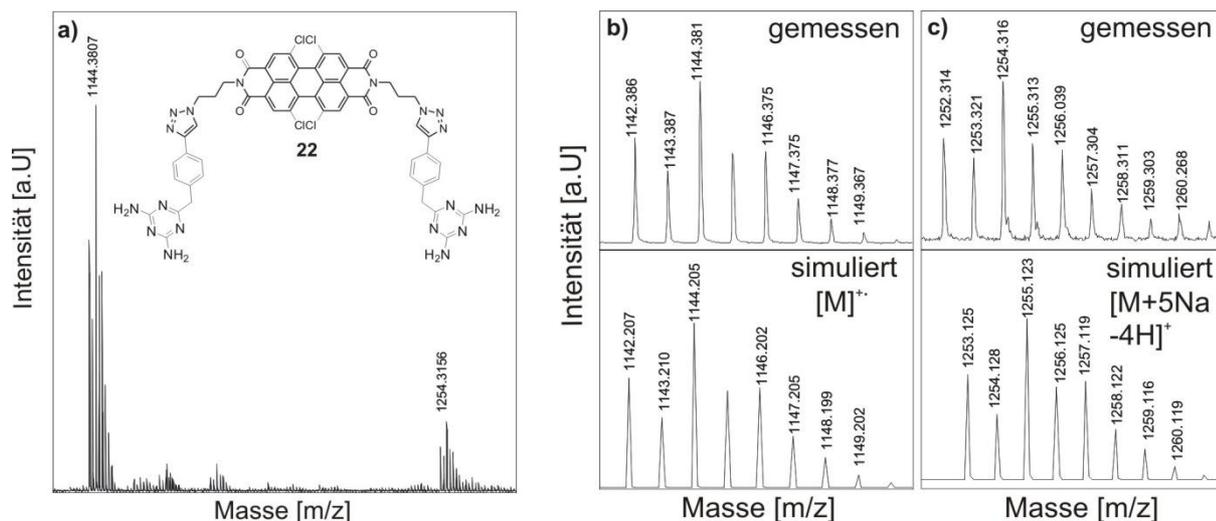


Abbildung 5.8. a) ESI-ToF-MS-Gesamtspektrum von 5,6,12,13-Tetrachloro-2,9-bis(3-(4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon **22**, b) Isotopenmuster von Perylen-Triazin[4Cl] als $[M]^+$ -Addukt mit $M = C_{54}H_{38}N_{18}O_4Cl_4$ ($M_{ber} = 1\ 142,207$ g/mol), c) Isotopenmuster von Perylen-Triazin[4Cl] als $[M+5Na-4H]^+$ -Addukt mit $M = C_{54}H_{38}N_{18}O_4Cl_4$ ($M_{ber} = 1\ 142,207$ g/mol).

Neben der Strukturaufklärung wurde auch das thermische Verhalten der Wasserstoffbrücken-tragenden PTCDI-Derivate mittels TGA untersucht. Abbildung 5.9 zeigt zur besseren Vergleichbarkeit die drei TGA-Messkurven dieser Derivate mit Thymin- **21**, Triazin- **22** oder Barbiturat-Endgruppen **23** in einem Diagramm. Die einzelnen TGA-Kurven sind für eine genauere Betrachtung im Anhang C aufgeführt. In Abbildung 5.9 sind drei unterschiedliche Massenverlustverläufe ersichtlich, die jeweils mehrstufige Prozesse darstellen. Bei dem Triazin- **22** und Barbiturat-funktionalisiertem PTCDI **23** sind im Temperaturbereich von 0-250 °C Massenverluste kleiner als 2-3 Ma.-% zu beobachten, die auf den Verlust eines Chlor-Atoms schließen lassen. Ab einer Temperatur von 271 °C wird bei dem PTCDI mit Triazin-Endgruppen **22** ein zweistufiger Massenverlustprozess beobachtet, wobei der Triazin-Ring mit Phenyl-Gruppe (18 Ma.-%) und anschließend der zweite Triazin-Ring mit der Phenyl- und Triazol-Gruppe abgespalten werden. Im Fall des Barbiturat-funktionalisierten PTCDI **23** tritt ab einer Temperatur von 297 °C ein einstufiger Massenverlustprozess ein. Dabei wurden 55 Ma.-% der Molekülmasse abgespalten, die insgesamt der Masse von zwei Barbiturat-Ringen entspricht. Das PTCDI mit Thymin-Endgruppen **21** zeigte im Vergleich zu den anderen beiden Produkten eine Kurve mit geringen Massenverlusten, die lediglich auf den Verlust von vier Chlor-Atomen hinweisen. Eine ähnliche Kurve konnte bereits für Thymin-

funktionalisiertes Terthiophen **10** beobachtet werden und deutet auf eine thermische Stabilisierung des Thymin-Rings hin.

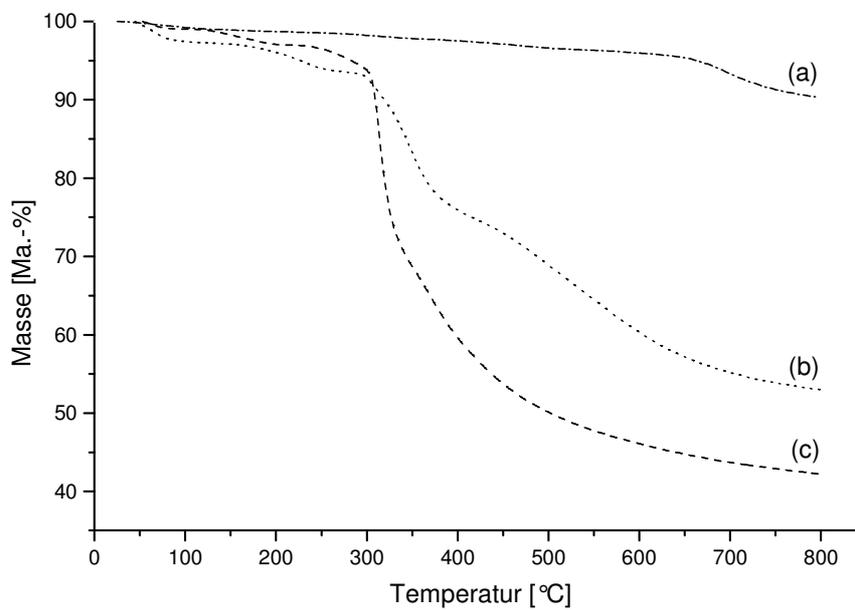


Abbildung 5.9. TGA-Untersuchung (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min) von (a) Thymin-**21**, (b) Triazin-**22** und (c) Barbiturat-funktionalisiertem PTCDI **23**.

6 Charakterisierung der supramolekularen P3HT- und PTCDI-Derivate

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit der Bestimmung der Bandlücken in den funktionalisierten P3HT- und PTCDI-Derivaten mit Wasserstoffbrücken. In Kapitel 6.1 werden die optischen Bandlücken (E_g^{opt}) mittels optischer UV/Vis-Spektroskopie im UV-Bereich von 200-400 nm und im sichtbaren Bereich von 400-800 nm bestimmt und erläutert. Für die Bestimmung der elektrochemischen Bandlücken (E_g^{chem}) wird die sogenannte Zyklovoltammetrie verwendet. Kapitel 6.2 beschreibt kurz diese Methode und den verwendeten experimentellen Aufbau.

6.1 Bestimmung von E_g^{opt} mittels UV/Vis-Spektroskopie

Für die Charakterisierung der elektrooptischen Eigenschaften der P3HT- und PTCDI-Derivate wurden Absorptionsspektren mittels UV/Vis-Spektroskopie aufgenommen. Die Absorption entspricht der ersten optischen Anregung vom höchsten, besetzten Molekülorbital zu dem niedrigsten, unbesetzten Molekülorbital. E_g^{opt} der meisten konjugierten Polymere ist rund 2 eV groß, das heißt diese Materialien absorbieren in einem Bereich kleiner als 650 nm und nehmen somit nur einen Teil des Sonnenspektrums auf²³⁰. Das Minimieren der Bandlücke zwischen HOMO- und LUMO-Level führt folglich zu einer Erhöhung der Lichtabsorption.

6.1.1 Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen der Absorptionsspektren von [Br/Br]-P3HT **12**, [Eth/Eth]-P3HT **14**, [Thy/Thy]-P3HT **15** und [Ham/H]-P3HT **16** wurden anfangs in Chloroform durchgeführt. In Abbildung 6.1 sind alle Absorptionsspektren für die P3HT-Derivate in Lösung vergleichend in einem Diagramm dargestellt. Um die Absorption der Endgruppen-funktionalisierten Polymere vergleichen zu können, musste das Molekulargewicht bei 2 000 g/mol konstant gehalten werden, da das Absorptionmaximum (λ_{max}) von P3HT stark vom Molekulargewicht und dem daraus resultierenden Anstieg der Konjugationslänge abhängig ist. Die in Abbildung 6.1 dargestellten Absorptionen der P3HT-Derivate in Lösung zeigen kaum Änderungen durch die Variation der Endgruppen. λ_{max} liegt dabei zwischen 419 nm und 439 nm (Tabelle 6.1).

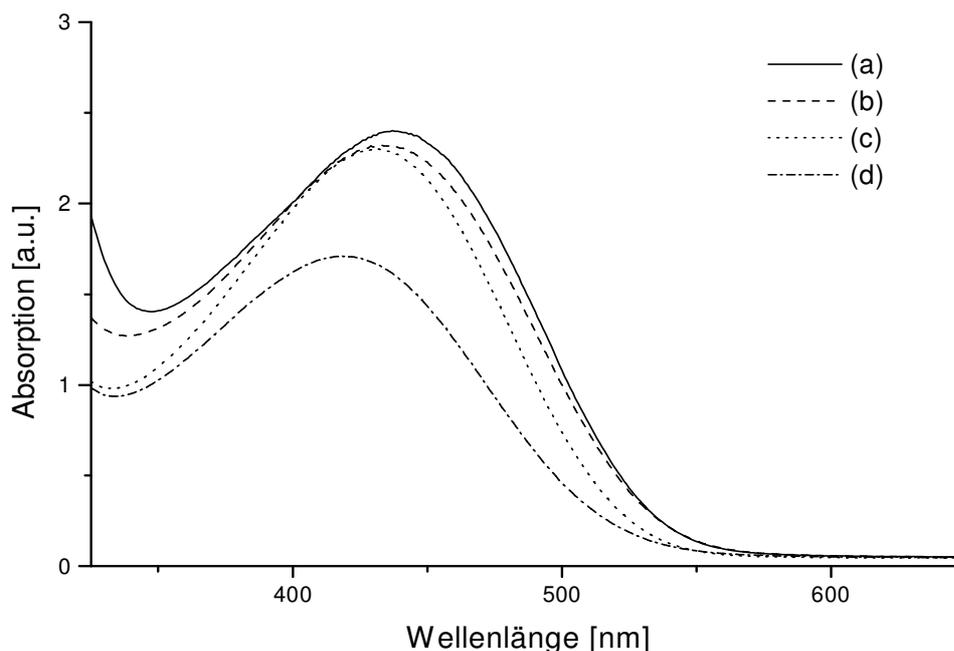


Abbildung 6.1. Als Lösung aufgenommene UV/Vis-Spektren von (a) [Ham/H]-P3HT **16**, (b) [Thy/Thy]-P3HT **15**, (c) [Br/Br]-P3HT **12** und (d) [Eth/Eth]-P3HT **14**.

Es ist bekannt, dass sich die Bandlücke zwischen HOMO- und LUMO-Level durch die erhöhte intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Ketten in Lösung vergrößert^{23,126}. Mesoskopisch geordnete Phasen hingegen weisen in Feststofffilmen von konjugierten Polymeren im Gegensatz zu den ungeordneten Phasen in Lösung eine signifikant kleinere Bandlücke auf. Diese Ordnung, die durch die Regioregularität der Seitenketten wie zum Beispiel in HT-P3HT erzeugt wird, führt zu lamellaren Strukturen, die durch die Seitenketten getrennt sind²³⁰. Daraufhin wurde mittels einfacher Auftropf- und Abdampfmethode auf einer Glasküvette ein Film der jeweils verschiedenen P3HT-Derivate hergestellt. Diese Methode wurde für eine erste Abschätzung zur Bestimmung der Bandlücken in den Polymerproben herangezogen. Generell wird ein Film eigentlich durch einen definierten *spin-coating*-Beschichtungsprozess auf einer Glasplatte erzeugt. Da die technischen Möglichkeiten nicht vorhanden waren, musste in dieser Arbeit darauf verzichtet werden. Nach Stenzel²³¹ kann E_g^{opt} durch eine Abschätzung der energiearmen Absorptionskante ($\lambda_{\text{max}}^{\text{onset}}$) im Absorptionsspektrum bestimmt werden, wie es in Gleichung 5 formuliert ist. In Abbildung 6.2 sind alle Absorptionsspektren für die P3HT-Derivate als Film zusammenfassend in einem Diagramm dargestellt.

Gleichung 5:
$$E_g^{\text{opt}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{max}}^{\text{onset}}}$$

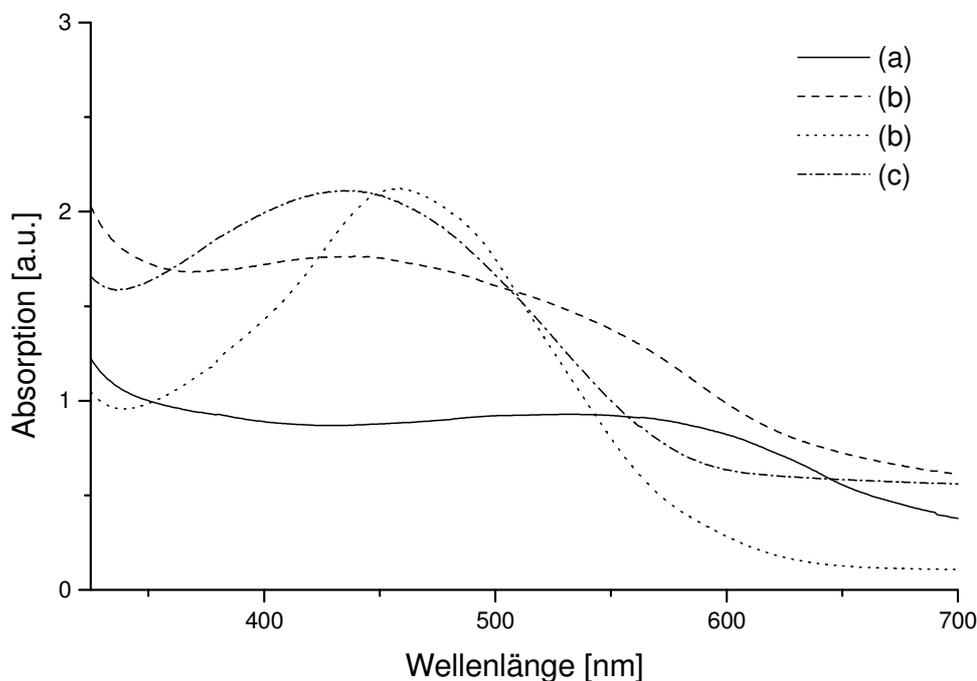


Abbildung 6.2. Als Film aufgenommene UV/Vis-Spektren von (a) [Ham/H]-P3HT **16**, (b) [Thy/Thy]-P3HT **15**, (c) [Eth/Eth]-P3HT **14** und (d) [Br/Br]-P3HT **12**.

Abbildung 6.2 zeigt, dass die mit Wasserstoffbrücken-funktionalisierten P3HT-Derivate gegenüber [Br/Br]-P3HT **12** und [Eth/Eth]-P3HT **14** deutlich in den sichtbaren Bereich verschoben sind (Rotverschiebung). Die Werte für $\lambda_{\text{max}}^{\text{onset}}$ wurden durch das Anlegen einer Tangente an den *onset*-Punkt (Startpunkt) der Absorption bestimmt und abgelesen, und die für E_g^{opt} und λ_{max} berechneten Werte der P3HT-Derivate in Lösung oder als Film sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1. Ergebnisse der UV/Vis-Untersuchungen von P3HT mit verschiedenen Endgruppen in Lösung und als Film.

Nr.	Polymer mit Endgruppe	λ_{max} in Lösung [nm] ^a	$\lambda_{\text{max}}^{\text{onset}}$ als Film [nm]	E_g^{opt} [eV] ^b
1	[Br/Br]-P3HT	419	588	2,11
2	[Eth/Eth]-P3HT	430	592	2,09
3	[Ham/H]-P3HT	439	653	1,90
4	[Thy/Thy]-P3HT	434	682	1,82

^a P3HT-Derivate wurden in Chloroform (HPLC-Grad) gelöst.

^b Berechnung von E_g^{opt} nach Gleichung 5.

Obwohl die Unterschiede der Absorptionen in Lösung (Nr. 1 bis 4 in Tabelle 6.1) nur sehr gering sind, zeigen die berechneten E_g^{opt} eine fallende Tendenz auf. Mit Wasserstoffbrücken-funktionalisierte Polymere weisen kürzere Bandlücken auf. Im Fall des P3HT mit dem Hamilton-Rezeptor **16** liegt diese bei 1,89 eV und die des Thymin-funktionalisierten P3HT **15** bei 1,82 eV. Die Verringerung der Bandlücke deutet auf ein erweitertes konjugiertes System und auf eine Erhöhung der Ordnung durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Die Wasserstoffbrücken-funktionalisierten PTCDI-Derivate **21**, **22** und **23** wurden ebenfalls mittels der UV/Vis-Spektroskopie untersucht²²⁷. Dafür wurden die Proben **21**, **22** und **23** in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und MeOH in einem Verhältnis von 1:1 (v/v) gelöst. In Abbildung 6.3 sind die Absorptionsspektren der PTCDI-Derivate mit Thymin- **21**, Triazin- **22** und Barbiturat-Gruppe **23** zum Vergleich in einem Diagramm dargestellt.

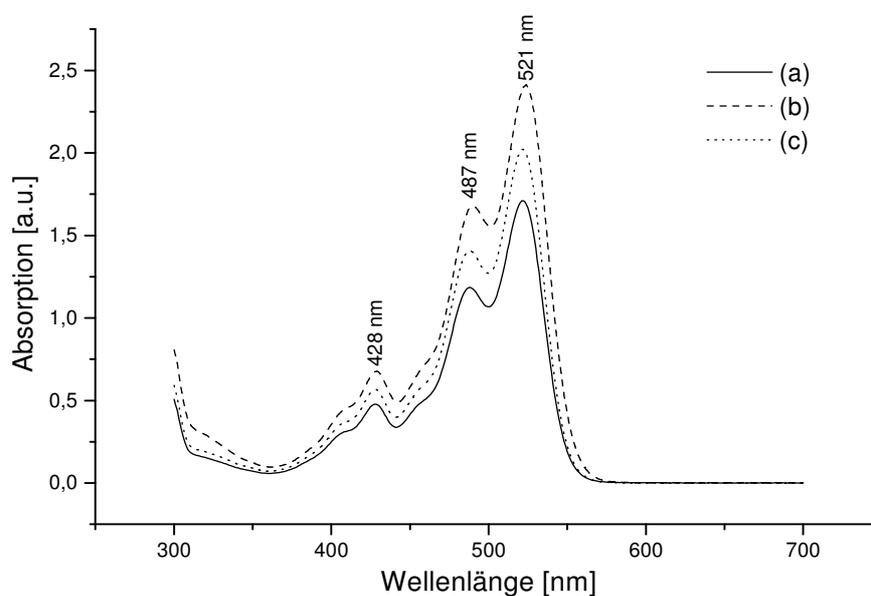


Abbildung 6.3. Als Lösung aufgenommene UV/Vis-Spektren von (a) N,N'-Bis(5-methyl-1-((1-(3'-propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **21**, (b) N,N'-Bis(3-(4-(4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **22** und N,N'-Bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydropyrimidin-5-yl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **23**²²⁷.

Charakteristisch für das Perylen-Grundgerüst ist die ausgeprägte Absorptionsstruktur mit drei markanten Absorptionsbanden, die in den UV/Vis-Spektren der funktionalisierten PTCDI-Derivate wiederzufinden sind. Im UV/Vis-Bereich bei 487 nm und 521 nm existieren zwei markante Absorptionsbanden, die dem elektronischen Übergang S_0-S_1 zugewiesen werden können. Dieser Übergang besitzt eine hohe Energie und hat ein Übergangsdipolmoment von $2,0 \times 10^{-29}$ cm (Oszillatorlänge $f = 0,3$) sowie eine Polarisation entlang der Moleküllängsachse. Eine weitere ausgeprägte Absorptionsbande erscheint bei 428 nm und entspricht dem elektronischen Übergang S_0-S_2 . Das Übergangsdipolmoment ist hier senkrecht zu dem S_0-S_1 -Übergang polarisiert, und die Intensität hängt von den Substituenten in der *bay*-Region ab. Der vibronische Zustand erreicht eine Energieordnung von zirka 1 300 1/cm, die typisch für die Perylen-Grundgerüst-Vibration ist. Im Gegensatz dazu wird der hohe S_0-S_2 -Übergang nicht beobachtet, wenn sich keine Substituenten in der *bay*-Region befinden²³². Berechnungen der Molekülorbitale des Imid-Stickstoffs haben ergeben, dass die beiden HOMO- und LUMO-Orbitale der PTCDI-Farbstoffe einen Knoten aufweisen. Deshalb haben die Substituenten an diesem Atom keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Chromophore. Der Imid-Sauerstoff dagegen weist eine signifikante Amplitude für beide Grenzorbitale auf.

6.1.2 Schlussfolgerungen

Die UV/Vis-Untersuchungen der verschiedenartig funktionalisierten P3HT-Polymere zeigen in Lösung kaum Abweichungen von den Absorptionsmaxima der nicht-funktionalisierten Polymere. Dagegen verschieben sich die Absorptionsmaxima dieser Polymere, die als Film vermessen sind, im Vergleich zu [Br/Br]- **12** und [Eth/Eth]-P3HT **14** zu größeren Wellenlängen. Ein Grund dafür ist vermutlich die zunehmende Ordnung durch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffbrücken am P3HT. Durch die Vergrößerung der Konjugationslänge tritt eine Rotverschiebung ein. Die UV/Vis-Spektren der PTCDI-Derivate mit Thymin- **21**, Triazin- **22** und Barbiturat-Endgruppen **23** zeigen keine Unterschiede im Absorptionmuster. Die Funktionalisierung im *peri*-Bereich hat keine Veränderung der Absorption zur Folge, da der elektronische Einfluss auf das Perylen-Grundgerüst zu gering ist.

6.2 Bestimmung der E_g^{chem} mittels zyklischer Voltammetrie^{21,233,234}

Neben den optischen Messungen können auch elektrochemische Methoden zur Bestimmung der Energiedifferenz der Grenzorbitale und demzufolge zur Bestimmung der Bandlücke herangezogen werden. Die energetische Position der HOMO- und LUMO-Levels werden aus den Redoxpotentialen abgeleitet, wobei die Oxidations- und Reduktionspotentiale von halbleitenden Materialien mittels der Zyklovoltammetrie ermittelt werden.

6.2.1 Methode der Zyklovoltammetrie²³⁴

Die Zyklovoltammetrie, die auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet wird, ist ein analytisches Verfahren zur Untersuchung von Elektronentransferprozessen von chemischen Reaktionen. Die Methode wurde entwickelt, als die Erkenntnis eintrat, dass die Kinetik solcher homogener oder heterogener Elektronentransferprozesse, deren Betrag von Aktivierungsparametern abhängt, eine endliche Geschwindigkeit aufweist. Die Zyklovoltammetrie wird in der Biochemie und Makromolekularen Chemie zur Charakterisierung von Multielektronentransferprozessen angewendet. Dabei geben die Zyklovoltammogramme nicht nur einen Einblick in thermodynamische Parameter wie beispielsweise das Redoxpotential, sondern auch unmittelbar in die Kinetik von Elektrodenreaktionen, die sowohl die homogenen und heterogenen Elektronentransferschritte als auch angekoppelte chemische Reaktionen umfassen können. Für den experimentellen Aufbau wird eine stationäre Arbeitselektrode in einen Elektrolyten eingetaucht. Das Anfangspotential (E_i) dieser Elektrode verändert sich linear mit der Zeit ($E(t)$) und nach Erreichen des Umkehrpotentials (E_λ) kehrt es zeitlich linear zum Ausgangswert zurück. Dabei verhält sich die Vorschubgeschwindigkeit (*sweep*-Geschwindigkeit) v gemäß Gleichung 7. Diese Gleichung ist wichtig für die Zyklovoltammetrie, da über sie die Zeitskala des Experiments eingestellt wird.

Gleichung 6:
$$v = \frac{dE}{dt}$$

Des Weiteren wird der Arbeitselektrode zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Grund- oder Leitelektrolyt zugesetzt. Es werden Alkalimetall- oder Tetraalkylammonium-Salze verwendet, wobei die Tetraalkylammonium-Salze, die sich durch eine hohe Zersetzungsspannung auszeichnen, auch in aprotischen Lösungsmitteln

verwendet werden können. Zusätzlich ist das Arbeitselektrodenpotential (E) immer auf eine nicht-polarisierte Referenzelektrode wie zum Beispiel eine Ag/AgCl-Elektrode oder *saturated calomel electrode* (SCE) bezogen, da absolute Einzelelektrodenpotentiale nicht gemessen oder eingestellt werden können. Diese Zweielektrodenanordnung ist bei Elektrolytlösungen mit hoher Leitfähigkeit zur Messung von kleinen Strömen hinreichend verwendbar. Im Fall von schlecht leitenden Elektrolyten (aprotischen Lösungsmitteln) und hohen Messströmen ist die angelegte Zellspannung nicht mehr mit der Sollspannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode identisch. Ein zusätzlicher Potentialabfall wird durch den Widerstand des Elektrolyten hervorgerufen, der durch den Strom $I(t)$ entsteht. Außerdem zerstören hohe Messströme, die durch hohe Vorschubgeschwindigkeiten entstehen, die Referenzelektrode. Mit Hilfe eines Potentiostaten in Verbindung mit einer Dreielektrodenanordnung können diese beiden Effekte weitgehend vermieden werden. Dazu wird der Strom über die Arbeits- und eine zusätzliche Hilfs- oder Gegenelektrode geleitet. Dies führt dazu, dass die Referenzelektrode aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt.

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion²³³

Für die Endgruppen-funktionalisierten P3HT-Derivate wurde ein Aufbau genutzt, wie er in Kapitel 6.1.1 beschrieben ist. Die Arbeitselektrode wurde mit den einzelnen Polymerproben beschichtet und im Vakuumofen getrocknet. Anschließend wurden alle drei Elektroden in eine Lösung aus Acetonitril mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat als Leitelektrolyt eingetaucht. Ferrocen (Fc/Fc^+) wurde bei der Messung von [Br/Br]-P3HT **12** in die Lösung hinzugefügt und ebenfalls vermessen (Abbildung 6.4 (d)). Das gemessene Redoxpotential von Ferrocen betrug für das Oxidationspotential 0,365 V und für das Reduktionpotential 0,589 V und wurde stellvertretend für alle Messungen der P3HT-Derivate als interner Standard verwendet. Die Vorschubgeschwindigkeit v betrug in dem Messbereich von -2,5 V bis 1,5 V für alle Messungen 100 mV/s. In Abbildung 6.4 sind alle Zyklovoltammogramme der P3HT-Derivate in einem Diagramm dargestellt.

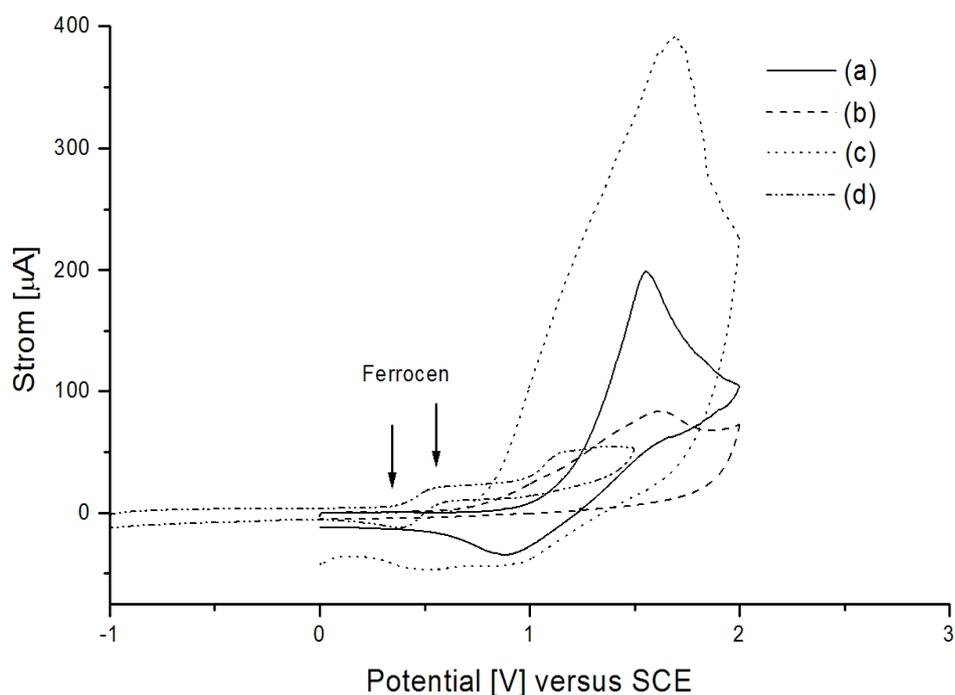


Abbildung 6.4. Zyklovoltammogramme von (a) [Ham/H]-P3HT **16**, (b) [Thy/Thy]-P3HT **15**, (c) [Eth/Eth]-P3HT **14**, (d) [Br/Br]-P3HT **12** mit Ferrocen als internem Standard.

Alle P3HT-Proben zeigen irreversible Oxidations-Peaks mit verschiedenen Maxima. Für die Berechnung der energetischen Positionen des HOMO- und LUMO-Levels werden die Anfangsredoxpotentiale ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}/E_{\text{red}}^{\text{onset}}$) verwendet. Mit Gleichung 7 und Gleichung 8 werden die energetischen Levels unter Korrektur des entsprechenden Redoxpotentials des internen Standards Ferrocen berechnet. Im Fall der P3HT-Derivate ist ausschließlich die Ermittlung des Anfangsoxidationspotentials ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) möglich, so dass nur die HOMO-Levels nach Gleichung 5 berechnet werden. Die LUMO-Levels hingegen sind nach Gleichung 9 aus den berechneten HOMO-Levels und den Werten für $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ aus den UV/Vis-Messungen berechnet²³³. Die Ergebnisse aller Berechnungen der energetischen Levels für die P3HT-Derivate sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

$$\text{Gleichung 7: } HOMO = -e(E_{ox}^{onset} - E_{Ferr,ox}^{onset} + 4,8)$$

$$\text{Gleichung 8: } LUMO = -e(E_{red}^{onset} - E_{Ferr,red}^{onset} + 4,8)$$

$$\text{Gleichung 9: } E_g^{opt} = LUMO - HOMO$$

Tabelle 6.2. Berechnung der HOMO- und LUMO-Levels der funktionalisierten P3HT-Derivate mittels des Oxidationspotentials und der optischen Bandlücke.

Probe	λ_{max}^{onset} als Film [nm]	E_{ox}^{onset} [V]	E_{red}^{onset} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV] ^b	E_g^{opt} [eV] ^c
[Br/Br]-P3HT 12	588	0,934	- ^a	-5,37	-3,26	2,11
[Eth/Eth]-P3HT 14	592	0,749	- ^a	-5,18	-3,09	2,09
[Thy/Thy]-P3HT 15	682	0,727	- ^a	-5,16	-3,34	1,82
[Ham/H]-P3HT 16	653	1,097	- ^a	-5,53	-3,63	1,90

^a Kein Anfangsreduktionspotential gemessen.

^b Berechnung des LUMO-Levels nach Gleichung 7.

^c Die optische Bandlücke wurde nach Gleichung 4 berechnet.

Aus den Berechnungen geht hervor, dass von [Br/Br]-P3HT **12** nach [Eth/Eth]-P3HT **14** das LUMO-Energieniveau und gleichzeitig auch das HOMO-Level sinken. Schließlich resultiert dies in einer gleich großen Bandlücke von rund 2,10 eV. Durch die Funktionalisierung mit den Wasserstoffbrücken steigt das Niveau des LUMO-Levels in beiden P3HT-Derivaten. Im Fall des P3HT mit Hamilton-Rezeptor **16** erfolgt eine Anhebung des HOMO-Levels, die wiederum in einer Bandlücke von 1,90 eV resultiert. Für das Thymin-funktionalisierte P3HT **15** bleibt das HOMO-Level auf dem nahezu gleichen Energieniveau wie bei [Eth/Eth]-P3HT **14** und führt zu einer Bandlücke von 1,82 eV. Diese ist somit kleiner als die Bandlücke von [Ham/H]-P3HT **16**.

Wie zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt, dient die Bestimmung der Energieniveaus zur Optimierung des Elektronentransfers zu dem entsprechenden Elektronenakzeptor. Die funktionalisierten PTCDI-Derivate mit den komplementären Wasserstoffbrücken Barbiturat-**23** oder Triazin-Gruppe **22** wurden ebenfalls mit der Zyklovoltammetrie vermessen. Für die Bestimmung der Energieniveaus in den PTCDI-Derivaten wurde das Ferrocen neu vermessen. Das gemessene Redoxpotential von Ferrocen betrug für das Oxidationspotential 0,332 V und für das Reduktionspotential 0,545 V. Ferrocen wurde stellvertretend für alle Messungen der PTCDI-Derivate als interner Standard verwendet. Für die Berechnung der energetischen Positionen der HOMO- und LUMO-Levels wurden ebenfalls die *onset*-Punkte der

Redoxpotentiale verwendet. In Abbildung 6.5 ist das Zyklovoltammogramm des Triazin-funktionalisierten PTCDI **22** dargestellt. Dabei fallen zwei markante Reduktions-Peaks im kathodischen Messbereich auf, die für das Perylen-Grundgerüst charakteristisch sind. Der Reduktionsprozess erfolgt in zwei Ein-Elektronen-Übergängen und ist in diesem Fall irreversibel. Zusätzlich wird ein irreversibler Oxidations-Peak im anodischen Messbereich beobachtet.

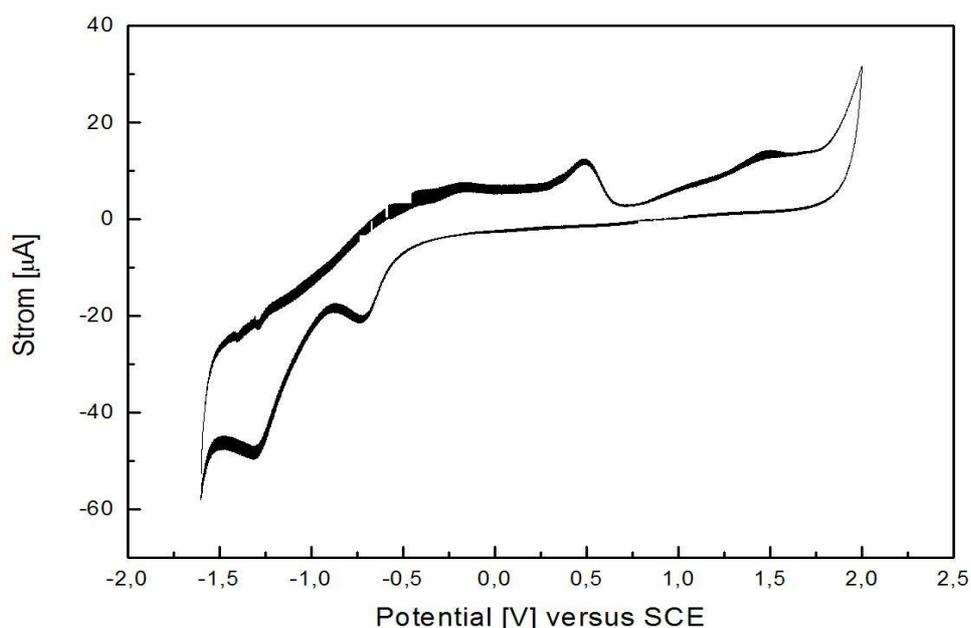


Abbildung 6.5. Zyklovoltammogramm von N,N'-bis(3-(4-(4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid **22** in Acetonitril mit Ferrocen als internem Standard.

Das in Abbildung 6.6 dargestellte Zyklovoltammogramm des Barbiturat-funktionalisierten PTCDI **23** ist schwach ausgeprägt. Auch hier sind zwei irreversible Oxidation-Peaks ($E_{\text{ox1}}^{\text{onset}}/E_{\text{ox2}}^{\text{onset}}$) im kathodischen Messbereich zu beobachten. Im anodischen Messbereich dagegen ist ein schwacher Reduktion-Peak ($E_{\text{red1}}^{\text{onset}}$) feststellbar. Ausgehend von den Redoxpotentialen der mittels Wasserstoffbrücken-funktionalisierten PTCDI-Derivate wurden nach Gleichung 7 und Gleichung 8 die entsprechenden HOMO- und LUMO-Levels sowie nach Gleichung 9 die E_g^{chem} berechnet. Alle Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Die berechneten Energieniveaus liegen nah beieinander. Die UV/Vis-Spektren zeigen kaum Änderungen, da kein wesentlicher Einfluss in der bay-Region auf das Perylen-Grundgerüst ausgeübt werden kann.

Tabelle 6.3. Berechnung von E_g der PTCDI-Derivate mittels der Redoxpotentiale.

Probe	$E_{\text{ox1}}^{\text{onset}}$ [V]	$E_{\text{ox2}}^{\text{onset}}$ [V]	$E_{\text{red1}}^{\text{onset}}$ [V]	HOMO [eV] ^a	LUMO [eV] ^b	E_g^{opt} [eV] ^c
Perylen-Triazin 22	0,414	1,328	-0,637	-4,88	-3,62	1,26
Perylen-Barbiturat 23	0,454	1,029	-0,687	-4,92	-3,57	1,35

^a Das HOMO-Level wurde nach Gleichung 7 mit $E_{\text{ox1}}^{\text{onset}}$ berechnet.

^b Das LUMO-Level wurde nach Gleichung 8 mit $E_{\text{red1}}^{\text{onset}}$ berechnet.

^c Die elektrochemische Bandlücke wurde nach Gleichung 9 berechnet.

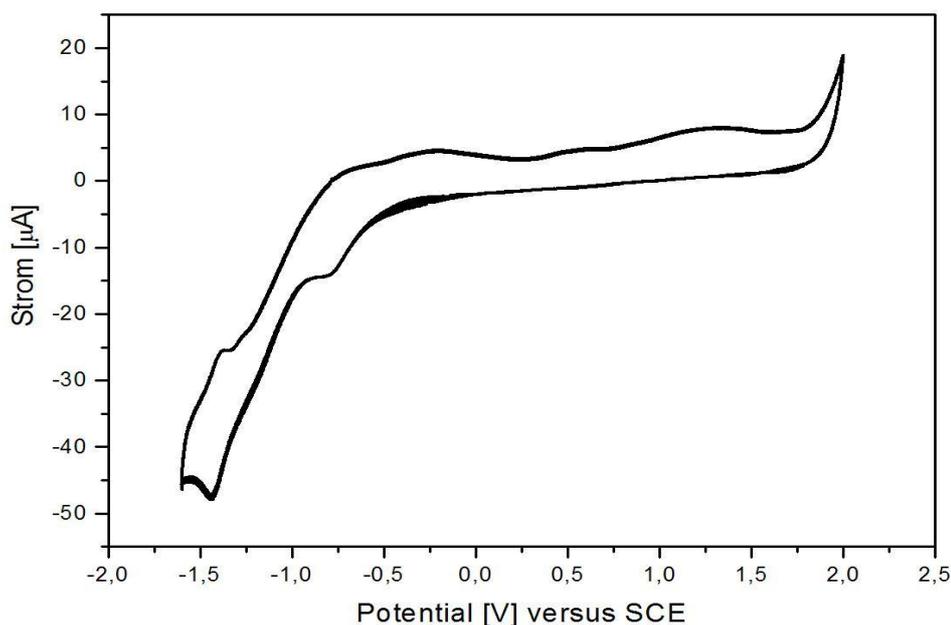


Abbildung 6.6. Zyklovoltammogramm von 5,6,12,13-tetrachloro-2,9-bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydro-pyrimidin-5-yl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-anthra-[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]-diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)-tetraone **23** in Acetonitril mit Ferrocen als internem Standard.

6.2.3 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie wurden die energetischen Grenzorbitale sowohl der mit Wasserstoffbrücken-funktionalisierten P3HT-Derivate als auch der mit komplementären funktionalisierten PTCDI-Derivate bestimmt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse können Banden-Struktur-Diagramme zur Darstellung der Energieniveaus sowie der HOMO- und LUMO-Levels in Donor- und Akzeptormaterialien formuliert werden. Somit kann abgeschätzt werden, ob ein Energietransfer theoretisch günstig beziehungsweise möglich ist. Für eine optimale supramolekulare Wechselwirkung wurden die folgenden Paare gebildet:

Thymin-funktionalisiertes P3HT **15** in Kombination mit Triazin-funktionalisiertem PTCDI **22** und Hamilton-Rezeptor-funktionalisiertes P3HT **16** in Kombination mit Barbiturat-funktionalisiertem PTCDI **23**. In Abbildung 6.7 ist das Banden-Struktur-Diagramm einer möglichen 1:1-Mischung aus [Thy/Thy]-P3HT **15** mit Triazin-funktionalisiertem PTCDI **22** aus den Ergebnissen der Zyklovoltammetrie dargestellt.

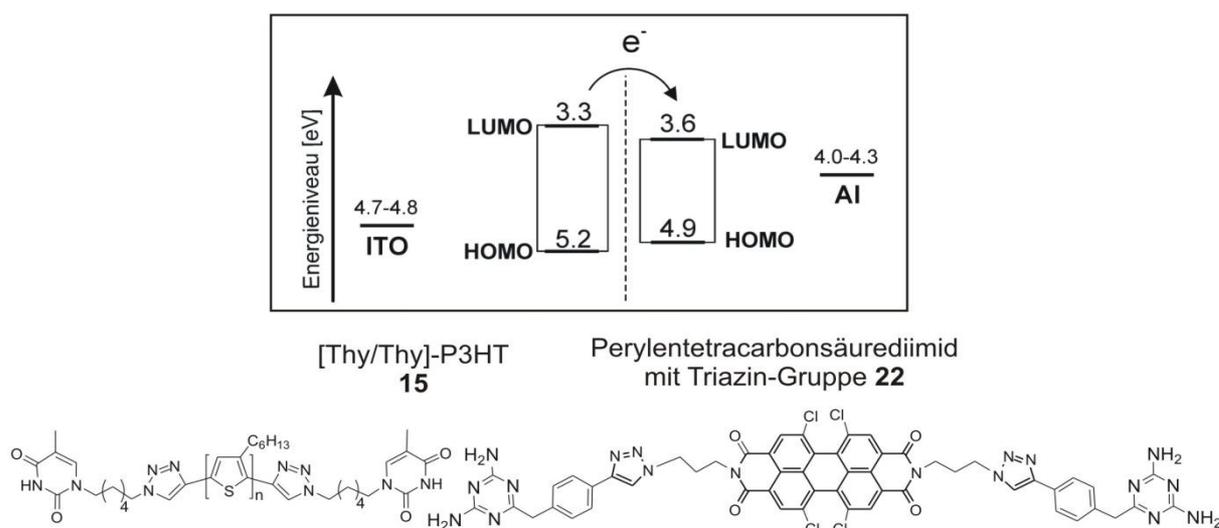


Abbildung 6.7. Banden-Struktur-Diagramm der Energieniveaus von [Thy/Thy]-P3HT **15** und N,N'-bis(3-(4-(4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **22**. Die Energiewerte sind als auf das Vakuum bezogene Absolutwerte dargestellt.

Im Allgemeinen ist die energetische Triebkraft für den Elektronentransport zwischen Donor und Akzeptor durch den Energieunterschied der jeweiligen LUMO-Levels beschrieben. Untersuchungen zeigten, dass ein Mindestabstand von 0,3 eV zwischen den LUMO-Levels von Donor und Akzeptor erforderlich sind, um eine Exziton-Aufspaltung und entsprechende Ladungstrennung zu bevorzugen^{235,236}. Das LUMO-Level des Thymin-funktionalisierten P3HT **15** liegt um 0,3 eV höher als das LUMO-Level von Akzeptor. Damit ist diese Kombination bevorzugt. Im Fall eines Austauschs des Akzeptormaterials durch das bekannte Fulleren-Derivat PCBM (LUMO-Level von 4,2 eV) würde ein Energieunterschied zwischen den LUMO-Levels von 0,9 eV entstehen, der dreimal so groß wie der Mindestabstand ist. Eine Erhöhung dieses Mindestabstands führt nicht zwangsläufig zu einem verbesserten Ladungstransport, sondern zu einem Energieverlust, der sich in der Leistungsfähigkeit der Solarzelle widerspiegelt²⁹. Eine Kombination des Thymin-funktionalisierten P3HT **15** mit dem PCBM-Akzeptor ist in diesem Fall nicht zu empfehlen. Weiterhin ist es bekannt, dass

das HOMO-Level des Donors Einfluss auf die Größe der Bandlücke, auf die Absorption des Lichts und auf die Leerlaufspannung (V_{OC}) ausübt. Für V_{OC} gilt, dass je geringer die Energie des HOMO-Levels ist, desto größer der theoretisch erreichbare Wert für V_{OC} wird. Das setzt aber voraus, dass sich die Bandlücke vergrößert. Dies führt wiederum zu einer schlechteren Überlappung des Spektralbereichs des Lichts bei einem Maximum von 1,80 eV (zirka 700 nm). Die Bandlücke des Thymin-funktionalisierten P3HT **15** liegt bei 1,9 eV. Abbildung 6.8 zeigt das Banden-Struktur-Diagramm der 1:1-Kombination aus Barbiturat-funktionalisiertem PTCDI **23** und dem P3HT mit Hamilton-Rezeptor **16**. In diesem Fall sind die Absolutwerte der LUMO-Levels von Donor beziehungsweise Akzeptor gleich. Da der Mindestabstand der Energien zwischen den LUMO-Levels von Donor und Akzeptor nicht erreicht wurde, ist hier kein idealer Ladungstransport zu erwarten. Ein Austausch des Akzeptormaterials (PTCDI mit Barbiturat-Endgruppe **23**) mit dem PCBM führt zu einem Energieunterschied zwischen den LUMO-Levels von 0,6 eV, der ebenfalls nicht ideal ist.

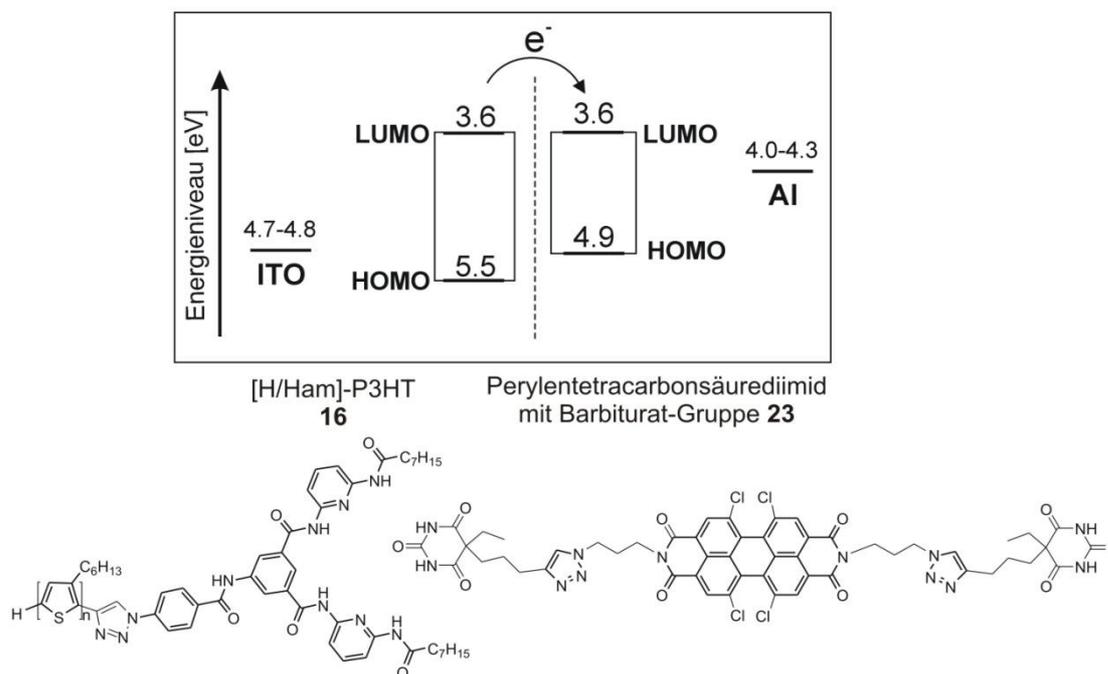
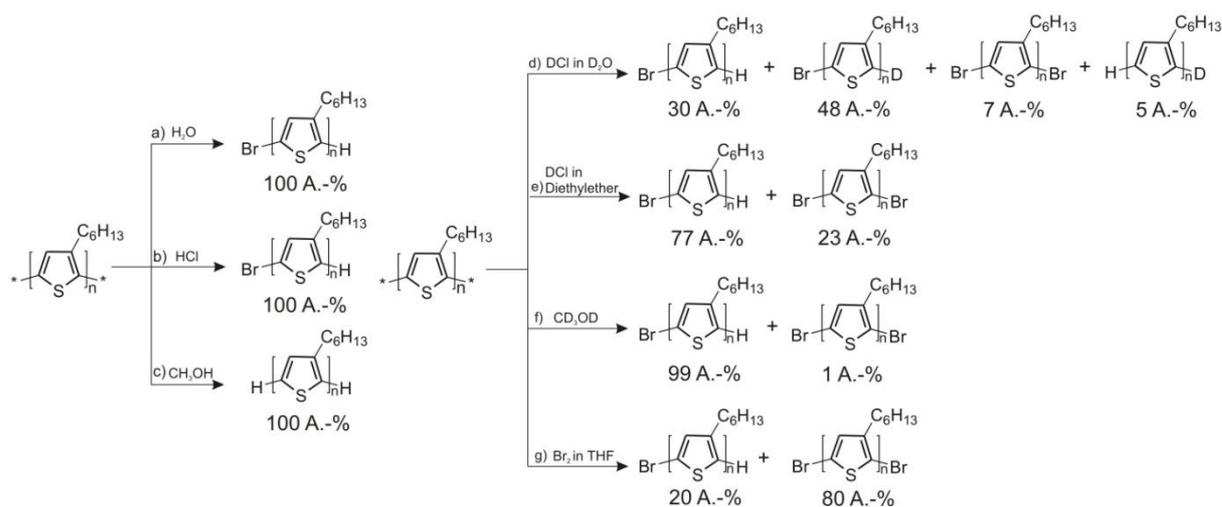


Abbildung 6.8. Banden-Struktur-Diagramm der Energieniveaus von [Ham/H]-P3HT **16** und N,N'-bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydro-pyrimidin-5-yl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **23**. Die Energiewerte sind als auf das Vakuum bezogene Absolutwerte dargestellt.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von bivalenten P3HT-Derivaten mit Wasserstoffbrücken-tragenden Endgruppen. Dabei war ein fundamentales Verständnis über die Endgruppen-Bildung in P3HT Grundvoraussetzung für eine gezielte Funktionalisierung. Zunächst wurden verschiedene Reagenzien zur Einführung von spezifischen Endgruppen getestet und mit einer eigens dafür entwickelten HPLC-ESI-ToF-MS-Methode halb-quantitativ untersucht. Diese Ergebnisse wurden dann mit den Erkenntnissen über den Polymerisationsmechanismus und der möglichen Endgruppen-Bildung verglichen. Schema 7.1 zeigt eine Zusammenfassung von Terminierungsexperimenten mit H₂O, HCl und MeOH, die zur Bildung von 100 A.-% [Br/H]-P3HT führten. Bei der Terminierung mit DCl in D₂O, DCl in Diethylether, MeOH-*d*₄ und Br₂ in THF dagegen wurden Polymergemische von [Br/H]- und [Br/Br]-P3HT gebildet.



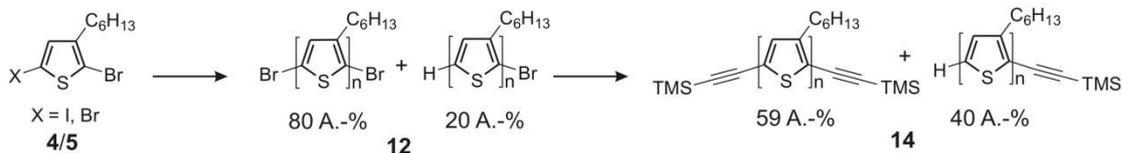
Schema 7.1. Ergebnisse der halb-quantitativen Untersuchung von P3HT nach Terminierung mit a) H₂O, b) HCl, c) MeOH, d) DCl in D₂O, e) DCl in Diethylether, f) MeOH-*d*₄ und g) Br₂ in THF.

Auf der Grundlage des Mechanismus der GRIM/KCTP-Polymerisation wurden [Br/H]-P3HT durch die Terminierung der aktiven Grignard-Spezies unter Bildung von H-Endgruppen an der Polymerkette gebildet, wobei die Brom-Endgruppe bereits im P3HT vorhanden war. [Br/Br]-Endgruppen dagegen wurden vermutlich durch fehlerhafte Insertion des Nickel-Katalysators in die C-Br-Bindung oder durch Disproportionierungsreaktionen gebildet. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Polymergemische zeigte, wie unvorhersehbar die

Bildung von Endgruppen in P3HT war. Bis heute gibt es noch keine nachgewiesene Erklärung zur Bildung von [Br/Br]- oder [H/H]-Endgruppen.

Die Einführung von Eth*-Endgruppen wurde mit der *in situ*-Methode nach McCullough getestet. Dabei wurde deutlich, dass eine Erhöhung der Äquivalente des Ethinyl-Grignard-Reagens nicht zu einem bivalenten P3HT führte. Grund hierfür war die Bildung eines π -Komplexes durch das Ethinyl-Grignard-Reagens und die aktive Nickel-P3HT-Spezies, der weitere Funktionalisierungsschritte verhinderte.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von bivalentem Ethinyl-P3HT war die Modifikation von P3HT mittels Sonogashira-Reaktion. Grundvoraussetzung für die Postpolymerisationsreaktion war eine bivalente [Br/Br]-P3HT-Spezies. Da eine gezielte Funktionalisierung mit Brom-Endgruppen bisher nicht bekannt war, wurde eine spezielle Terminierungsmethode entwickelt. Durch Terminierung der Polymerisation mit 4,7 eq. Br₂ in THF (1 mol/l) wurden Brom-Endgruppen in P3HT eingeführt. Die Polymerfraktionen wurden mit einer eigens dafür entwickelten HPLC-ESI-ToF-MS-Methode quantifiziert, wobei ein Polymergemisch **12** von 80 A.-% [Br/Br]- und 20 A.-% [Br/H]-P3HT ermittelt wurde (Abbildung 7.2).



Polymeranalyse mittels HPLC-ESI-TOF-MS

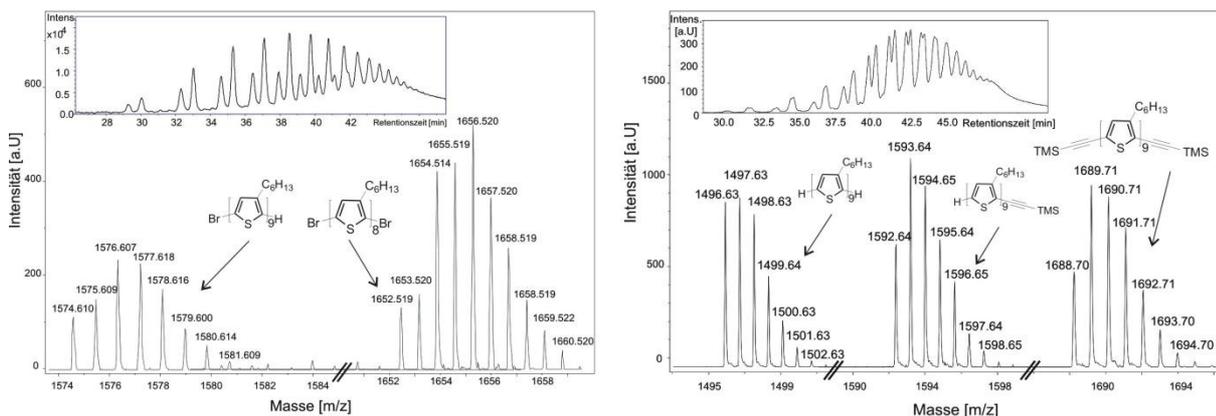


Abbildung 7.1. Darstellung von bivalentem [Eth/Eth]-P3HT **14** mittels Sonogashira-Reaktion mit [Br/Br]-P3HT **12**. Die Endgruppen-Analyse erfolgt über HPLC-ESI-ToF-MS.

Die Funktionalisierung von P3HT mit Eth-Endgruppen erfolgte anschließend mittels Sonogashira-Reaktion. Da unter konventionellen Bedingungen keine Umsetzung möglich war, wurde die Reaktion in einem Mikrowellenofen durchgeführt, wobei verschiedene Mikrowellenleistungen und Reaktionszeiten getestet wurden. Eine nahezu quantitative Umsetzung zu bivalentem Eth*-P3HT konnte mit den optimalen Reaktionsbedingungen von 15 W bei 90 °C für 2,5 h erzielt werden. Die Endgruppen-Analyse mittels HPLC-ESI-ToF-MS ergab eine Verteilung von 59 A.-% [Eth/Eth]-, 40 A.-% [Eth/H]- und 1 A.-% [H/H]-P3HT **13** (Abbildung 7.2). Eine Nebenreaktion war die Bildung von [H/H]-P3HT **13**, die durch eine geringe Mikrowellenleistung aber reduziert werden konnte.

Im letzten Schritt wurde [Eth/Eth]-P3HT **14** mit Thymin-Endgruppen und Hamilton-Rezeptor mittels Click-Reaktion funktionalisiert. Auch hier wurden die optimalen Reaktionsbedingungen durch die Variation von Kupfer(I)-Katalysator, Temperatur, Mikrowellenleistung und Reaktionszeit getestet. Für das Thymin-funktionalisierte P3HT **15** wurde vorwiegend eine Mischung aus monovalenter und bivalenter Spezies bei einer Mikrowellenleistung von 300 W, einer Temperatur von 120 °C und einer Reaktionszeit von 30 min erhalten. Durch die Verwendung von phosphorhaltigen Kupfer(I)-Katalysatoren in diesen Reaktionen stieg der prozentuale Anteil des Nebenprodukts [H/H]-P3HT **13** auf bis zu 51 A.-% an. Im Fall des Ham-P3HT **16** wurden hauptsächlich monovalente Spezies detektiert. Für diese Click-Reaktion wurden bei einer Reaktionszeit von 1,5 h eine geringere Mikrowellenleistung (100 W) und eine geringere Temperatur (90 °C) als bei der Funktionalisierung von P3HT mit Thymin-Endgruppen verwendet. Der prozentuale Anteil des Nebenprodukts **13** war jedoch sowohl bei den phosphorhaltigen Katalysatoren als auch bei Kupfer(I)iodid bis zu 92 A.-% groß. In Abbildung 7.2 sind die Endprodukte **15** und **16** mit den Elektronen-Akzeptoren mit komplementären Wasserstoffbrücken dargestellt. Über supramolekulare Wechselwirkungen auf Basis der molekularen Erkennung können schwache, nicht-kovalente Bindungen zwischen den Endgruppen-funktionalisierten P3HT- und PTCDI-Derivaten aufgebaut werden.

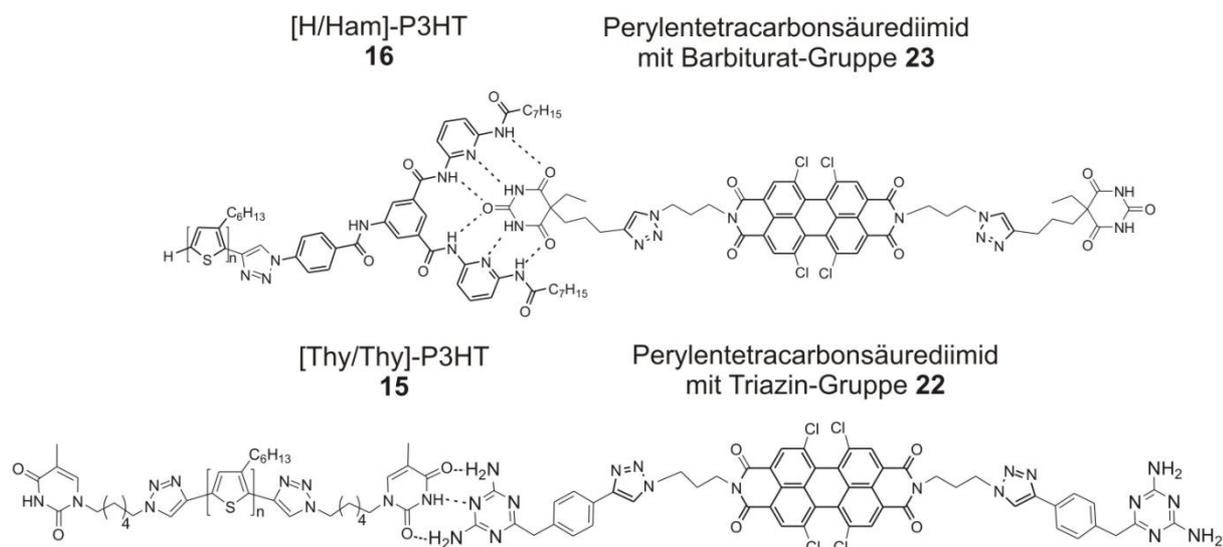


Abbildung 7.2. Supramolekulare Assoziationen von [H/Ham]-P3HT **16** mit Perylentetracarbonsäurediimid mit Barbiturat-Gruppe **23** und von [Thy/Thy]-P3HT **15** mit Perylentetracarbonsäurediimid mit Triazin-Gruppe **22**.

Für die Darstellung von Elektronen-Akzeptoren mit komplementären Wasserstoffbrücken wurden PTCDI-Derivate mit Thymin- **21**, Triazin- **22** und Barbiturat-Gruppen **23** synthetisiert. Dafür wurde zunächst PTCDA im *bay*-Bereich chloriert, um die Löslichkeit des planaren, polyzyklischen Kohlenwasserstoffs PTCDA zu verbessern. Durch optimierte Reaktionsbedingungen²²⁷ (70 °C für 5 h) wurden exakt vier Chlor-Atome in das Perylen-Grundgerüst eingeführt. Die Umsetzung dieser Reaktion wurde mit Hilfe der Elementaranalyse nachgewiesen. Anschließend wurde der Azid-Präkursor **20** mittels Kondensation von 3-Azidopropylamin **18** mit 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4:9,10-perylentetracarbonsäureanhydrid **19** rein dargestellt. Die Reaktion konnte aufgrund der verbesserten Löslichkeit des Azid-Präkursors **20** mit der ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Funktionalisierung mit Thymin-, Triazin- und Barbiturat-Endgruppen erfolgte schließlich mittels Click-Reaktion. Die Umsetzung dieser Reaktion wurde im Fall des Triazin-funktionalisierten Produkts **22** und des Barbiturat-funktionalisierten Produkts **23** im Mikrowellenofen durchgeführt, da konventionelle Reaktionsbedingungen zu keiner Funktionalisierung führten. Trotz der Unterstützung durch Mikrowellenstrahlung wurde das Produkt **22** nur in einer Ausbeute von 26,30 % d. Th. erhalten. Die Analyse der PTCDI-Derivate wurde mittels ESI-ToF-MS bei direkter Injektion der Analytlösung in das Massenspektrometer durchgeführt.

Abschließend wurden die elektrooptischen Eigenschaften, das heißt λ_{\max} und E_g^{opt} , der Endgruppen-funktionalisierten P3HT-Derivate **15** und **16** sowie der PTCDI-Derivate **22** und **23** mittels UV/Vis-Spektroskopie und Zyklovoltammetrie ermittelt. Damit wurde ein theoretischer Ladungstransport zwischen den komplementären Wasserstoffbrücken-tragenden P3HT- und PTCDI-Derivaten abgeschätzt. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie wurden die λ_{\max}^{onset} der Filme von P3HT **12**, **14**, **15** und **16** bestimmt, woraus dann die E_g^{opt} berechnet werden konnten. Die Grenzorbitale HOMO und LUMO für die Endgruppen-funktionalisierten P3HT- und PTCDI-Derivate wurden aus den Oxidations- und Reduktions-Peaks mittels Zyklovoltammetrie berechnet. Die Bandlücke für das Ham-P3HT **16** lag bei 1,90 eV und für das Thy-P3HT **15** bei 1,80 eV. Für die PTCDI-Derivate mit Triazin-Gruppen **22** und Barbiturat-Gruppen **23** ergab sich eine Bandlücke von 1,26 eV beziehungsweise 1,35 eV. Die in Kapitel 6 dargestellten Banden-Struktur-Diagramme zeigten, dass eine Kombination zwischen [Thy/Thy]-P3HT **15** und Triazin-funktionalisiertem PTCDI **22** zu einer möglichen Ladungstrennung führte, da das LUMO-Level vom Donor um zirka 0,3 eV höher als das LUMO-Level vom Akzeptor lag. Dadurch wurde eine energetische Triebkraft für einen Elektronentransport geschaffen. Die Kombination von [Ham/H]-P3HT **16** und Barbiturat-funktionalisiertem PTCDI **23** zeigte dagegen keinen Energieunterschied zwischen den LUMO-Levels, das heißt eine Trennung der Ladung war nicht begünstigt.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Angaben

Alle in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden nach in der Literatur bekannten Standardmethoden gereinigt und getrocknet^{237,238}. Lösungsmittel mit chromatographischer Güte wurden über VWR bezogen. Die MALDI-Matrix von Terthiophen wurde, wie in Kapitel 8.5.1 beschrieben, synthetisiert und nach gründlicher Reinigung verwendet. Alle synthetisierten Produkte wurden an einem Hochvakuum-Stand mit einer Drehschieberpumpe von ILMVAC (Enddruck $< 2 \times 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Die Reinigung mittels Destillation erfolgte mit einer Pumpeneinheit des Typs 109021 von ILMVAC (Enddruck $< 3 \times 10^{-3}$ mbar). Reaktionen unter Mikrowelleneinstrahlung wurden mit einer *Discover LabMate* von CEM MikrowellenTM durchgeführt. Dafür wurde ein 10 ml fassendes Gefäß mit einem *IntelliVentTM snap-on cap*-System verwendet.

8.2 Chemikalien

Die folgend aufgeführten Chemikalien wurden über Sigma-Aldrich bezogen. Abweichungen sind mit kursiver Schrift hervorgehoben.

1,3-Bis(diphenylphosphin)propan-nickel(II)chlorid

Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid

n-Bromhexan

N-Bromsuccinimid

2-Bromthiophen

3-Bromthiophen

tert-Butylmagnesiumchlorid (1 M in THF)

Deuteriumchlorid-Lösung (35 Ma.-% in D₂O, 99 Atom.-% D)

Deuteriumchlorid-Lösung (1 M in Diethylether, 98 Atom.-% D)

2,6-Diaminopyrindin

Dithranol

Ethynylmagnesiumbromid (0,5 M in THF)

Ethynyltrimethylsilan

Ferrocen

iso-Propylmagnesiumchlorid (2 M in Diethylether)

Iod

Iodbenzoldiacetat

Kupfer(I)iodid

Lithiumchlorid (*Alfa Aesar*)

Lithiumtrifluoracetat

Magnesium

Methanol-*d*₄ (99,8 Atom.-%) (*Chemotrade*)

Natriumhydrid (60 % Öl-Dispersion)

Natriumtrifluoracetat

5-Nitroisophtalsäure

Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF)

Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat

Thiophen

Trans-2-[3-(4-*t*-butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril

Trans-indol-3-acrylsäure

Triethylphosphin

Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid

Die folgenden Verbindungen wurden in der Arbeitsgruppe nach der angegebenen Literatur hergestellt:

1-(3-Bromhexyl)thymin **31**²³⁹

1-(Prop-2-ynyl)5-methylpyrimidin-2,4(1*H*, 3*H*)-dion **34**²²⁴

6-(4-Ethynylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin **35**²²⁵

8.3 Allgemeine experimentelle Methoden

8.3.1 Spektroskopische und analytische Methoden

NMR-Spektroskopie: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den FT-NMR-Spektrometern *Gemini 2000* (400 MHz) und *unity Inova 500* (500 MHz) von Varian bei 27 °C aufgenommen. Für die Dateninterpretation wurde die Software *MestRecC 4.7.0.0* genutzt. Alle chemischen Verschiebungen sind in *parts per million* (ppm) in Bezug zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben. Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz angegeben. Alle NMR-Proben wurden in CDCl_3 oder $\text{DMSO-}d_6$ gelöst.

Schmelzpunktbestimmung: Alle Schmelzpunkte wurden mit einem *BOETIUS*-Heiztisch-Mikroskop nach Kofler bestimmt und nicht korrigiert.

Thermogravimetrie: Die TGA-Versuche wurden mit dem Gerät *TGA/STDA851^e* von Mettler-Toledo durchgeführt, um die Massenveränderung der Proben während des Aufheizens zu untersuchen. Die Proben wurden in offenen Tiegel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) bei einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min vermessen. Als Spülgas diente Stickstoff (30 ml/min).

UV/Vis-Spektroskopie: Absorptionsspektren wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer *Lambda 18* von Perkin-Elmer aufgenommen. Die entsprechenden Proben wurden in Chloroform, Chloroform-MeOH-Gemischen im Verhältnis 1:1 oder Dichlormethan gelöst. Sämtliche Konzentrationen lagen zwischen $1,5 \times 10^{-5}$ mol/l und $4,5 \times 10^{-5}$ mol/l. Alle Ergebnisse sind in nm angegeben.

FTIR-ATR: Die *fourier transformation infrared spectroscopy-attenuated total reflexion* (FTIR-ATR)-Messungen wurden mittels eines *Tensor VERTEX 70* von Bruker Daltonics und einer *golden gate*-Einheit (Diamant-Kristall) vermessen.

Zyklovoltammetrie: Die Experimente mittels Zyklovoltammetrie wurden an einem *PCI 4 Potentiostat* von Gamry Instruments durchgeführt. In einer Dreielektrodenanordnung wurden zwei Pt-Elektroden als Arbeits- und Gegenelektrode sowie eine SCE-Elektrode als Referenzelektrode verwendet. Die Messungen wurden in 50 ml Acetonitril (HPLC-Grad) mit 0,1 mol/l Tetrabutylammoniumtetrafluorborat unter Stickstoff durchgeführt. Als interner Standard wurde Ferrocen verwendet. Die Proben wurden in THF (2 Ma.-%, HPLC-Grad) gelöst und mittels Benetzung und Trocknung im Vakuumofen bei 60 °C auf die

Arbeitselektrode aufgetragen. Die Vorschubgeschwindigkeit v betrug 100 mV/s in einem Messbereich von -2,5 V bis 1,5 V.

8.3.2 Massenspektrometrische Methoden

MALDI-ToF-MS: Die MALDI-ToF-MS-Messungen wurden an einem *autoflex smartbeam III* von Bruker Daltonics durchgeführt. Das Gerät ist mit einem gepulsten N₂-Laser (337 nm, 0 ns pulse) und einer zeitverzögerten Ionenquelle ausgestattet. Die MALDI-Spektren wurden entweder im Modus positiv-linear (LP) und/oder positiv-reflector (RP) vermessen. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Zur Kalibrierung der MALDI-Spektren wurde PEG 2000 Standard (polymer source Inc.) mit Trans-2-[3-(4-*t*-butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril (DCTB) und Lithiumtrifluoracetat in einem Verhältnis von 100:10:1 (Matrix:Analyt:Salz) vermessen. Alle Polymerproben wurden mit der entsprechenden Matrix in einem Verhältnis von 100:10 (Matrix:Analyt) hergestellt. P3HT-Proben mit Brom-Endgruppen wurden mit Terthiophen als Matrix vermessen. Außerdem wurde Dithranol für die Polymerproben mit den TMS-geschützten Ethinyl-Endgruppen verwendet. Die MALDI-Spektren der Polymere mit den Wasserstoffbrücken-tragenden Endgruppen wurden unter Zugabe von Trans-3-indolessigsäure und Natriumtrifluoracetat in einer Konzentration von 20 mg/ml in THF und in einem Verhältnis von 100:10:1 (Matrix:Analyt:Salz) vermessen. Zur Auswertung der Daten wurde die Software *flexAnalysis 3.0* verwendet.

ESI-ToF-MS: Die ESI-ToF-MS-Spektren wurden an einem *Focus microTOF* von Bruker Daltonics mit einer ESI-Quelle aufgenommen. Für Messungen mittels direkter Injektion wurden 1-2 mg der Probe in 1 ml des entsprechenden Lösungsmittels (HPLC-Grad) gelöst und mit 200 µl MeOH (HPLC-Grad) versetzt. In einer Spritze *Gastight 1750* von Hamilton wurden 500 µl Probenlösung aufgezogen und mittels Spritzenpumpe (Kd Scientific) mit 180 µl/h in das Massenspektrometer injiziert. Die gekoppelten LC-MS-Messungen der P3HT-Proben wurden durch eine zusätzliche Injektion von MeOH (HPLC-Grad) bei der Ionisation unterstützt. Dafür wurde die HPLC über ein T-Stück mit der Spritzenpumpe (300 µl/h) gekoppelt und zusammen in das Massenspektrometer injiziert. Für die Auswertung der Daten wurde die Software *DataAnalysis 4.0* verwendet.

8.3.3 Chromatographische Methoden

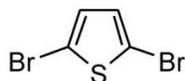
Dünnschichtchromatographie: Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-aluminiumfolien *60F₂₅₄* (20 × 20 cm) von Merck KGaA verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht bei 254 nm und 366 nm. Nicht-UV-aktive Substanzen wurden mit einem Oxidationsmittel (*blue stain*), bestehend aus 1 g Ce(SO₄)₂·4H₂O, 2.5 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 6 ml konzentrierter H₂SO₄ und 90 ml destilliertem Wasser, besprüht.

GPC: Das mittlere Molekulargewicht (M_n) und der Polydispersitätsindex ($PDI = M_w/M_n$) der Polymere wurde an dem Gerät *GPCmax VE2001* von Viscotek, ausgestattet mit zwei TSK-Gel-Säulen (H_{HR}-HGuard+GMH_{HR}-N, Partikelgröße: 5 µm, Temperatur: 25 °C, M_w (Polystyrol) < 4 × 10⁵ g/mol) und einem *VE 3580-refractive index* (RI)-Detektor (Temperatur: 35 °C), vermessen. Als Lösungsmittel wurde THF (HPLC-Grad) mit einer Flussrate von 1 ml/min verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl auf die Säule. Zur Kalibrierung der Spektren wurden PS-Standards (1 050-115 000 g/mol) von Viscotek verwendet.

HPLC: Die HPLC-Messungen wurden mit dem Gerät *Elite LaChrom* von Hitachi/VWR durchgeführt. Es wurde eine *Nova Pak C18-Reverse Phase*-Säule von Waters (60 Å, 4 µm, Dimension 3.9 × 150 mm, Säulenofen: 25 °C, Injektionsvolumen: 5 µl oder 10 µl) und ein *diode-array*-Detektor (DAD) verwendet. Alle Polymerproben wurden mittels eines Gradientensystems von Acetonitril und THF in einem Verhältnis von 90:10 zu 20:80 in 70 min getrennt und bei 400 nm detektiert. Die Probenkonzentration betrug 5 mg pro 1 ml THF (HPLC-Grad). Die HPLC-Messung von 1-(1-3(Hexyl)thymine-4-(5-(5-(5-(1-(1-3(hexyl)thymine)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-1H-1,2,3-triazol) wurde mittels eines Gradientensystems von MeOH und Acetonitril in einem Verhältnis von 25:75 zu 99:1 in 30 min durchgeführt und bei 200 nm detektiert. Die Probe wurde in einem Lösungsmittelgemisch von MeOH und Acetonitril in einem Verhältnis von 1:1 in einer Konzentration von 1 mg/ml gelöst.

8.4 Synthese von mono- und disubstituierten Thiophenen und 3-Hexylthiophenen

8.4.1 Synthese von 2,5-Dibromthiophen 1²⁴⁰



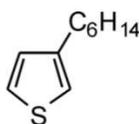
M = 239,82 g/mol

Thiophen (10 g, 0,12 mol) wurde in 60 ml trockenem DMF gelöst. Anschließend wurde NBS (42 g, 0,24 mol) portionsweise dazu gegeben und 20 h bei RT gerührt. Nach Abbruch der Reaktion (Chloroform, $R_F = 0,89$) wurde die Mischung in 300 ml Eiswasser und 400 ml Dichlormethan gegeben. Die organische Phase wurde separiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels erfolgte unter reduziertem Druck. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt ($T_S = 92$ °C bei 23 mbar).

Ausbeute: 23,4 g (80,7 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 6,84$ (s, 2H, arom.H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 129,7$; 111,3.

8.4.2 Synthese von 3-Hexylthiophen 2¹⁶¹



M = 168,10 g/mol

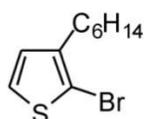
Unter Argonatmosphäre wurden Magnesiumspäne (2,98 g, 0,123 mol) in 40 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Anschließend wurde *n*-Bromhexan (27,4 g, 0,166 mol), gelöst in 60 ml Diethylether, dazugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluss erhitzt, bis sich das Magnesium vollständig umgesetzt hatte. Nach dem Abkühlen auf RT wurde zu der Grignard-Lösung (30,67 mmol) eine Suspension aus $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (73,17 mg, 0,135 mmol) und 3-Bromthiophen (20 g, 0,123 mmol) vorsichtig dazugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion (Hexan, $R_F = 0,73$) wurde die Mischung in 200 ml Eis und 30 ml HCl (2 mol/l) gegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 200 ml Chloroform extrahiert. Anschließend wurden die organischen Phasen vereint und über Natriumsulfat

getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels fraktionierter Vakuumdestillation gereinigt ($T_S = 32\text{ °C}$ bei 0,001 mbar).

Ausbeute: 15 g (72,8 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 7,23$ (*m*, 1H, arom.H); 6,94 (*m*, 2H, arom.H); 2,64 (*t*, 2H, 3J (H, H) = 7,89; $-\text{CH}_2-$); 1,64 (*q*, 2H, 3J (H, H) = 7,06; 4J (H, H) = 14,53; $-\text{CH}_2-$); 1,28 (*m*, 6H, $-\text{CH}_2-$); 0,91 (*t*, 3H, 3J (H, H) = 6,64; $-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 144,0$; 129,1; 125,4; 120,2; 32,0; 30,9; 29,9; 29,5; 23,0; 14,0.

8.4.3 Synthese von 2-Brom-3-hexylthiophen **3**¹⁶²



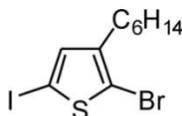
$M = 246,01\text{ g/mol}$

Zu einer Lösung von 3-Hexylthiophen **2** (1 g, 5,94 mmol) in 5 ml Chloroform und 5 ml Essigsäure wurde NBS (1,11 g, 6,24 mmol) bei 0 °C und unter Lichtausschluss dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf RT aufgewärmt. Nach Abbruch der Reaktion (Chloroform, $R_F = 0,86$) wurde die Mischung auf 50 ml Wasser gegeben und mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit 50 ml Kaliumhydroxid-Lösung (2 mol/l) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt anschließend mittels fraktionierter Vakuumdestillation gereinigt ($T_S = 52\text{-}54\text{ °C}$ bei 0,001 mbar).

Ausbeute: 2,02 g (69,1 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 7,15$ (*d*, 1H, 3J (H, H) = 5,39; arom.H); 6,77 (*d*, 1H, 3J (H, H) = 5,81; arom.H); 2,55 (*t*, 2H, 3J (H, H) = 7,89; $-\text{CH}_2-$); 1,56 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1,30 (*m*, 6H, $-\text{CH}_2-$); 0,88 (*t*, 3H, 3J (H, H) = 7,06; $-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 140,5$; 127,9; 124,8; 110,3; 31,5; 29,7; 29,3; 28,9; 22,3; 14,1.

8.4.4 Synthese von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen **4**⁶⁸



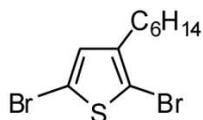
M = 371,90 g/mol

2-Brom-3-hexylthiophen **3** (1 g, 4,04 mmol) wurde in 20 ml Dichlormethan bei 0 °C gelöst. Iod (571,4 mg, 2,25 mmol) und Iodbenzoldiacetat (790,6 mg, 2,46 mmol) wurden zügig dazugegeben und die Reaktionmischung 4 h bei RT gerührt. Nach Abbruch der Reaktion (Hexan, $R_F = 0,80$) wurde die Mischung mit 10 %-iger Natriumthiosulfat-Lösung (100 ml) terminiert. Die wässrige Phase wurde mit 300 ml Diethylether extrahiert und anschließend mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend mittels fraktionierter Vakuumdestillation gereinigt ($T_S = 106$ °C bei 0,003 mbar).

Ausbeute: 1,48 g (97,3 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, J (Hz), 400 MHz): $\delta = 6,96$ (*s*, 1H, arom.H), 2,52 (*t*, 2H, 3J (H, H) = 7,47; -CH₂-); 1,54 (*m*, 2H, -CH₂-); 1,29 (*m*, 6H, -CH₂-); 0,89 (*t*, 3H, 3J (H, H) = 7,06; -CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 144,2$; 137,9; 111,7; 70,9; 31,6; 29,6; 29,2; 28,8; 22,6; 14,1.

8.4.5 Synthese von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5**¹⁶³



M = 323,92 g/mol

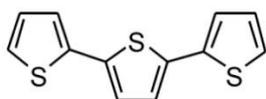
Zu einer Lösung von 3-Hexylthiophen **2** (1,5 g, 8,91 mmol) in 10 ml Chloroform und 10 ml Essigsäure wurde NBS (3,33 g, 18,72 mmol) bei 0 °C und unter Lichtausschluss dazugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 12 h bei RT gerührt. Nach vollständiger Umsetzung (Chloroform, $R_F = 0,68$) wurde die Reaktionsmischung auf 100 ml Eiswasser gegeben und mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit 50 ml Kaliumhydroxid-Lösung (2 mol/l) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert, und das Rohprodukt wurde anschließend mittels fraktionierter Vakuumdestillation gereinigt ($T_S = 80$ °C bei 0,001 mbar).

Ausbeute: 3,56 g (61,4 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 6,78$ (*s*, 1H, arom.H); 2,51 (*m*, 2H, 3J (H, H) = 7,89; $-\text{CH}_2-$); 1,55 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1,31 (*m*, 6H, $-\text{CH}_2-$); 0,89 (*t*, 3H, 3J (H, H) = 7,06; $-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 142,9$; 130,9; 110,2; 107,8; 31,5; 29,5; 29,4; 28,7; 22,5; 14,0.

8.5 Synthese der supramolekularen Terthiophene

8.5.1 Synthese von 2,2':5',2''-terthiophen **6**²⁴¹



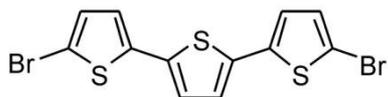
$M = 247,98$ g/mol

In einem 50 ml fassenden Zweihalskolben wurde Magnesiumspäne (290 mg, 12 mmol) mit 5 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Ein Drittel der Lösung aus 2-Bromthiophen (1,96 g, 12 mmol) und 10 ml trockenem Diethylether wurden zugetropft und die Grignard-Reaktion unter leichtem Erwärmen gestartet. Der Rest dieser Lösung wurde innerhalb von 20-30 min langsam zu der Mischung getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2,5 h bei RT gerührt und die letzten 20 min unter Rückfluss erhitzt. Dieses Grignard-Reagens 2-Thienylmagnesiumbromid wurde auf RT abgekühlt und direkt für den nächsten Reaktionsschritt verwendet. Zu einer Suspension aus 2,5-Dibromthiophen **1** (2,42 g, 10 mmol) und $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (54 mg, 1 Mol-%) in 10 ml trockenem Diethylether wurde das Grignard-Reagens 2-Thienylmagnesiumbromid (12 mmol) dazugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung auf RT abgekühlt und mit 5 ml HCl (1 mol/l) hydrolysiert. Die organische Phase wurde separiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Hexan umkristallisiert ($T_S = 89-90$ °C bei 1 g pro 100 ml).

Ausbeute: 1 g (40,0 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, J (Hz), 400 MHz): $\delta = 7,52$ (*dd*, 2H, 3J (H,H) = 6,3; 4J (H,H) = 5,1 arom.H); 7,33 (*dd*, 2H, 3J (H,H) = 4,8; 4J (H,H) = 3,6; arom.H); 7,26 (*s*, 2H, arom.H); 7,10 (*q*, 2H, 3J (H,H) = 8,7; arom.H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 137,2$; 136,3; 127,9; 124,5; 124,3; 123,7.

8.5.2 Synthese von 5,5'-Dibrom-2,2':5',2''-terthiophen **7**²⁴²



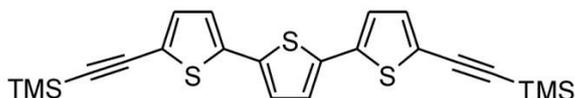
$$M = 403,80 \text{ g/mol}$$

In einen 50 ml fassenden Einhalskolben wurde 2,2':5',2''-Terthiophen **6** (200 mg, 0,81 mmol) in 10 ml trockenem DMF gelöst. Unter Lichtausschluss wurde NBS (301 mg, 1,69 mmol) bei RT portionsweise dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung in 100 ml Eiswasser gegeben. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmalig mit Wasser gewaschen. Die gelben Kristalle wurden am Hochvakuum getrocknet ($T_S = 154 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ausbeute: 265 mg (81,7 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 6,97$ (s, 2H, arom.H); 6,96 (d, 2H, 3J (H, H) = 3,9; arom.H); 6,89 (d, 2H, 3J (H, H) = 3,9; arom.H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 138,5$; 135,9; 130,9; 124,8; 124,2; 111,5.

8.5.3 Synthese von 5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen **8**²⁴³



$$M = 440,06 \text{ g/mol}$$

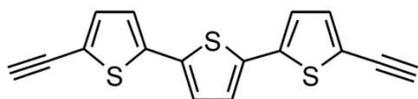
Zu einer eisgekühlten Lösung aus 5,5'-Dibrom-2,2':5',2''-terthiophen **7** (290 mg, 0,71 mmol) und 25 ml frisch destilliertem DIPA wurde CuI (1,7 mg, 1,3 Mol-%) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5,4 mg, 1,08 Mol-%) unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei RT gerührt und anschließend Ethynyltrimethylsilan (175 mg, 1,79 mmol) dazugegeben. Diese Suspension wurde 30 min in einem Eisbad gerührt und dann auf RT aufgewärmt. Anschließend wurde die Mischung bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ für 15 h erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung auf RT erwärmt und 150 ml Diethylether dazugegeben. Die organische Phase wurde zweimal mit 50 ml HCl (2 mol/l), 50 ml gesättigter Natriumhydrocarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die Diethylether-Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde aus Hexan und Dichlormethan umkristallisiert (4/1 v/v, $T_S = 75 \text{ }^\circ\text{C}$). Die

goldfarbenen Kristalle wurden am Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist unter Lichtausschluss stabil.

Ausbeute: 196 mg (62,4 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 7,11$ (d , 2H, 3J (H, H) = 3,8; arom.H); 7,06 (s , 2H, arom.H); 6,99 (d , 2H, 3J (H, H) = 3,8; arom.H); 0,24 (s , 18H, Me-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 138,2$; 136,0; 133,5; 124,9; 123,4; 122,1; 100,4; 97,3; -0,17; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 403$ nm.

8.5.4 Synthese von 5,5''-Diethinyl-2,2':5',2''-terthiophen **9**



$M = 295,98$ g/mol

Methode A

Eine Suspension aus 5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen **8** (106 mg, 0,24 mmol) und Kaliumhydroxid (13,5 mg, 0,24 mmol) in 20 ml MeOH wurde 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/Dichlormethan, 7/3 v/v, $R_F = 0,73$) gereinigt. Das Produkt ist instabil unter Licht und Sauerstoff.

Ausbeute: 34 mg (47,0 % d. Th.)

Methode B

5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen **8** (150 mg, 0,34 mmol) und TBAF-Lösung (680 μl , 0,68 mmol, 1 mol/l) wurden in 10 ml trockenem THF gelöst und 10 h bei RT gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung in 100 ml Diethylether gegeben und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan, $R_F = 0,23$) gereinigt. Das Produkt ist instabil unter Licht und Sauerstoff.

Ausbeute: 18 mg (18,0 % d. Th.)

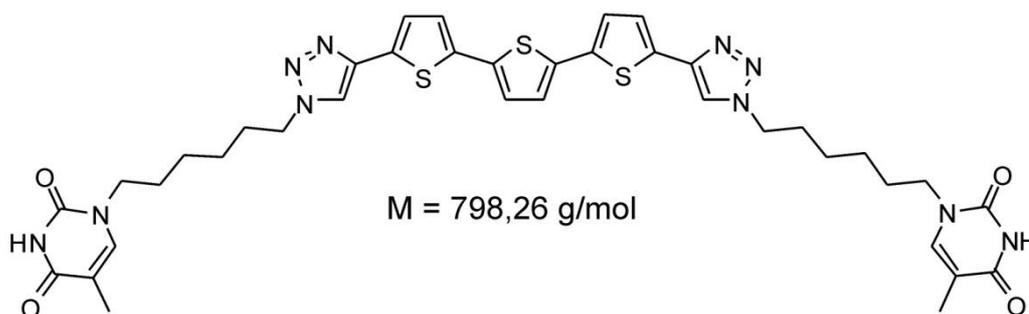
Methode C²⁴³

Eine Suspension aus 5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen **8** (196 mg, 0,45 mmol) und Kaliumcarbonat (61 mg, 0,45 mmol) in 20 ml MeOH wurden 20 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde nur teilweise unter reduzierten Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100 ml entgastem Dichlormethan gelöst und mit 50 ml entgastem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Da das Produkt unter Licht und Sauerstoff instabil ist, wurde auf weitere Reinigungsschritte verzichtet und die organische Phase direkt weiterverwendet, um eine Dimerisierung des Produkts zu vermeiden.

Ausbeute: 121 mg (91,6 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, *J* (Hz), 400 MHz): δ = 7,10 (*d*, 2H, ³*J* (H, H) = 3,8; arom.*H*); 7,0 (*s*, 2H, arom.*H*); 6,95 (*d*, 2H, ³*J* (H, H) = 3,8; arom.*H*); 3,34 (*s*, 2H, Ethin-*H*); ¹³C-NMR (APT, CDCl₃, 100 MHz): δ = 138,5 (quatär-C, Terthiophen); 136,0 (quatär-C, Terthiophen); 134,0 (CH, Terthiophen); 125,1 (CH, Terthiophen); 123,4 (CH, Terthiophen); 121,1 (quatär-C, Terthiophen); 82,6 (quatär-C, Ethin); 76,8 (CH, Ethin).

8.5.5 Synthese von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10**



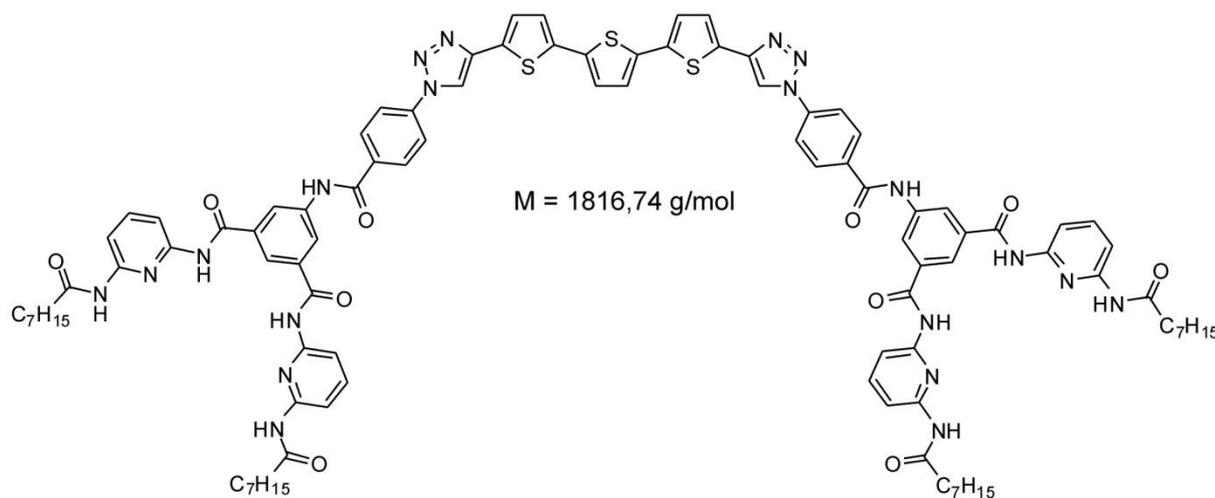
Unter Argonatmosphäre wurde 5,5''-Diethinyl-2,2':5',2''-terthiophen **9** (30 mg, 0,101 mmol) in 5 ml trockenem Acetonitril gelöst. 1-(6-Azidohexyl)thymin **32** (56 mg, 0,222 mmol), Kupfer(I)iodid (1,9 mg, 0,01 mmol, 10 Mol-%) und 40 μ l DIPEA wurden hinzugefügt. Drei Gefrier-Tau-Zyklen wurden durchgeführt, um den Sauerstoff aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Anschließend wurde die Suspension 16 h bei 50 °C erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100 ml Chloroform gelöst, danach mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 50 ml gesättigter

Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Chloroform/MeOH, 10/0,8 v/v, $R_F = 0,32$) gereinigt. Anschließend wurde das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 69 mg (88,7 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 11,1$ (s, 2H, -NH Thymin); 8,5 (s, 2H, =CH-Triazol); 7,4 (s, 2H, arom. H Thiophen); 7,3 (m, 6H, 4H arom.H Thiophen + 2H CH=Thymin); 4,3 (t, 4H, 3J (H, H) = 6,64; CH_2 -Triazol); 3,6 (t, 4H, 3J (H, H) = 7,06; CH_2 -Thymin); 1,8 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 1,7 (s, 6H, $-\text{CH}_3$ Thymin); 1,5 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 1,3 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 163,8$; 150,5; 140,9; 140,8; 134,8; 134,4; 132,1; 124,7; 124,6; 124,5; 120,5; 108,1; 49,4; 46,9; 29,3; 28,2; 25,4; 25,1; 11,8.

8.5.6 Synthese von Terthiophen mit Hamilton-Rezeptor-Endgruppen 11



In einer 10 ml großen Gefäß mit einem *IntelliVentTM snap-on cap*-System wurde 5,5'-Di(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen **8** (20 mg, 0,045 mmol) in 2 ml trockenem THF gelöst und mit Argon entgast. Anschließend wurde TBAF (91 μl , 0,091 mmol) hinzugefügt und 30 min bei RT unter Argonatmosphäre gerührt. Die Vollständigkeit der Entschützung der Trimethylsilan-Gruppe wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft (Hexan/Dichlormethan, 7/3 v/v, $R_F = 0,56$). Anschließend wurde 5-(4-Azidobenzoylamio)-N,N'-(6-octanoylamino-2-yl)isophtalsäureamid **30** (69 mg, 0,091 mmol), Tris(triphenylphosphine)kupfer(I)bromid (7,6 mg, $8,2 \times 10^{-3}$ mmol), 40 μl DIPEA und 0,1 ml eines Isopropanol-Wasser-Gemisches (1:1) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Mikrowelleneinstrahlung bei 100 W und 90 °C für 20 min gerührt. Nach

Abbruch der Reaktion wurde die Mischung in 100 ml Chloroform gelöst und danach mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Chloroform/MeOH, 10/0,3 v/v, $R_F = 0,52$) gereinigt. Das Produkt wurde am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20 mg (24 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 10,33$ (s, 4H, -NH); 10,14 (s, 2H, -NH); 10,08 (s, 4H, -NH); 8,55 (s, 4H, arom.H); 8,19 (s, 2H, =CH- Triazol); 7,81 (m, 14H, arom.H); 7,78 (d, 4H, $^3J = 8,67$ Hz, arom.H); 7,52-7,29 (m, 6H, H Thiophen); 6,62 (d, $^3J = 8,65$ Hz, 4H, arom.H); 2,38 (t, $^3J = 7,39$ Hz, 8H, -CH₂-); 1,57 (m, 8H, -CH₂-); 1,26 (m, 32H, -CH₂-); 0,84 (t, $^3J = 7,02$ Hz, 12H, -CH₃).

8.6 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Polymerisation

A. Polymerisation von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen 5

In einem gut ausgeheizten Schlenk-Gefäß wurde ein Äquivalent des 2,5-Dibrom-3-hexylthiophens **5** in trockenem THF (0,2 mol/l) unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend wurde, wenn nicht anders angegeben, ein Äquivalent von *tert*-Butylmagnesiumchlorid über eine Spritze hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei RT für eine entsprechende Zeit (Grignard-Monomer-Bildungszeit) gerührt. Die Menge des Katalysators Ni(dppp)Cl₂ wurde aus dem Verhältnis der Stoffmenge des Monomers zu der Anzahl der Wiederholungseinheiten berechnet und als eine 1 ml große THF-Suspension hinzugegeben. Diese Mischung wurde 1 h bei RT gerührt. Das Terminierungsreagens wurde unter Argonatmosphäre dazugegeben und weitere 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde das Polymer in der 20-fachen Menge MeOH gefällt und der Niederschlag zentrifugiert. Der rote Feststoff wurde in einem Exsikkator getrocknet.

B. Polymerisation von 2-Brom-3-hexyl-5-iodothiophen 4

In einem gut ausgeheizten Schlenk-Gefäß wurde ein Äquivalent des 2-Brom-3-hexyl-5-iodothiophens **4** unter Argonatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurde trockenes THF (0,2 mol/l) über eine Spritze hinzugefügt und die Mischung bei 0 °C gerührt. Danach wurde ein

Äquivalent des iso-Propylmagnesiumchlorids (2 mol/l in Diethylether) über eine Spritze zu der Reaktionsmischung hinzugegeben und weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Die Menge des Katalysators Ni(dppp)Cl₂ wurde aus dem Verhältnis der Stoffmenge des Monomers zu der Anzahl der Wiederholungseinheiten berechnet und als eine 1 ml große trockene THF-Suspension bei 0 °C hinzugegeben. Anschließend wurde diese Mischung 1 h bei RT gerührt. Das Terminierungsreagens wurde unter Argonatmosphäre dazugegeben und weitere 30 min bei RT gerührt. Das Polymer wurde in der 20-fachen Menge MeOH gefällt und der Niederschlag zentrifugiert. Der rote Feststoff wurde in einem Exsikkator getrocknet.

Tabelle 8.1: Auflistung von P3HT-Polymerisationsarten unter variierenden Bedingungen mit den entsprechenden Terminierungsreagenzien.

Arbeitsvorschrift	1 mmol Monomer [mg]	Ni(dppp)Cl ₂ [mg] ([mmol])	eq. RMgX	Grignard-Bildungszeit [h]	berechnetes M_n [g/mol]	Terminierungsreagens
A	326	45 (0,083)	1	30	2 000	1 ml HCl (5 mol/l)
A	326	45 (0,083)	1	30	2 000	18 µl H ₂ O
B	372	45 (0,083)	1	2	2 000	MeOH
A	326	45 (0,083)	0,96	20	2 000	156 µl DCl ^a (5,4 mmol)
A	326	45 (0,083)	0,96	20	2 000	156 µl DCl ^b (5,4 mmol)
A ^c	326	45 (0,083)	0,96	6	2 000	40 µl MeOH- <i>d</i> ₄
A	100	4,3 (7,854 · 10 ⁻³)	1	2	6 500	100 Mol-% EthMgBr
A	100	4,3 (7,854 · 10 ⁻³)	1	2	6 500	50 Mol-% EthMgBr
A	100	4,3 (7,854 · 10 ⁻³)	1	2	6 500	20 Mol-% EthMgBr

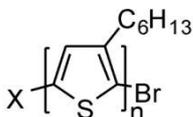
^a DCl in D₂O zu 35 Ma.-%..

^b DCl in Diethylether zu 1 mol/l.

^c In einem gut ausgeheizten Schlenk-Gefäß wurde Lithiumchlorid (212 mg, 5,0 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt und 4 h unter Vakuumbedingungen bei 45 mbar und 140 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Lithiumchlorid mit 10 ml trockenem und entgastem THF gelöst. In einem zweiten, gut ausgeheizten Schlenk-Gefäß wurden 2 ml dieser Lithiumchlorid-Lösung (0,5 mol/l) unter Argonatmosphäre für die Polymerisation vorgelegt.

8.7 Endgruppen-Funktionalisierung an P3HT

8.7.1 Synthese von α,ω -Dibrom-P3HT **12**

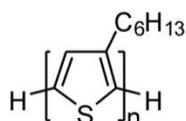


In einem gut ausgeheizten Schlenk-Gefäß wurde 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **5** (326 mg, 1 mmol) in 5 ml trockenem, frisch destilliertem THF gelöst und unter Argonatmosphäre gerührt. *tert*-Butylmagnesiumchlorid (0,5 ml, 1 mmol) wurde über eine Spritze hinzugefügt und die Mischung 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Suspension aus Ni(dppp)Cl₂ (45,2 mg, 0,083 mmol) in 1 ml trockenes THF dazugegeben. Diese Mischung wurde 10 min bei RT gerührt und dann mit 400 µl einer bromhaltigen THF-Lösung (1 mol/l) terminiert. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 5 min bei RT gerührt und anschließend in 100 ml MeOH gegeben. Der rote Niederschlag wurde zentrifugiert und das Polymer in einem Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 105 mg (32 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, *J* (Hz), 400 MHz): δ = 6,95 (*m*, 12H, arom.H); 2,75 (*m*, 24H, -CH₂-); 1,59 (*m*, 24H, -CH₂-); 1,32 (*m*, 72H, -CH₂-); 0,88 (*m*, 36H, -CH₃); GPC: M_n = 2 000 g/mol, PDI = 1,20.

8.7.2 Synthese von α,ω -H-P3HT **13**

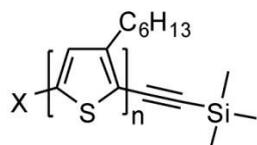


In einem gut ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde [Br/Br]-P3HT **12** (23 mg, 0,0129 mmol) in 15 ml trockenem THF gelöst und unter Argonatmosphäre gerührt. *tert*-Butylmagnesiumchlorid (2 ml, 4 mmol) wurde über eine Spritze dazugegeben und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit 20 ml Chloroform verdünnt und mit Wasser terminiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in 1 ml THF gelöst und das Polymer in 20 ml MeOH ausgefällt. Der Niederschlag wurde zentrifugiert und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 10 mg (50 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 6,95$ (m , 10H, arom.H); 2,75 (m , 20H, $-\text{CH}_2-$); 1,59 (m , 20H, $-\text{CH}_2-$); 1,32 (m , 60H, $-\text{CH}_2-$); 0,88 (m , 30H, $-\text{CH}_3$); GPC: $M_n = 1\,700$ g/mol, PDI = 1,5.

8.7.3 Synthese von α,ω -Di(trimethylsilylethynyl)-P3HT 14 mittels Sonogashira-Reaktion

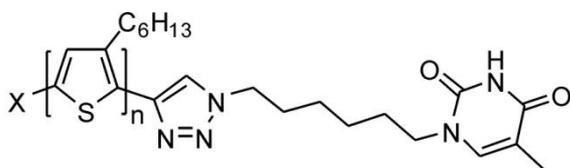


In einem 10 ml großen Gefäß mit *IntelliVentTM snap-on cap*-System wurde α,ω -Dibrom-P3HT **12** (30 mg, 0,015 mmol) in 4 ml trockenem Triethylamin gelöst und mit Argon entgast. Ethynyltrimethylsilan (41 μl , 0,3 mmol) wurde mittels einer Eppendorf-Pipette hinzugegeben und anschließend die Mischung mit Argon entgast. Kupfer(I)iodid (1,4 mg, $7,45 \times 10^{-3}$ mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (5,2 mg, $7,45 \times 10^{-3}$ mmol) wurden zügig hinzugegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Die Mischung wurde dann unter Mikrowelleneinstrahlung bei 15 W und 90 °C für 2,5 h gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktion wurde die Mischung in 150 ml Chloroform gelöst. Die organische Phase wurde mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in 2 ml THF gelöst und in 100 ml MeOH gegeben. Der rote Niederschlag wurde zentrifugiert und das Produkt in einem Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 32 mg (95 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 6,96$ (s , 12H, arom.H); 2,79 (m , 24H, $-\text{CH}_2-$); 1,60 (m , 24H, $-\text{CH}_2-$); 1,32 (m , 72H, $-\text{CH}_2-$); 0,90 (m , 36H, $-\text{CH}_3$); 0,25 (s , 9H, $-\text{CH}_3$ TMS); 0,06 (s , 18H, $-\text{CH}_3$ TMS); GPC: $M_n = 2\,200$ g/mol, PDI = 1,09.

8.7.4 Synthese von α,ω -Thymin-P3HT **15** mittels Click-Reaktion

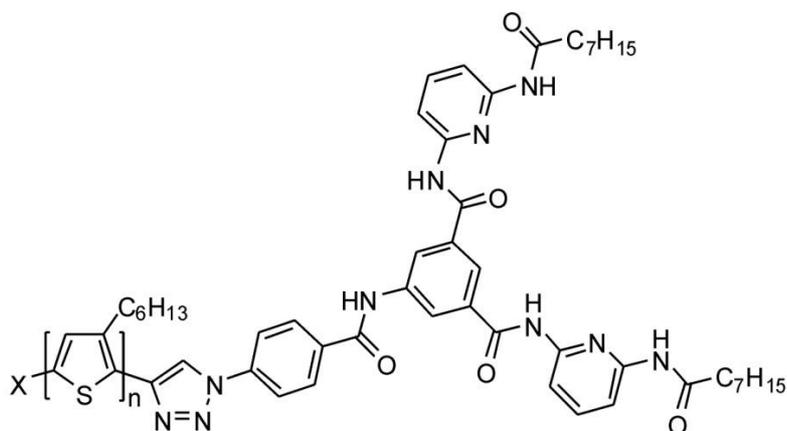


In einem 10 ml großen Gefäß mit *IntelliVentTM snap-on cap*-System wurde α,ω -Di(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14** (70 mg, 0,027 mmol) in 7 ml trockenem THF gelöst und mit Argon entgast. TBAF (80,7 μ l, 0,081 mmol) wurde über eine Spritze zu der Mischung hinzugefügt und weitere 10 min bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde 1-(6-Azidohexyl)thymin **32** (17 mg, 0,067 mmol), 24,5 μ l DIPEA und 0,1 ml eines Isopropanol-Wasser-Gemisches (1/1 v/v) hinzugefügt. Die Mischung wurde nochmals mit Argon entgast. Anschließend wurde Kupfer(I)iodid (5 mg, 0,027 mmol) hinzugefügt und das Gefäß verschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Mikrowelleneinstrahlung bei 300 W und 120 °C für 30 min gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktion wurde die Mischung in 100 ml Chloroform gelöst, anschließend mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in 2 ml THF gelöst und auf 100 ml MeOH gegeben. Der rote Niederschlag wurde zentrifugiert und das Produkt im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 29,3 mg (92 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, *J* (Hz), 400 MHz): δ = 6,96 (*s*, 22H, arom.H); 2,79 (*m*, 44H, -CH₂-); 1,60 (*m*, 44H, -CH₂-); 1,32 (*m*, 132H, -CH₂-); 0,90 (*m*, 66H, -CH₃); GPC: M_n = 3 100 g/mol, PDI = 1,33.

8.7.5 Synthese von α -Hamilton-P3HT **16** mittels Click-Reaktion



In einem 10 ml großen Gefäß mit *IntelliVentTM snap-on cap*-System wurde α,ω -Bis(trimethylsilylethynyl)-P3HT **14** (18 mg, $8,2 \times 10^{-3}$ mmol) in 3 ml trockenem THF gelöst und mit Argon entgast. TBAF (25 μ l, 0,025 mmol) wurde über eine Spritze zu der Mischung hinzugefügt und weitere 10 min bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde 5-(4-Azidobenzoylamio)-N,N'-(6-octanoylaminopyridin-2-yl)-isophtalamid **30** (15,6 mg, 0,021 mmol), 24,5 μ l DIPEA und 0,1 ml eines Isopropanol-Wasser-Gemisches (1/1 v/v) hinzugefügt, ehe die Mischung nochmals mit Argon entgast wurde. Anschließend wurde Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid (7,6 mg, $8,2 \times 10^{-3}$ mmol) hinzugefügt und das Gefäß verschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Mikrowelleneinstrahlung bei 100 W und 90 °C für 1,5 h gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktion wurde die Mischung in 100 ml Chloroform gelöst und anschließend mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in 2 ml THF gelöst und auf 100 ml MeOH gegeben. Der rote Niederschlag wurde zentrifugiert und das Produkt im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 14 mg (62 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, *J* (Hz), 400 MHz): δ = 6,96 (*s*, 21H, arom.H); 2,79 (*m*, 42H, -CH₂-); 1,60 (*m*, 42H, -CH₂-); 1,32 (*m*, 126H, -CH₂-); 0,90 (*m*, 63H, -CH₃); GPC: M_n = 3 300 g/mol, PDI = 1,17.

8.7.6 Synthese von Triethylphosphinkupfer(I)iodid **17**²⁴⁴



M = 355,91 g/mol

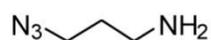
Zu einer Lösung aus Triethylphosphin (2,76 ml, 15,8 mmol, 98 Mol-%) in 16 ml Benzen wurde Kupferiodid (3 g, 15,8 mmol) langsam und portionsweise bei RT dazugegeben. Anschließend wurde die Mischung unter Lichtausschluss 1 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Produkt wurde mittels Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt. Die Lagerung des Produktes ist unter Lichtausschluss und bei 4 °C möglich.

Ausbeute: 2,5 g (44,6 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, J (Hz), 400 MHz): δ = 4,12 (qd, 6H, ⁴J = 7,1; ³J = 14,3; -CH₂-); 1,29 (dt, 9H, ⁴J = 0,4; ³J = 7,0; -CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 31,9 (d, ³J = 3,1; -CH₂-); 16,2 (d, ³J = 5,8; -CH₃).

8.8 Synthese der Perylentetracarbonsäurediimid-Derivate

8.8.1 Synthese von 3-Azidopropylamin **18**²⁴⁵



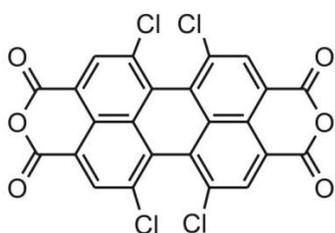
M = 100,07 g/mol

Eine Lösung von 3-Chlorpropylaminhydrochlorid (2 g, 15,4 mmol) und Natriumazid (3,4 g, 52,36 mmol) in 20 ml Wasser wurde zwei Tage bei 80 °C erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung auf RT abgekühlt und auf eine Mischung von 50 ml Diethylether und 50 ml Eis gegeben. Anschließend wurden Natriumhydroxid-Pellets bis zu einem pH-Wert von 11 hinzugegeben. Danach wurde Natriumchlorid hinzugefügt und die Lösung mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel bis zu einem Volumen von zirka 4 ml unter reduziertem Druck abdestilliert (236 mg/ml Diethylether). Wegen der potentiellen Explosionsgefahr wurden alle Tätigkeiten und Reaktionen, die 3-Azidopropylamin **18** beinhalteteten, unter entsprechendem Schutz in einem gut belüfteten Abzug durchgeführt.

Ausbeute: 721 mg (46,8 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 3,25$ (*t*, 2H, 3J (H,H) = 6,59; CH_2 -); 2,68 (*t*, 2H, 3J (H, H) = 6,76, CH_2 -); 1,61 (*q*, 2H, 3J (H,H) = 6,61; $-\text{CH}_2$ -); 1,48 (*br*, 2H, NH_2); 3,35 (*q*, 4H, CH_2 - Diethylether); 1,08 (*t*, 6H, $-\text{CH}_3$ Diethylether); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 48,9$; 39,1; 32,2; 15,0 (Diethylether); 65,6 (Diethylether); IR (ν ($1/\text{cm}$)) = 2 089,8 (Valenzschwingung von Aziden).

8.8.2 Synthese von 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4:9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid **19**²²⁶



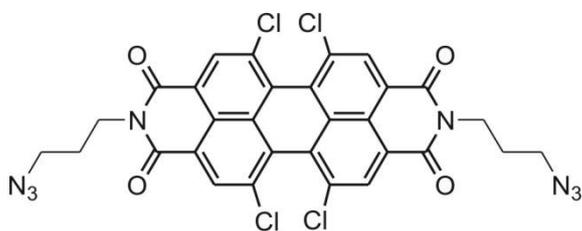
$M = 527,88 \text{ g/mol}$

3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (1 g, 2,55 mmol) und Iod (170 mg, 0,67 mmol) wurden in 10 ml Chlorsulfonsäure gelöst und 5 h bei 70 °C erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der rote Rückstand wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand mittels Soxhlet-Extraktion in Dichlormethan gereinigt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und das Produkt am Hochvakuum getrocknet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produkts konnte keine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse durchgeführt werden.

Ausbeute: 0,88 g (64,7 % d. Th.)

Elementaranalyse des Chlorgehalts: 26,75 % (berechnet) und 23,4-23,9 % (gemessen).

8.8.3 Synthese von N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **20**



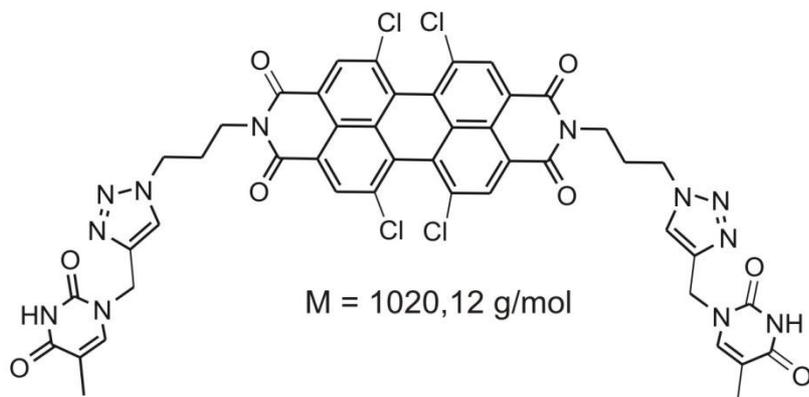
$$M = 692,00 \text{ g/mol}$$

Zu einer Lösung von 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4:9,10-perylendianhydrid **19** (500 mg, 0,943 mmol) in 10 ml Toluol wurde zügig 3-Azidopropylamin **18** (198 mg, 1,98 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Dichlormethan, $R_F = 0,58$) gereinigt. Das Produkt wurde am Hochvakuum getrocknet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit war eine Analyse mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht möglich.

Ausbeute: 310 mg (47,3 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 8,68$ (s, 4H, arom.H); 4,32 (t, 4H, 3J (H,H) = 6,95; CH_2 -); 3,46 (t, 4H, 3J (H,H) = 6,64; CH_2 -); 2,05 (q, 2H, 4J (H,H) = 6,79; 3J (H,H) = 13,71, $-\text{CH}_2-$), IR (ν (1/cm)) = 2 091,01 (Valenzschwingung von Aziden).

8.8.4 **Synthese** **von** **N,N'-Bis(5-methyl-1-((1-(3'-propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion)-1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **21****²²⁷

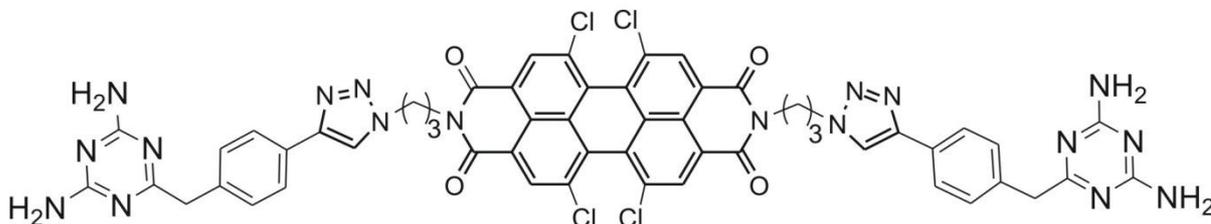


N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-perylenbis(carboximid) **20** (100 mg, 0,144 mmol) wurde in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst. 1-(Prop-2-ynyl)5-methylpyrimidin-2,4(1H,3H)-dion **34** (49,6 mg, 0,302 mmol), Tris(triphenylphosphin)-kupfer(I)-bromid (3,3 mg, $3,6 \cdot 10^{-3}$ mmol) und 20 μ l DIPEA wurden unter Argonatmosphäre hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde der rote Niederschlag abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde am Hochvakuum getrocknet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit war eine Analyse mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht möglich.

Ausbeute: 118 mg (80,3 % d. Th.)

^1H -NMR (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): δ = 11,26 (s, 2H, -NH); 8,26 (s, 4H, arom.H); 8,05 (s, 2H, Thymin-H); 7,55 (s, 2H, Triazol-H); 4,87 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$); 4,48 (t, 4H, 3J (H,H) = 6,80, $-\text{CH}_2-$); 4,14 (br, 4H, $-\text{CH}_2-$); 2,25 (t, 4H, 3J (H,H) = 6,28; $-\text{CH}_2-$); 1,75 (m, 6H, $-\text{CH}_3$); ESI-ToF-MS (direkte Injektion, Aceton): m/z = 1.029,153 als $[\text{M}+\text{Li}]^+$ mit $\text{M} = \text{C}_{46}\text{H}_{32/31}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_4$; m/z = 1 045,127 als $[\text{M}+\text{Na}]^+$ mit $\text{M} = \text{C}_{46}\text{H}_{32/31}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_4$; m/z = 1 063,114 als $[\text{M}+\text{Li}]^+$ mit $\text{M} = \text{C}_{46}\text{H}_{32/31}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_5$; m/z = 1 079,070 als $[\text{M}+\text{Na}]^+$ mit $\text{M} = \text{C}_{46}\text{H}_{32/31}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_5$.

8.8.5 Synthese von N,N'-Bis(3-(4-(4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-1,6,7,12-tetrachloroperlylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **22²²⁷**



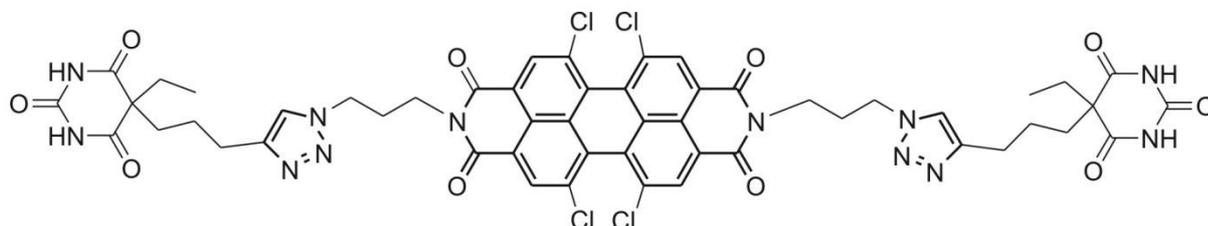
$$M = 1142,21 \text{ g/mol}$$

In einen 100 ml fassenden Einhalskolben wurde N,N'-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-perlylenbis(carboximid) **20** (100 mg, 0,15 mmol), DIPEA (522 μ l, 3 mmol) und 6-(4-Ethynylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin **35** (71 mg, 0,315 mmol) in einem Gemisch aus 14 ml Toluol, 6 ml Wasser und 6 ml Isopropanol gelöst und mit Argon entgast. Anschließend wurde Kupfer(I)iodid (2,9 mg, 0,015 mmol) und TBTA (8 mg, 0,015 mmol) dazugegeben und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Die Reaktionsmischung wurde unter Mikrowelleneinstrahlung bei 100 W und 90 °C für 10 h gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung auf RT abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml MeOH gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels Soxhlet-Extraktion gereinigt. Dafür wurde als erstes Dichlormethan verwendet, um das Ausgangsmaterial zu isolieren, und anschließend ein Gemisch aus Chloroform und MeOH (1:1), um das Produkt zu isolieren. Der rote Feststoff wurde am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (26,3 % d. Th.)

¹H NMR (DMSO-*d*₆, *J* (Hz), 400 MHz): δ = 8,53 (*s*, 4H); 8,44 (*s*, 2H); 7,56 (*d*, ³*J* (H,H) = 8,21; 4H); 7,15 (*d*, ³*J* (H,H) = 8,20; 4H); 6,59 (*s*, 8H); 4,54 (*t*, ³*J* (H,H) = 6,69; 4H); 4,23 (*t*, ³*J* (H,H) = 6,32; 4H); 2,39 (*q*, ³*J* (H,H) = 13,58; ⁴*J* (H,H) = 6,99; 4H).

8.8.6 Synthese von **N,N'**-Bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydropyrimidin-5-yl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **23**²²⁷



$$M = 1136,21 \text{ g/mol}$$

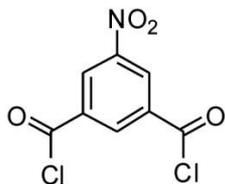
In einer 10 ml großen Flasche mit *IntelliVent™ snap-on cap*-System wurde **N,N'**-Bis(3-azidopropyl)-1,6,7,12-tetrachlor-3,4:9,10-perylenbis(carboximid) **20** (10 mg, 0,015 mmol), 2-Ethyl-2-(1-pentyn-5-yl)barbitursäure **33** (7,1 mg, 0,0315 mmol), Kupfer(I)iodid (0,3 mg, $1,5 \times 10^{-3}$ mmol), TBTA (0,8 mg, $1,5 \times 10^{-3}$ mmol) und DIPEA (50 μ l) in einem Gemisch aus 3 ml Toluol, 1 ml Wasser und 1 ml Isopropanol gelöst und mit Argon entgast. Die Reaktionsmischung wurde verschlossen und unter Mikrowelleneinstrahlung bei 100 W und 90 °C für 6 h gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Chloroform/MeOH 10/0,4 v/v; $R_F = 0,3$) gereinigt.

Ausbeute: 9 mg (52,8 % d. Th.)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, *J* (Hz), 400 MHz): $\delta = 11,51$ (s, 4H); 8,58 (s, 4H); 7,83 (s, 2H); 4,43 (t, ³*J* (H,H) = 7,05, 4H); 4,14 (t, ³*J* (H,H) = 6,59; 4H); 2,31-2,18 (m, 4H); 1,90-1,73 (m, 8H); 1,47-1,32 (m, 4H); 0,73 (t, ³*J* (H,H) = 7,36, 6H).

8.9 Synthese der Wasserstoffbrücken-bindenden Einheiten

8.9.1 Synthese von 5-Nitroisophtalsäuredichlorid **24**^{195,196}

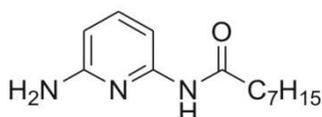


M = 246,94 g/mol

In einem 250 ml fassenden Zweihalskolben wurde 5-Nitroisophtalsäure (10 g, 47,36 mmol) in 80 ml Thionylchlorid (1,09 mol) unter Argonatmosphäre suspensiert. Die Mischung wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt, und nach Abbruch der Reaktion wurde der Überschuss an Thionylchlorid abdestilliert. Der weiße Feststoff wurde mehrere Tage am Hochvakuum getrocknet. Auf weitere Reinigungsschritte sowie Analysen mittels der NMR-Spektroskopie wurde verzichtet, um eine Hydrolyse des Produkts zu vermeiden.

Ausbeute: 8,67 g (73,9 % d. Th.)

8.9.2 Synthese von N-(6-Aminopyridin-2-yl)-octansäureamid **25**^{195,196}



M = 235,17 g/mol

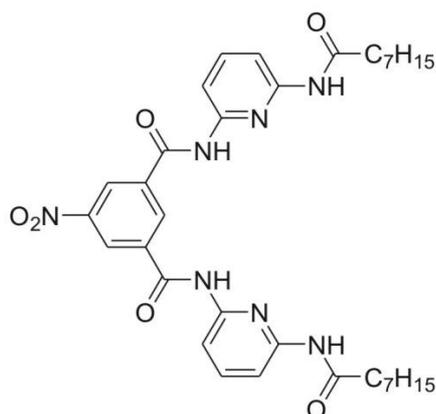
Unter Argonatmosphäre wurden 2,6-Diaminopyridin (10 g, 91,63 mmol) und trockenes Triethylamin (9,7 g, 96,21 mmol) in 100 ml getrocknetem THF gelöst. Die Mischung wurde auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung von Octansäurechlorid (14,9 g, 91,63 mmol) in 40 ml trockenem THF zugetropft. Anschließend wurde die Suspension auf RT erwärmt und 4 h gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde der weiße Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Essigsäureethylester 3/1 v/v, $R_F = 0,2$) gereinigt.

Ausbeute: 8,3 g (38,7 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, J (Hz), 400 MHz): δ = 8,13 (br, 1H, -NH); 7,52 (d, 1H, ³J (H,H) = 7,89; arom.H); 7,41 (t, 1H, ³J (H,H) = 7,89, arom.H); 6,21 (d, 1H, ³J (H,H) = 8,72, arom.H); 2,30 (t, 2H, ³J (H,H) = 7,47; -CH₂-); 1,65 (m, 2H, -CH₂-); 1,22 (m, 8H, -CH₂-); 0,84 (t, 3H, ³J

(H,H) = 7,06; -CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 172,5; 157,4; 151,8; 142,1; 105,3; 104,2; 38,7; 32,6; 30,1; 29,5; 26,5; 23,4; 14,7.

8.9.3 Synthese von N,N'-Bis(octanoylaminopyridin-2-yl)-5-nitroisophtalsäureamid **26**^{195,196}



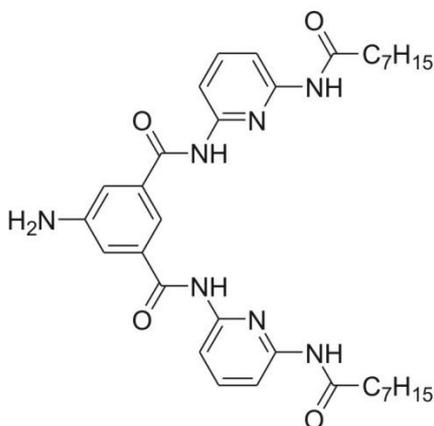
M = 645,33 g/mol

Unter Argonatmosphäre wurde N-(6-Aminopyridin-2-yl)-octansäureamid **25** (8,3 g, 35 mmol) und trockenes Triethylamin (3,54 g, 35 mmol) in 100 ml trockenem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 5-Nitroisophtalsäuredichlorid **24** (3,97 g, 16,7 mmol) in 150 ml trockenem THF zugetropft. Anschließend wurde die Mischung auf RT aufgewärmt und 4 h gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 400 ml Chloroform gelöst. Die organische Phase wurde mit 30 ml hochverdünnter HCl und anschließend zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus MeOH gereinigt. Der weiße Feststoff wurde am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,82 g (26 % d. Th.)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, *J* (Hz), 400 MHz): δ = 10,90 (*s*, 2H, -NH); 10,09 (*s*, 2H, -NH); 8,90 (*s*, 3H, arom.H); 7,83 (*d*, 4H, ³*J* (H,H) = 4,98, arom.H); 7,78 (*m*, 2H, arom.H); 2,39 (*t*, 4H, ³*J* (H,H) = 7,06; -CH₂-); 1,58 (*m*, 4H, -CH₂-); 1,27 (*m*, 16H, -CH₂-); 0,85 (*t*, 6H, ³*J* (H,H) = 7,06; -CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 172,1; 163,3; 150,5; 149,8; 147,6; 139,90; 135,8; 133,3; 125,5; 125,5; 110,4; 110,1; 36,1; 31,0; 28,5; 28,3; 24,9; 22,0; 13,8.

8.9.4 Synthese von N,N'-Bis(octanoylaminopyridin-2-yl)5-aminoisophthalsäureamid **27**^{195,196}



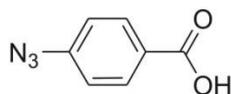
$$M = 615,35 \text{ g/mol}$$

Unter Argonatmosphäre wurde NiCl₂·6H₂O (147 mg, 0,62 mmol) in 20 ml trockenem MeOH gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zunächst wurde der erste Teil von NaBH₄ (51 mg, 1,34 mmol) sowie eine Lösung von N,N'-Bis(octanoylaminopyridin-2-yl)5-nitroisophthalsäureamid **26** (1 g, 1,55 mmol) in 30 ml trockenem THF dazugegeben. Danach wurde der zweite Teil von NaBH₄ (582 mg, 15,39 mmol) in vier gleichen Portionen innerhalb von 15 min dazugegeben. Nach weiteren 15 min wurden 10 ml Natriumhydroxid-Lösung (1 mol/l) und 100 ml Essigsäureethylester hinzugefügt. Die organische Phase wurde separiert und zweimal mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Chloroform/Essigsäureethylester 1/1 v/v, R_F = 0,26) gereinigt. Der weiße Feststoff wurde am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 560 mg (58,9 % d. Th.)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, *J* (Hz), 400 MHz): δ = 10,08 (*s*, 2H, -NH); 9,99 (*s*, 2H, -NH); 7,77 (*m*, 6H, arom.H); 7,63 (*s*, 1H, arom.H); 7,27 (*s*, 2H, arom.H); 5,62 (*s*, 2H, -NH₂); 2,39 (*t*, 4H, ³*J* (H,H) = 7,06; -CH₂-); 1,58 (*m*, 4H, -CH₂-); 1,28 (*m*, 16H, -CH₂-); 0,86 (*t*, 6H, ³*J* (H,H) = 7,06; -CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 171,9; 165,5; 150,4; 150; 149,1; 139,8; 134,7; 116,2; 110; 109,6; 36,0; 31,0; 28,5; 28,3; 24,9; 21,9; 13,8.

8.9.5 Synthese von 4-Azidobenzoessäure **28**²²⁹



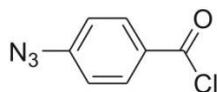
$$M = 163,04 \text{ g/mol}$$

In ein 2 l großes Becherglas wurde 4-Aminobenzoessäure (9 g, 65,62 mmol) in 45 ml Wasser suspendiert und anschließend HCl (11,2 ml, 131,34 mmol) vorsichtig unter starkem Rühren dazugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und Natriumnitrit (4,53 g, 65,62 mmol), gelöst in 18 ml Wasser, langsam dazugetropft. Dabei muss vermieden werden, dass die Temperatur über 5 °C steigt. Natriumazid (4,27 g, 65,62 mmol), gelöst in 45 ml Wasser, wurde langsam unter starkem Rühren dazugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde für 30 min bei RT weitergerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung mit 200 ml Wasser und 250 ml Essigsäureethylester in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit 80 ml Natriumhydroxid-Lösung (1 mol/l) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 160 ml HCl (1 mol/l) angesäuert, während portionsweise 50 ml Essigsäureethylester hinzugefügt wurden. Die organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Wegen der potentiellen Explosionsgefahr wurden alle Tätigkeiten und Reaktionen, die 4-Azidobenzoessäure **28** beinhalten, unter entsprechendem Schutz in einem gut belüfteten Abzug durchgeführt.

Ausbeute: 9,3 g (86,9 % d. Th.)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, *J* (Hz), 400 MHz): $\delta = 7,93$ (*d*, 2H, ³*J* (H,H) = 8,63; arom.H); 7,18 (*d*, 2H, ³*J* (H,H) = 8,64, arom.H); 3,40 (br, 1H, -OH); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): $\delta = 166,5; 143,7; 131,1; 127,5; 119,0$.

8.9.6 Synthese von 4-Azidobenzoensäurechlorid **29**²²⁹



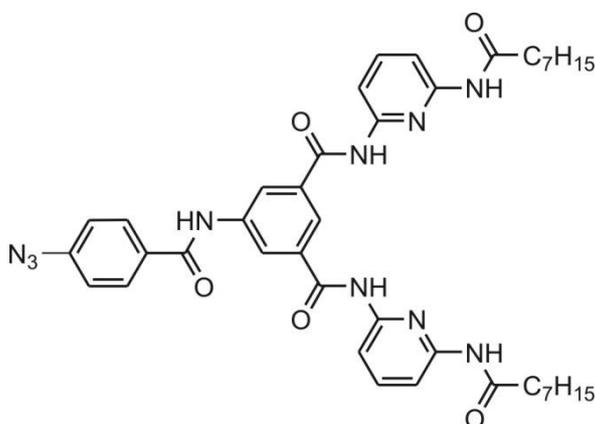
$$M = 181,00 \text{ g/mol}$$

Eine Suspension von 4-Azidobenzoessäure **28** (1 g, 6,13 mmol) und Thionylchlorid (11,65 g, 97,97 mmol) wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe wechselte dabei von grün zu

orange-gelb. Nach Abbruch der Reaktion wurde der Überschuss von Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100 ml trockenem Toluol gelöst und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Dieser Zyklus von Lösen und Destillation wurde dreimal wiederholt, um Spuren von Thionylchlorid zu entfernen. Das Produkt wurde am Hochvakuum getrocknet. Auf weitere Reinigungsschritte sowie Analysen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde verzichtet, um eine Hydrolyse des Produkts zu vermeiden.

Ausbeute: 1,1 g (99 % d. Th.)

8.9.7 Synthese von 5-(4-Azidobenzoylamio)-N,N'-(6-octanoylaminopyridin-2yl)-isophtalsäureamid **30**^{195,196}



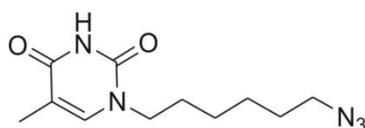
M = 760,38 g/mol

Unter Argonatmosphäre wurden N,N'-Bis(octanoylaminopyridin-2yl)5-aminoisophtalsäureamid (200 mg, 0,325 mmol) **27** und DIPEA (46,16 mg, 0,357 mmol) in 10 ml getrocknetem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde 4-Azidobenzoessäurechlorid **29** (64,91 mg, 0,357 mmol) hinzugefügt, anschließend auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 150 ml Essigsäureethylester gelöst. Die organische Phase wurde zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand mittels Umkristallisation aus Petrolether/Essigsäureethylester (3/1 v/v) gereinigt. Der weiße Feststoff wurde am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 189 mg (76,5 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , J (Hz), 400 MHz): δ = 10,62 (*s*, 1H, -NH); 10,37 (*s*, 2H, -NH); 10,06 (*m*, 6H, arom.H); 8,58 (*s*, 2H, arom.H); 8,28 (*s*, 1H, arom.H); 8,09 (*d*, 2H, 3J (H,H) = 8,30; arom.H); 7,82 (*s*, 6H, arom.H); 7,29 (*d*, 2H, 3J (H,H) = 9,13); 2,39 (*t*, 4H, 3J (H,H) = 7,47; -CH₂-); 1,58 (*m*, 4H, -CH₂-); 1,27 (*m*, 16 H, -CH₂-); 0,86 (*t*, 6H, 3J (H,H) = 7,06; -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ = 172,2; 165,1; 164,7; 150,6; 150,0; 143,1; 140,1; 139,7; 134,6; 130,6; 129,7; 123,1; 119,1; 110,2; 110; 36,1; 31,1; 28,5; 28,4; 24,9; 22,0; 13,8.

8.9.8 Synthese von 1-6(Azidohexyl)thymin **32**¹⁹⁷



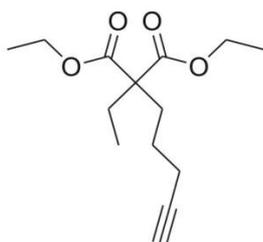
M = 251,14 g/mol

Eine Lösung aus 1-(3-Bromhexyl)thymin **31** (500 mg, 1,73 mmol) und Natriumazid (134 mg, 2,08 mmol) wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der weiße Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt aus Wasser umkristallisiert. Der weiße Feststoff wurde am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 238 mg (91,3 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , J (Hz), 400 MHz): δ = 11,1 (*s*, 1H, -NH); 7,5 (*s*, 1H, =CH-); 3,6 (*t*, 2H, 3J (H,H) = 7,47; -CH₂-); 1,7 (*t*, 2H, 3J (H,H) = 7,89; -CH₂-); 1,7 (*s*, 3H, -CH₃); 1,5 (*m*, 4H, -CH₂-); 1,3 (*m*, 4H, -CH₂-); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ = 163,9; 150,6; 141,1; 108,2; 50,4; 46,9; 28,2; 27,9; 25,7; 25,2; 11,8.

8.9.9 Synthese von 2-Ethyl-2-(1-pentyn-5-yl)malonsäureethylester **32**²²⁸



M = 254,15 g/mol

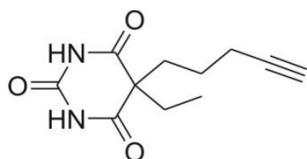
In einem 100 ml fassenden Zweihalskolben wurden 25 ml trockenes DMF vorgelegt und unter Argonatmosphäre Natriumhydrid (2,55 g, 63,6 mmol) hinzugegeben. Anschließend

wurde Ethylmalonsäureethylester (10,04 g, 53,0 mmol) innerhalb von 30 min hinzuge tropft und 1 h bei RT gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar war. 5-Chlor-1-pentin (5,43 g, 53 mmol) wurde dazugegeben und die Reaktionsmischung 20 h bei 60 °C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurden 250 ml Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase zweimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt mittels Destillation gereinigt ($T_S = 90$ °C bei 3 mbar).

Ausbeute: 10,02 g (74,3 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , J (Hz), 400 MHz): $\delta = 4,13$ (q , 4H, 3J (H,H) = 7,12; $-\text{CH}_2-$); 2,15 (td , 2H, 3J (H,H) = 6,98; 4J (H,H) = 2,66, $-\text{CH}_2-$); 1,92 (m , 5H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}$); 1,37 (m , 2H, $-\text{CH}_2-$); 1,20 (t , 6H, 3J (H,H) = 7,12; $-\text{CH}_3$); 0,79 (t , 3H, 3J (H,H) = 7,56; $-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 171,4$; 83,7; 68,7; 61,0; 57,8; 31,1; 25,3; 23,4; 18,8; 14,2; 8,5.

8.9.10 Synthese von 2-Ethyl-2-(1-pentyn-5-yl)barbitursäure **33**^{228,229}



$M = 222,10$ g/mol

In einen 250 ml fassenden Zweihalskolben wurden Harnstoff (18,9 g, 314,4 mmol) und Kalium-*tert*-butanol (1,76 g, 15,72 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 100 ml trockenem DMSO gelöst. Eine Lösung von 2-Ethyl-2-(1-pentyn-5-yl)malonsäureethylester **32** (2 g, 7,86 mmol) in 10 ml trockenem DMSO wurde dazugegeben und die Reaktionsmischung 24 h bei RT gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Mischung in 100 ml Wasser gegeben und mit einer Natriumhydroxid-Lösung (1 mol/l) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Umkristallisation aus Toluol mit ein paar Tropfen Benzen (zum Impfen) gereinigt.

Ausbeute: 1,1 g (59,0 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, J (Hz), 400 MHz): $\delta = 11,52$ (s , 2H, $-\text{NH}$); 2,77 (s , 1H, $-\text{CH}$); 2,12 (td , 2H, 3J (H,H) = 6,84; 4J (H,H) = 2,50; $-\text{CH}_2-$); 1,84 (m , 4H, $-\text{CH}_2-$); 1,26 (m , 2H, $-\text{CH}_2-$); 0,74

(*t*, 3H, 3J (H,H) = 7,44, -CH₃); ^{13}C -NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 172,3; 149,3; 83,1; 71,2; 55,1; 36,5; 31,0; 23,3; 17,3; 8,7.

Literaturverzeichnis

- (1) Böhme, D.; Dürrschmidt, W. "Erneuerbare Energien - Daten des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit zur Entwicklung der erneuerbaren Energie in Deutschland im Jahr 2011 auf der Grundlage der Angaben der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energie-Statistik (AGEE-Stat)," Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, **2012**.
- (2) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924.
- (3) Würthner, F. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1069.
- (4) Cornil, J.; Beljonne, D.; Calbert, J. P.; Brédas, J. L. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053.
- (5) Hertel, D.; Müller, C. D.; Meerholz, K. *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 336.
- (6) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. C. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.
- (7) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Alan J. Heeger *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (8) Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- (9) Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P. *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781.
- (10) Barbarella, G.; Melucci, M.; Sotgiu, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1581.
- (11) In *Proceedings of ICSM '88; Synth. Met.*, 1989; Vol. 27.
- (12) Peierls, R. E. *Quantum Theory of Solids*; Oxford University Press: London, **1956**.
- (13) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474.
- (14) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- (15) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- (16) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- (17) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, *19*, 84.
- (18) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135.
- (19) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3597.
- (20) Jeneke, S. A.; Chen, X. L. *Science* **1998**, *279*, 1903.
- (21) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- (22) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- (23) Winder, C.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077.
- (24) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3382.
- (25) Salzner, U.; Lagowski, J. B.; Pickup, P. G.; Poirier, R. A. *Synth. Met.* **1998**, *96*, 177.
- (26) Jen, K. Y.; Oboodi, R.; Elsenbaumer, R. L. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, *53*, 79.
- (27) Jen, K.-Y.; Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1986**, 1346.
- (28) Sugimoto, R.; Taketa, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K. *Chem. Express* **1986**, *1*, 635–638.
- (29) Koster, L. J. A.; Mihailetchi, V. D.; Bllom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093511.
- (30) Siringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Science* **1998**, *280*, 1741.
- (31) Goh, C.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Frechet, J. M. J. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 122110.
- (32) Scherf, U.; Gutacker, A.; Koenen, N. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1086.
- (33) Marshall, N.; Sontag, S. K.; Locklin, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5681.

- (34) Liu, J.; Sheina, E.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Angew.Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 329.
- (35) Boudouris, B. W.; Molins, F.; Blank, D. A.; Frisbie, C. D.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4118.
- (36) Lee, J. U.; Jung, J. W.; Emrick, T.; Russell, T. P.; Jo, W. H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3287.
- (37) Wang, M.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Small* **2011**, *7*, 298.
- (38) Senkovskyy, V.; Sommer, M.; Tkachov, R.; Komber, H.; Huck, W. T. S.; Kiriy, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10157.
- (39) Zotti, G.; Schiavon, G. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1984**, *163*, 385.
- (40) Fauvarque, J.-F.; Petit, M.-A.; Pfluger, F.; Jutand, A.; Chevrot, C.; Troupel, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 455.
- (41) Diaz, A. F. *Chem. Scr.* **1981**, *17*, 142.
- (42) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1982**, *135*, 173.
- (43) Sato, M.-a.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 873.
- (44) Hotta, S. *Synth. Met.* **1987**, *22*, 103.
- (45) Roncali, J.; Yassar, A.; Garnier, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 581.
- (46) Yassar, A.; Roncali, J.; Garnier, F. *Macromolecules* **1989**, *22*, 804.
- (47) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2289.
- (48) Roncali, J.; Garreau, R.; Yassar, A.; Marque, P.; Garnier, F.; Lemaire, M. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6706.
- (49) Roncali, J.; Garreau, R.; Delabouglise, D.; Garnier, F.; Lemaire, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 679.
- (50) Roncali, J.; Youssoufi, H. K.; Garreau, R.; Garnier, F.; Lemaire, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 414.
- (51) Roncali, J.; Marque, P.; Garreau, R.; Garnier, F.; Lemaire, M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1347.
- (52) Roncali, J.; Shi, L. H.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8983.
- (53) Shi, L. H.; Roncali, J.; Garnier, F. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6425.
- (54) Berlin, A.; Pagani, G. A.; Sannicolas, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1663.
- (55) Kossmehl, G.; Chatzitheodorou, G. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 551.
- (56) Yoshino, K.; Hayashi, S.; Sugimoto, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, *26*, L899.
- (57) McCullough, R. D.; Williams, S. P.; Tristram-Nagle, S.; Jayaraman, M.; Ewbank, P. C.; Miller, L. *Synth. Met.* **1995**, *8*, 3347.
- (58) Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1980**, *18*, 9.
- (59) Lin, J. W. P.; Dudek, L. P. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 2869.
- (60) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- (61) Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- (62) Bolognesi, A.; Pasini, M. C. In *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*; Hadziioannou, G., Malliaras, G. G., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Weinheim, **2006**; Vol. 1; pp 1.
- (63) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70.
- (64) Wu, X.; Chen, T.-A.; Rieke, R. D. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2101.
- (65) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Adv.Mater.* **1999**, *11*, 250.
- (66) Iraqi, A.; Barker, G. W. *J.Mater.Chem.* **1998**, *8*, 25.
- (67) Guillerez, S.; Bidan, G. *Synth.Met.* **1998**, *93*, 123.
- (68) Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1169.

- (69) Chen, T. A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087.
- (70) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- (71) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.
- (72) Jenkins, A. D.; Kratochvil, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287.
- (73) McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93.
- (74) Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324.
- (75) Sheina, E. E.; Liu, J.; Iovu, M. C.; Laird, D. W.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526.
- (76) Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649.
- (77) Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542.
- (78) Yamamoto, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 583.
- (79) Yamamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 621.
- (80) Wu, S.; Huang, L.; Tian, H.; Geng, Y.; Wang, F. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7558.
- (81) Beryozkina, T.; Senkovskyy, V.; Kaul, E.; Kiriy, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7817.
- (82) Liu, J.; Loewe, R. S.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5777.
- (83) Lohwasser, R. H.; Thelakkat, M. *Macromolecules* **2011**, 3388.
- (84) Kiriy, A.; Senkovskyy, V.; Sommer, M. *Macromol. Rap. Comm.* **2011**, *32*, 1503.
- (85) Langeveld-Voss, B. M. W.; Janssen, R. A. J.; Spiering, A. J. H.; Dongen, J. L. J. v.; Vonk, E. C.; Claessens, H. A. *Chem. Comm.* **2000**, 81.
- (86) Liu, J.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9882.
- (87) Lohwasser, R. H.; Thelakkat, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7611.
- (88) Jeffries-El, M.; R., G. S.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1017.
- (89) Jeffries-El, M.; Sauve, G.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10346.
- (90) Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gosser, L. W. *Organometal.* **1983**, *2*, 1391.
- (91) Khanduyeva, N.; Senkovskyy, V.; Beryozkina, T.; Bocharova, V.; Simon, F.; Nitschke, M.; Stamm, M.; Groetzschel, R.; Kiriy, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7383.
- (92) Kaul, E.; Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Bocharova, V.; Komber, H.; Stamm, M.; Kiriy, A. *Macromolecules* **2009**, *43*, 77.
- (93) Doubina, N.; Stoddard, M.; Bronstein, H. A.; Jen, A. K. Y.; Luscombe, C. K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 1966.
- (94) Doubina, N.; Paniagua, S. A.; Soldatova, A. V.; Jen, A. K. Y.; Marder, S. R.; Luscombe, C. K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 512.
- (95) Smeets, A.; Van den Bergh, K.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7638.
- (96) Smeets, A.; Willot, P.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. *Macromolecules* **2011**, *42*, 7638.
- (97) Doubina, N.; Ho, A.; Jen, A. K. Y.; Luscombe, C. K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7670.
- (98) Senkovskyy, V.; Beryozkina, T.; Bocharova, V.; Tkachov, R.; Komber, H.; Lederer, A.; Stamm, M.; Severin, N.; Rabe, J. P.; Kiriy, A. *Macromol. Symp.* **2010**, *291-292*, 17.
- (99) Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments*; 4 ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **2005**.
- (100) Karas, M.; Bachmann, D.; Bahr, U.; Hillenkamp, F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, *78*, 53.
- (101) Tanaka, K.; Waki, H.; Ido, Y.; Akita, S.; Yoshida, Y.; Yoshida, T.; Matsuo, T. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 151.

- (102) Cotter, R. J. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1027A.
- (103) Danis, P. O.; Karr, D. E.; Westmoreland, D. G.; Piton, M. C.; Christie, D. I.; Clay, P. A.; Kable, S. H.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6684.
- (104) Thomson, B.; Suddaby, K.; Rudin, A.; Lajoie, G. *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 239.
- (105) Gooden, J. K.; Gross, M. L.; Mueller, A.; Stefanescu, A. D.; Wooley, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10180.
- (106) Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4562.
- (107) Burkoth, A. K.; Anseth, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1438.
- (108) Urien, M.; Erothu, H.; Cloutet, E.; Hiorns, R. C.; Vignau, L.; Cramail, H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7033.
- (109) Stein, P. C.; Bolognesi, A.; Catellani, M.; Destri, S.; Zetta, L. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 559.
- (110) Remmers, M.; Müller, B.; Martin, K.; Räder, H.-J.; Köhler, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1073.
- (111) McCarley, T. D.; Noble, C. O.; DuBois, C. J.; McCarley, R. L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7999.
- (112) De Winter, J.; Deshayes, G.; Boon, F.; Coulembier, O.; Dubois, P.; Gerbaux, P. *J. Mass Spectrom.* **2011**, *46*, 237.
- (113) Nielen, M. W. F.; Buijtenhuijs, F. A. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1809.
- (114) Liu, X. M.; Maziarz, E. P.; Heiler, D. J.; Grobe, G. L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 195.
- (115) Ladaviere, C.; Lacroix-Desmazes, P.; Delolme, F. d. r. *Macromolecules* **2009**, *42*, 70.
- (116) Vonk, E. C.; Langeveld-Voss, B. M. W.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.; Claessens, H. A.; Cramers, C. A. *J. Chromatogr. A* **2001**, *911*, 13.
- (117) Enders, C.; Tanner, S.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8436.
- (118) Yoshino, K.; Hong, Y. X.; Muro, K.; Kiyomatsu, S.; Morita, S.; Zakhidov, A. A.; Noguchi, T.; Ohnishi, T. *Jpn. J. Appl. Phys. 2* **1993**, *32*, L357.
- (119) Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120.
- (120) Savenije, T. J.; Warman, J. M.; Goossens, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 148.
- (121) Kroeze, J. E.; Savenije, T. J.; Vermeulen, M. J. W.; Warman, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7696.
- (122) Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 579.
- (123) 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.; Leeuw, D. M. d. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- (124) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45.
- (125) Yang, X.; Loos, J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353.
- (126) Thompson, Barry C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
- (127) Heffner, G. W.; Pearson, D. S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6295.
- (128) Ballauff, M. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261.
- (129) Jiang, X. M.; Österbacka, R.; Korovyanko, O.; An, C. P.; Horovitz, B.; Janssen, R. A. J.; Vardeny, Z. V. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 587.
- (130) Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1993**, *31*, 735.
- (131) Wu, Z.; Petzold, A.; Henze, T.; Thurn-Albrecht, T.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Thelakkat, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4646.
- (132) Hugger, S.; Thomann, R.; Heinzl, T.; Thurn-Albrecht, T. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 932.

- (133) Pankaj, S.; Beiner, M. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3506.
- (134) Pankaj, S.; Hempel, E.; Beiner, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 716.
- (135) Pascui, O. F.; Lohwasser, R.; Sommer, M.; Thelakkat, M.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwächter, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9401.
- (136) Siringhaus, 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.
- (137) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
- (138) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
- (139) Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506.
- (140) Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Dewald, J.; Lopez-Sandoval, R.; Avadhanula, A.; Curran, S.; Carroll, D. L. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5749.
- (141) Kim, K.; Liu, J.; Namboothiry, M. A. G.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163511.
- (142) Ko, C.-J.; Lin, Y.-K.; Chen, F.-C.; Chu, C.-W. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 063509.
- (143) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85.
- (144) Waldauf, C.; Schilinsky, P.; Hauch, J.; Brabec, C. J. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 503.
- (145) Sivula, K.; Luscombe, C. K.; Thompson, B. C.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13988.
- (146) Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 206.
- (147) Mihaietchi, V. D.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Rispens, M. T. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6849.
- (148) Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Bredas, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281.
- (149) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119.
- (150) Shoaee, S.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Duffy, W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Durrant, J. R. *Chem. Commun.* **2009**, 5445.
- (151) Kamm, V.; Battagliarin, G.; Howard, I. A.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Li, C.; Müllen, K.; Laquai, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 297.
- (152) Wonneberger, H.; Ma, C.-Q.; Gatys, M. A.; Li, C.; Bäuerle, P.; Müllen, K. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14343.
- (153) Cremer, J.; Mena-Osteritz, E.; Pschierer, N. G.; Müllen, K.; Bäuerle, P. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 985.
- (154) Benanti, T. L.; Kalaydjian, A.; Venkataraman, D. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8312.
- (155) Würthner, F.; Chen, Z.; Hoeben, F. J. M.; Osswald, P.; You, C.-C.; Jonkheijm, P.; Herrikhuyzen, J. v.; Schenning, A. P. H. J.; van der Schoot, P. P. A. M.; Meijer, E. W.; Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10611.
- (156) Bassani, D. M.; Jonusauskaite, L.; Lavie-Cambot, A.; McClenaghan, N. D.; Pozzo, J.-L.; Ray, D.; Vives, G. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2429.
- (157) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
- (158) Chang, S. K.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318.
- (159) Chang, S. K.; Van Engen, D.; Fan, E.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7640.

- (160) Tecilla, P.; Hamilton, A. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1232.
- (161) Pham, C. V.; Mark, H. B.; Zimmer, H. *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 689.
- (162) Kisselev, R.; Thelakkat, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8951.
- (163) Janzen, D. E.; Burand, M. W.; Ewbank, P. C.; Pappenfus, T. M.; Higuchi, H.; da Silva Filho, D. A.; Young, V. G.; Bredas, J.-L.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15295.
- (164) Fischer, K.; Jonas, K.; Misbach, P.; Stabba, R.; Wilke, G. *Angew. Chem.* **1973**, *23*, 1001.
- (165) Budzikiewicz, H.; Schäfer, M. *Massenspektrometrie Eine Einführung*; WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2005**; Vol. 5.
- (166) Dole, M.; Hines, R. L.; Mack, L. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. *Macromolecules* **1968**, *1*, 96.
- (167) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37.
- (168) Fenn, J. B. *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2003**, *42*, 3871.
- (169) McEwen, C. N.; Simonsick, J. W. J.; Larsen, B. S.; Ute, K.; Hatada, K. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, *6*, 906.
- (170) Günzler, F.; Wong, E. H. H.; Koo, S. P. S.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1488.
- (171) Koo, S. P. S.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2008**, *42*, 62.
- (172) Liu, X. M.; Maziarz, E. P.; Heiler, D. J.; Grobe, G. L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 195.
- (173) Gruendling, T.; Hart-Smith, G.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1966.
- (174) Binder, W. H.; Pulamagatta, B.; Kir, O.; Kurzhals, S.; Barqawi, H.; Tanner, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9457.
- (175) Chen, H.; He, M.; Pei, J.; He, H. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6531.
- (176) Chen, H.; He, M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, *16*, 100.
- (177) Guttman, C. M.; Flynn, K. M.; Wallace, W. E.; Kearsley, A. J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1695.
- (178) Stefan, M. C.; Javier, A. E.; Osaka, I.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2008**, *42*, 30.
- (179) McLafferty, F. W.; Turecek, F. *Interpretation of Mass Spectra*; 4th Ed ed.; University Science Books: Mill Valley, CA, **1993**.
- (180) Hiorns, R. C.; Khoukh, A.; Gourdet, B.; Dagron-Lartigau, C. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 608.
- (181) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- (182) Rossi, R.; Carpita, A.; Bellina, F. *Org. Prep. Proceed. Int.* **1995**, *27*, 127.
- (183) Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.
- (184) Giguere, R. J.; Bray, T. L.; Duncan, S. M.; Majetich, G. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945.
- (185) Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250.
- (186) Larhed, M.; Moberg, C.; Hallberg, A. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 717.
- (187) Nilsson, P.; Olofsson, K.; Larhed, M. *Microwave Methods in Organic Synthesis*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **2006**; Vol. 266.
- (188) Erdelyi, M.; Gogoll, A. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 4165.
- (189) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- (190) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- (191) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2113.

- (192) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2110.
- (193) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15.
- (194) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952.
- (195) Berl, V.; Schmutz, M.; Krische, M. J.; Khoury, R. G.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1227.
- (196) Roth, T. Diploma Thesis, TU Vienna, 2005.
- (197) Summers, W. A.; Lee, J. Y.; Burr, J. G. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1559.
- (198) H.Zollinger *Color Chemistry*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1987.
- (199) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259.
- (200) Peneva, K.; Mihov, G.; Nolde, F.; Rocha, S.; Hotta, J.-i.; Braeckmans, K.; Hofkens, J.; Uji-i, H.; Herrmann, A.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3372.
- (201) Zhang, X.; Rehm, S.; Safont-Sempere, M. M.; Würthner, F. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 623.
- (202) G.Seybold; G.Wagenblast *Dyes Pigment.* **1989**, *11*, 303.
- (203) Kalinowski, J.; Marco, P. D.; Fattori, V.; Giuletti, L.; Cocchi, M. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 4242.
- (204) Gvishi, R.; Reinfeld, R.; Burshtein, Z. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 338.
- (205) O'Neil, M. P.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Gosztola, D.; Gaines, G. L.; Wasielewski, M. R. *Science* **1992**, *257*, 63.
- (206) Hiramoto, M.; Y.Kishigami; M.Yokoyama *Chem.Lett* **1990**, 119.
- (207) Dotcheva, D.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1905.
- (208) Quante, H.; Greets, Y.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 495.
- (209) Göltner, C.; Pressner, D.; Müllen, K.; Spiess, H.-W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *32*, 1660.
- (210) Koch, K.-H.; Müllen, K. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2091.
- (211) Quante, H.; K.Müllen *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323.
- (212) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386-2407.
- (213) Rehm, S.; Stepanenko, V.; Zhang, X.; Rehm, T. H.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3372.
- (214) Safont-Sempere, M. M.; Stepanenko, V.; Lehmann, M.; Würthner, F. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7201.
- (215) Tolkki, A.; Vuorimaa, E.; Chukharev, V.; Lemmetyinen, H.; Ihalainen, P.; Peltonen, J.; Dehm, V.; Würthner, F. *Langmuir* **2010**, *26*, 6630.
- (216) Xie, Z.; Würthner, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3204.
- (217) Chen, A. C. A.; Culligan, S. W.; Geng, Y.; Chen, S. H.; Klubek, K. P.; Vaeth, K. M.; Tang, C. W. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 783.
- (218) Gsänger, M.; Oh, J. H.; Könemann, M.; Höffken, H. W.; Krause, A.-M.; Bao, Z.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 740.
- (219) Kamm, V.; Battagliarin, G.; Howard, I. A.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Li, C.; Müllen, K.; Laquai, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 297.
- (220) Würthner, F.; Stolte, M. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 5109.
- (221) Quante, H.; Schlichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4029.
- (222) Lang, A. S.; Thelakkat, M. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2213.
- (223) Abbel, R.; Grenier, C.; Pouderoijen, M. J.; Stouwdam, J. W.; Leclere, P. E. L. G.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 833.
- (224) Griengl, H.; Hayden, W.; Schindler, E.; Wanek, E. *Archiv der Pharmazie* **1983**, *316*, 146.

- (225) Herbst, F.; Schröter, K.; Gunkel, I.; Gröger, S.; Thurn-Albrecht, T.; Balbach, J.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10006.
- (226) Baggerman, J.; Jagesar, Dhiredj C.; Vallée, Renaud A. L.; Hofkens, J.; De Schryver, Frans C.; Schelhase, F.; Vögtle, F.; Brouwer, Albert M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1291.
- (227) Shaygan Nia, A.; Enders, C.; Binder, W. H. *Tetrahedron* **2011**, *68*, 722.
- (228) Weinstabl, H. C., TU Vienna, 2006.
- (229) Wetzels, G. M. R.; Koole, L. H. *Biomaterials* **1999**, *20*, 1879.
- (230) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2007**, *91*, 954.
- (231) *The Physics of thin Films optical Spectra An Introduction*; Stenzel, O., Ed.: Berlin Heidelberg, 2005, pp 271.
- (232) Chen, S.; Liu, Y.; Qiu, W.; Sun, X.; Ma, Y.; Zhu, D. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2208.
- (233) Ohshimizu, K.; Takahashi, A.; Rho, Y.; Higashihara, T.; Ree, M.; Ueda, M. *Macromolecules* **2011**, 719.
- (234) Heinze, J. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- (235) Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; Hal, P. A. v.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709.
- (236) Winder, C.; Matt, G.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *Thin Solid Films* **2002**, *403-404*, 373.
- (237) Autorenkollektiv *Organikum*, **2001**; Vol. 21 Auflage.
- (238) Fieser, M.; Ho, T.-L.; Fieser, L. F. *Fieser and Fieser 's Reagents for Organic Synthesis*; Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **2006**.
- (239) Lindsell, E. W.; Murray, C.; Preston, P. N.; Woodman, T. A. J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1233.
- (240) Ponomarenko, S.; Muzafarov, A.; Borshchev, O.; Vodopyanov, E.; Demchenko, N.; Myakushev, V. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 684.
- (241) Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347.
- (242) Bäuerle, P.; Würthner, F.; Götz, G.; Effenberger, F. *Synthesis* **1993**, 1099.
- (243) Lewis, J.; Long, N. J.; Raithby, P. R.; Shields, G. P.; Wong, W.-Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4283.
- (244) Langille, N. F.; Jamison, T. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3761.
- (245) Carboni, B.; Benalil, A.; Vaultier, M. *J.Org.Chem.* **1993**, *58*, 3736.

Anhang

A Quantifizierung funktionalisierter P3HT-Polymere mittels MALDI-ToF-MS

Tabelle A.1. Mischungsverhältnisse von [H/H]-P3HT mit [Br/Br]/[Br/H]-P3HT. Die MALDI-Proben wurden aus den THF-Lösungen der Matrix (Terthiophen, 20 mg/ml) und der Polymermischung in einem Verhältnis von 200/20 v/v hergestellt.

Probe	MALDI-ToF-MS			Korrekturfaktor		
	[H/H]-P3HT ^a [μl]	[Br/Br]/[Br/H]- P3HT ^b [μl]	Matrix [μl]	Gewichts- verhältnis (H/H : Probe)	Intensitäts- verhältnis (H/H : Br/Br)	Intensitäts- verhältnis (H/H : Br/H)
1	0	20	200	0	0,05	0,09
2	1	19	200	0,05	0,25	0,46
3	2	18	200	0,11	0,41	0,65
4	3	17	200	0,18	0,52	1,11
5	4	16	200	0,25	0,97	1,59
6	5	15	200	0,33	0,81	1,83
7	6	14	200	0,43	1,24	2,74
8	7	13	200	0,54	1,50	3,37
9	8	12	200	0,67	1,95	5,13
10	9	11	200	0,82	2,10	6,10

^aDie Konzentration beträgt 20 mg/ml

^bDie Konzentration beträgt 20 mg/ml.

Tabelle A.2. Mischungsverhältnisse von [H/H]-P3HT mit [Eth/Eth]/[Eth/H]-P3HT. Die MALDI-Proben wurden aus den THF-Lösungen der Matrix (Dithranol, 20 mg/ml) und der Polymermischung in einem Verhältnis von 200/20 v/v hergestellt.

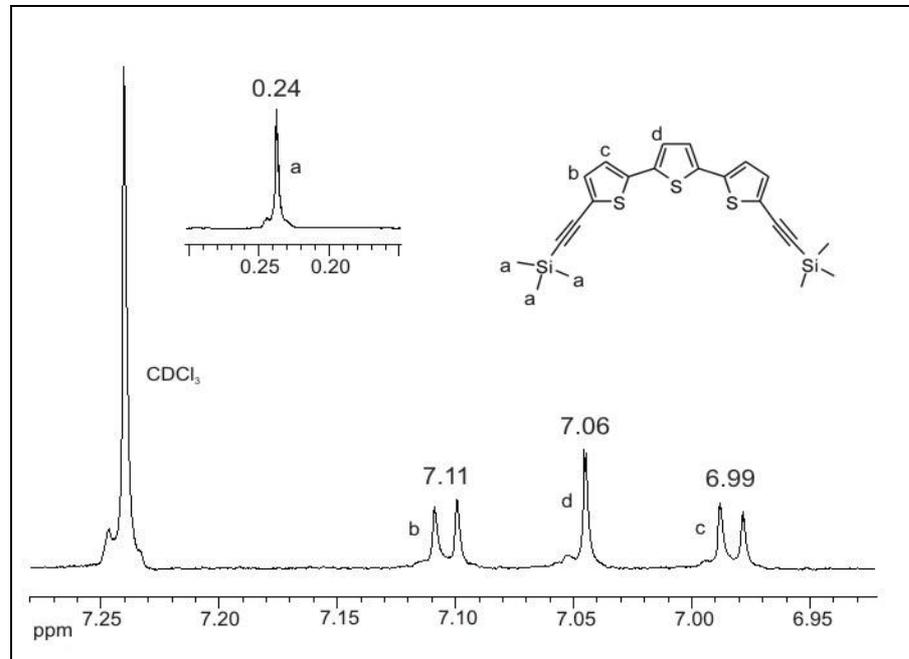
Probe	MALDI-ToF-MS			Korrekturfaktor		
	[H/H]-P3HT ^a [μl]	[Br/Br]/[Br/H]- P3HT ^b [μl]	Matrix [μl]	Gewichts- verhältnis (H/H : Probe)	Intensitäts- verhältnis (H/H : Eth/Eth)	Intensitäts- verhältnis (H/H : Eth/H)
1	0	20	200	0	1	1,84
2	1	19	200	0,05	6	2,28
3	2	18	200	0,11	7,7	16,2
4	3	17	200	0,18	3,1	16,9
5	4	16	200	0,25	8,9	19,6
6	5	15	200	0,33	11,9	- ^c
7	6	14	200	0,43	15,7	- ^c
8	7	13	200	0,54	13,4	- ^c

^a Die Konzentration beträgt 20 mg/ml.

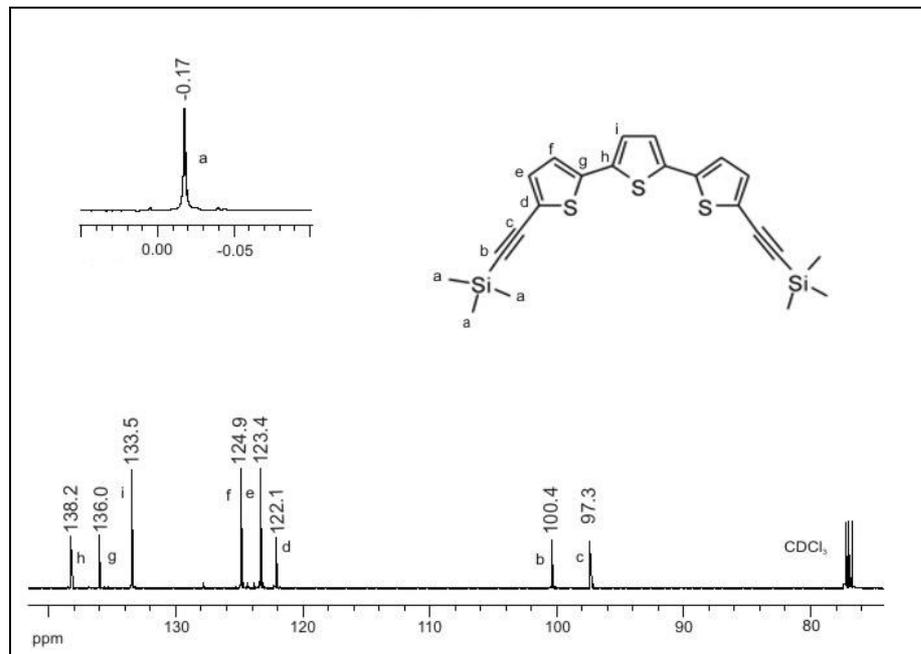
^b Die Konzentration beträgt 20 mg/ml.

^c Die Intensitätswerte konnten nicht bestimmt werden, da keine [Eth/H]-P3HT-Spezies mehr detektierbar war.

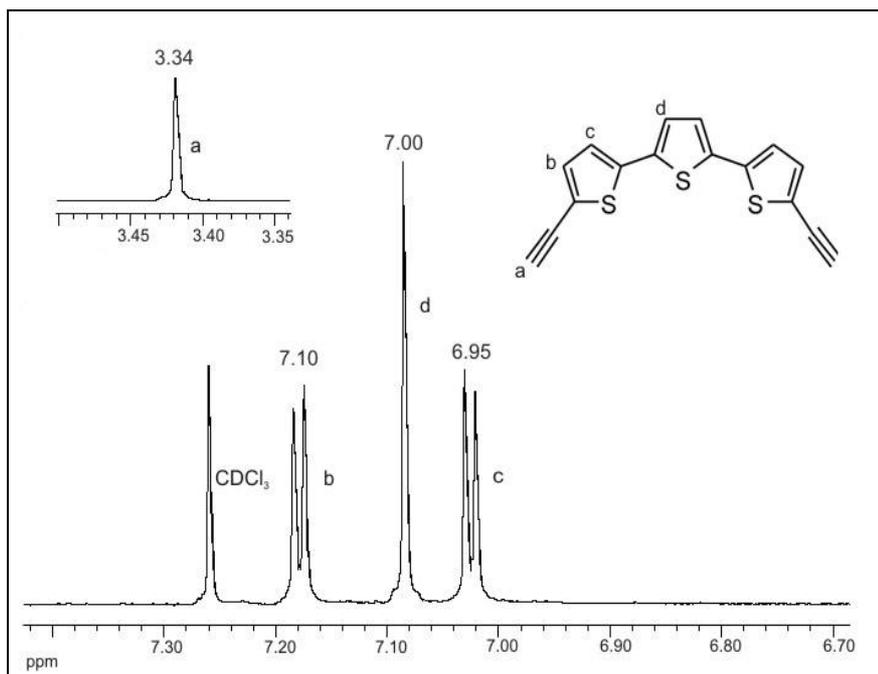
B Strukturformeln und NMR-Spektren zur Synthese von supramolekularem Terthiophen



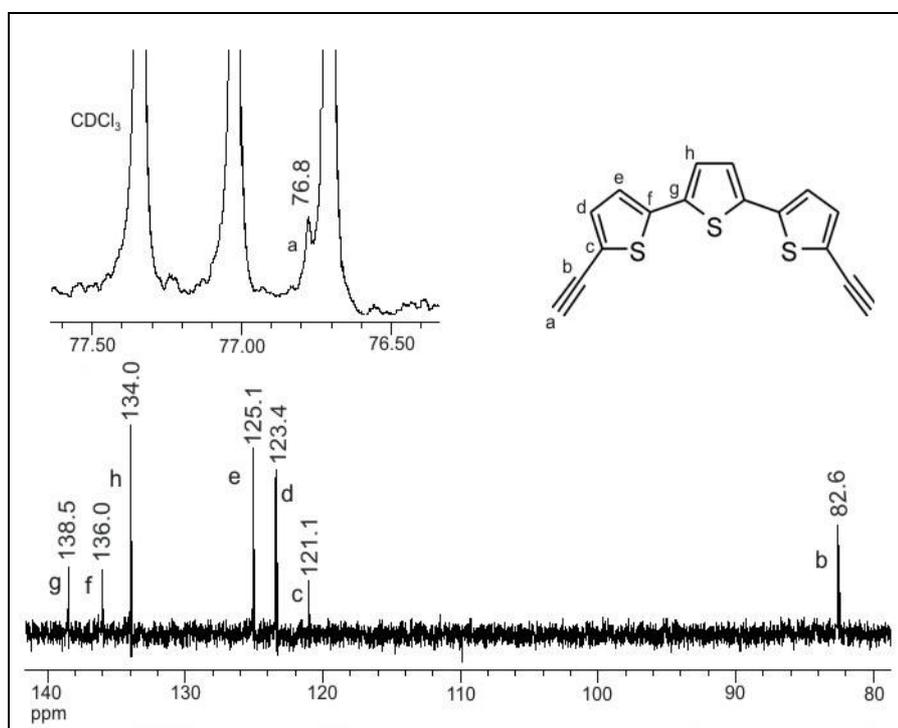
Anh. B.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen **8**. Das Spektrum wurde in CDCl_3 bei 27 °C gemessen.



Anh. B.2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen **8**. Das Spektrum wurde in CDCl_3 bei 27 °C gemessen.



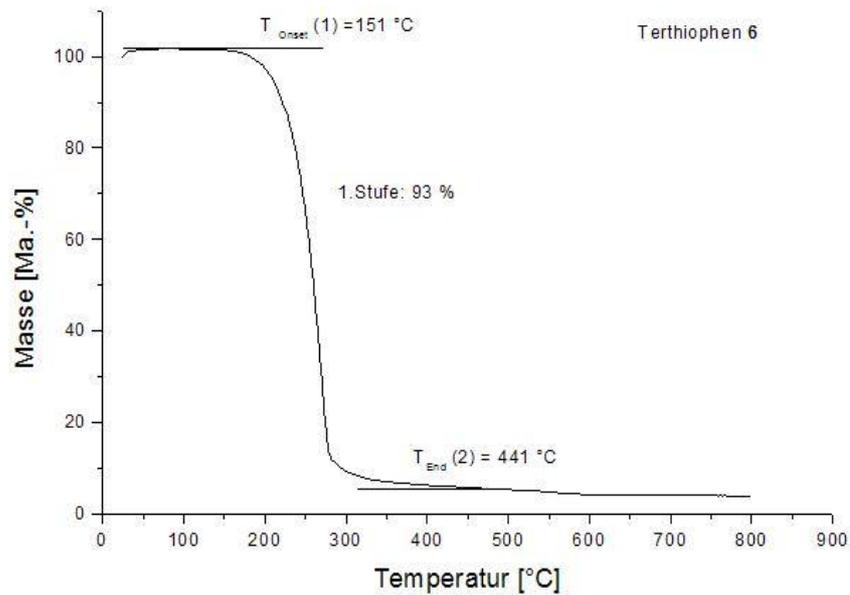
Anh. B.3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5,5''-Diethynyl-2,2':5',2''-terthiophen **9**. Das Spektrum wurde in CDCl_3 bei 27 °C gemessen.



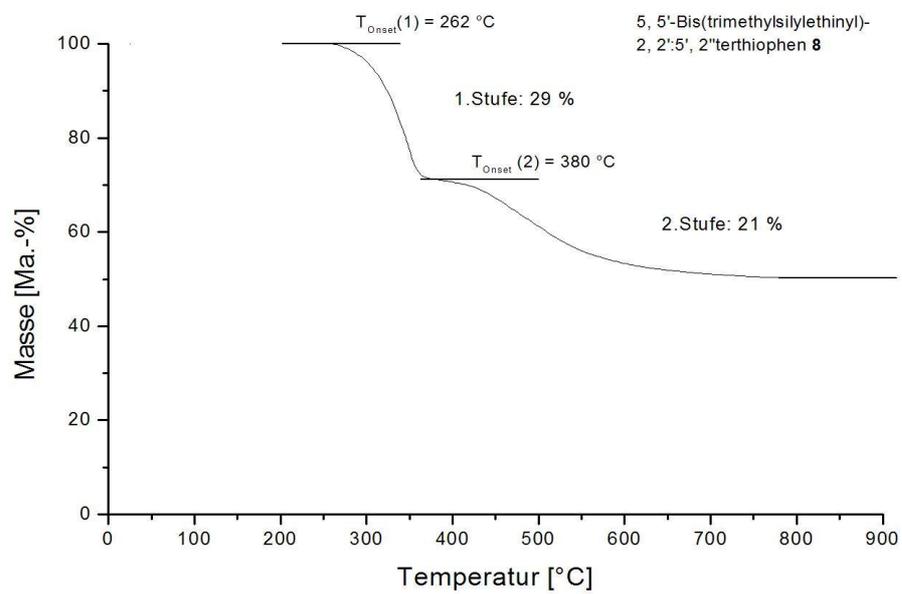
Anh. B.4. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 5,5''-Diethynyl-2,2':5',2''-terthiophen **9**. Das Spektrum wurde in CDCl_3 bei 27 °C gemessen.

C TGA-Kurven

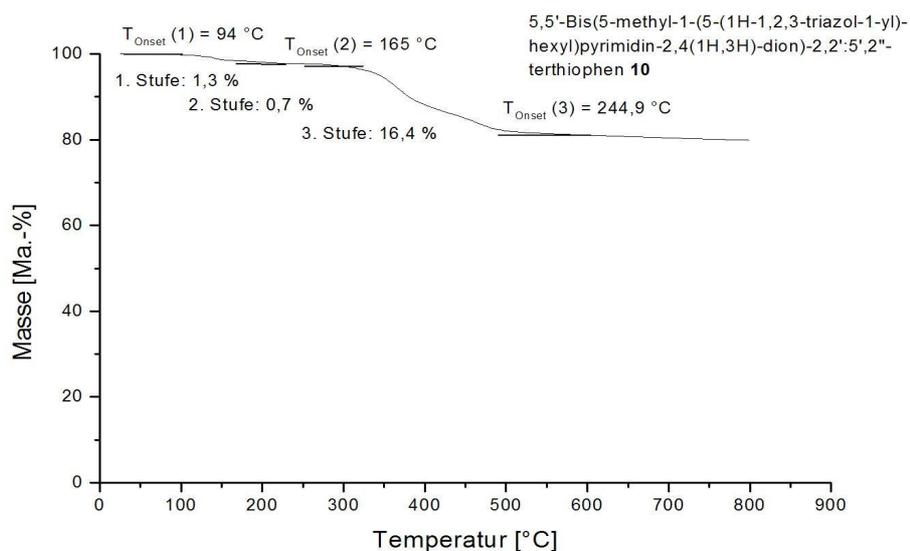
(Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min, Spülgas: Stickstoff)



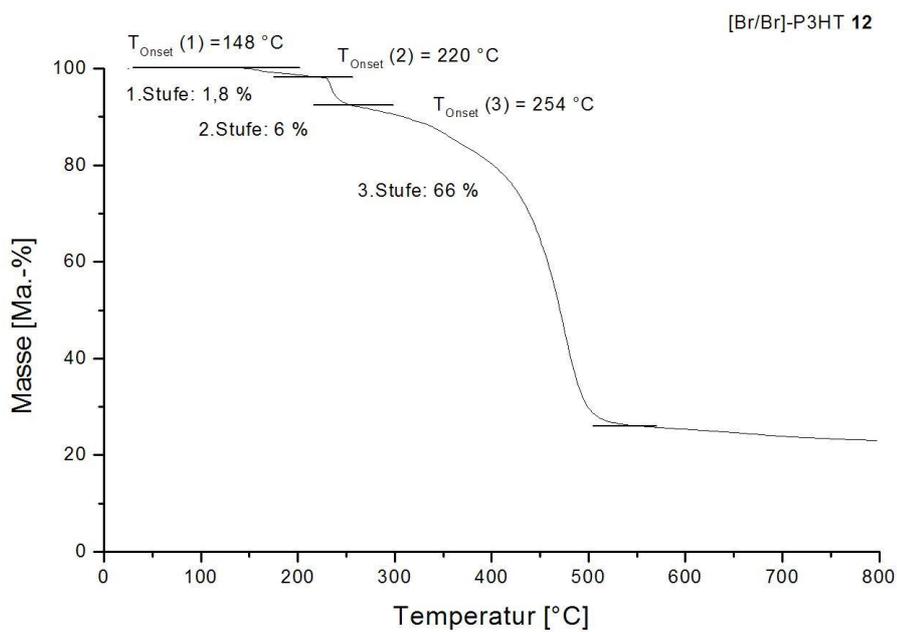
Anh. C.1. TGA von Terthiophen 6.



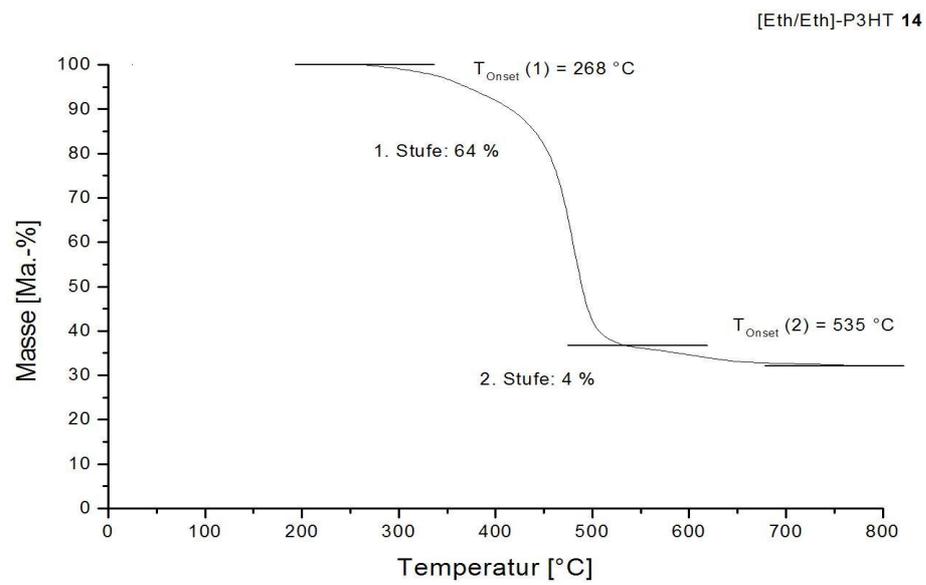
Anh. C.2. TGA von 5,5'-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophen 8.



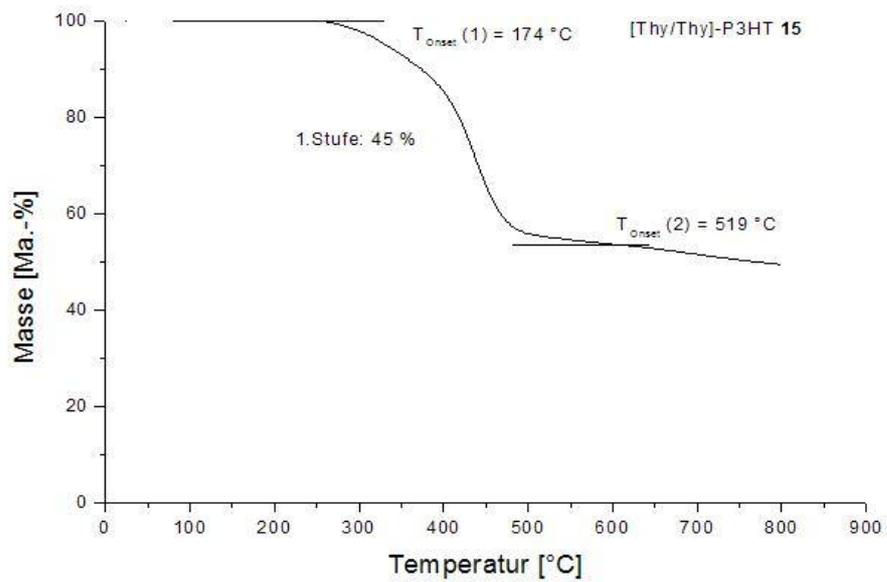
Anh. C.3. TGA von 5,5'-Bis(5-methyl-1-(5-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion)-2,2':5',2''-terthiophen **10**.



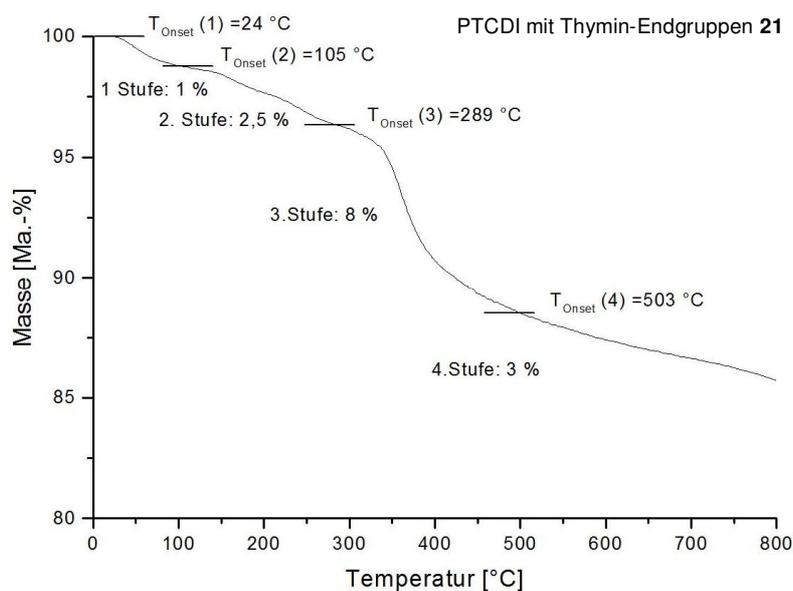
Anh. C.4. TGA von [Br/Br]-P3HT **12**.



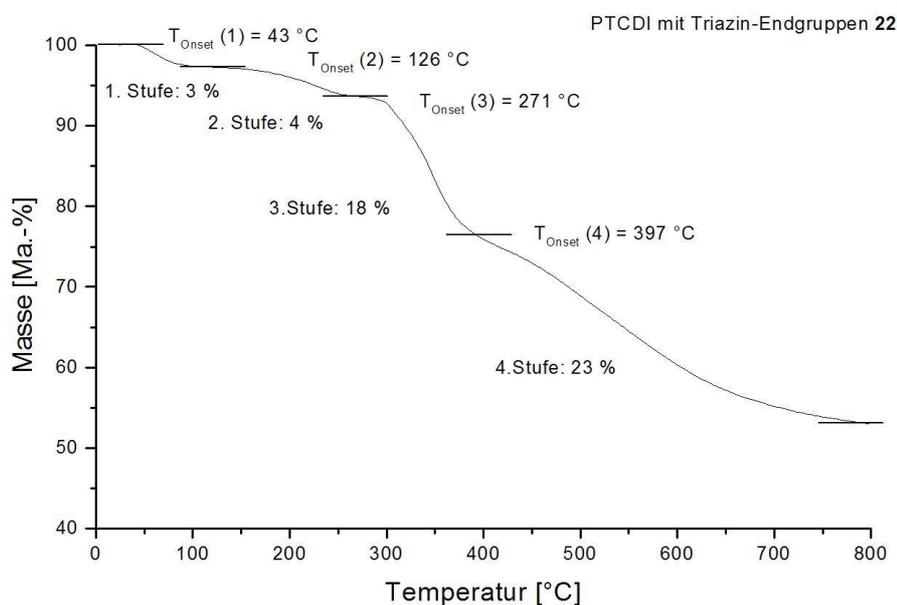
Anh. C.5. TGA von [Eth/Eth]-P3HT 14 .



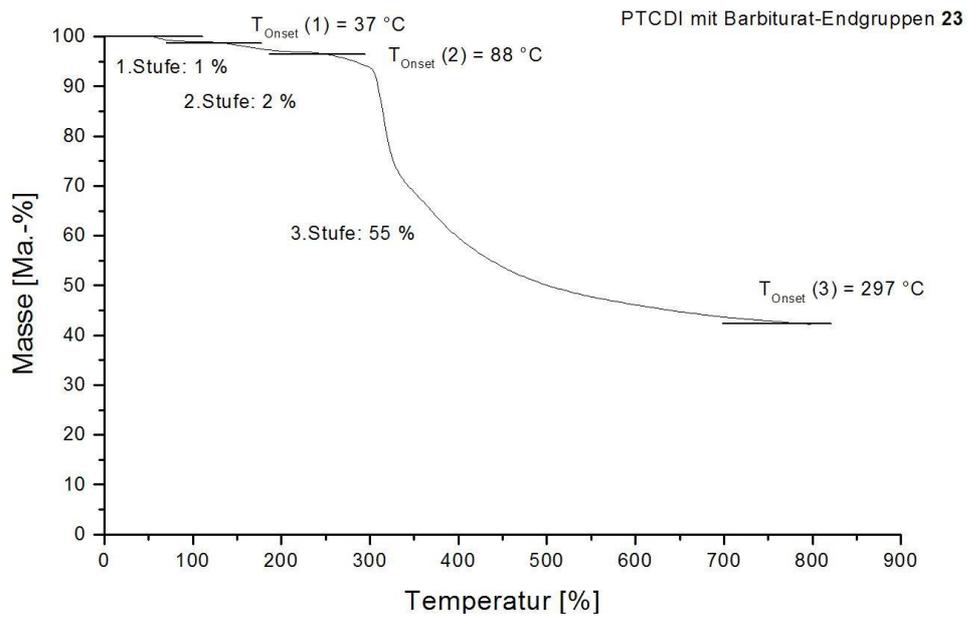
Anh. C. 6. TGA von [Thy/Thy]-P3HT 15.



Anh. C.7. TGA von *N,N'*-Bis(5-methyl-1-((1-(3'-propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)pyrimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dion)-1,6,7,12-tetrachloroperlylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **21**.



Anh. C.8. TGA von 5,6,12,13-Tetrachloro-2,9-bis(3-(4-(4-((4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)methyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef']-diisoquinolin-1,3,8,10-(2*H*,9*H*)-tetraon **22**.



Anh. C.9. TGA von 5,6,12,13-Tetrachloro-2,9-bis(3-(4-(3-(5-ethyl-2,4,6-trioxohexahydro-pyrimidin-5-yl)propyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)propyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]-diisoquinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon **23**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Enders
Vorname:	Claudia
Geburtsdatum:	15.02.1983
Geburtsort:	Erfurt
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	BRD

Bisherige Ausbildung und Tätigkeit

seit 11/11	Wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der Merck KGaA in Darmstadt
11/07 - 11/11	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/06 - 11/07	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/02 - 10/07	Diplomstudium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
08/02 - 09/02	Projektarbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
09/96 - 08/02	Europaschule Torgymnasium in Halle (Saale), Abschluss Abitur
09/89 - 08/96	Glauchaschule in Halle (Saale)

Liste der Veröffentlichungen, Vorträge und Posterbeiträge

Veröffentlichungen

Shaygan Nia, A.; Enders, C.; Binder, W. H., Hydrogen-bonded perylene/terthiophene-materials: synthesis and spectroscopic properties. *Tetrahedron* **2011**, 68 (2), 722-729

Binder, W. H; Enders, C.; Herbst, F.; Hackethal, K., Synthesis and Self Assembly of Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymer. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization and Self Assembly*. Eds.: Hadjichristidis, N.; Tezuka, Y.; Hirao, A.; Wiley-VCH. **2011**

Enders, C.; Tanner, S.; Binder, W. H., End-Group Telechelic Oligo- and Polythiophenes by “Click” Reactions: Synthesis and Analysis via LC-ESI-TOF MS. *Macromolecules* **2010**, 43 (20), 8436-8446.

Narumi, A.; Zeidler, S.; Barqawi, H.; Enders, C.; Binder, W. H., Cyclic alkoxyamine-initiator tethered by azide/alkyne-“Click”-chemistry enabling ring-expansion vinyl polymerization providing macrocyclic polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48 (15), 3402-3416.

Prehm, M.; Enders, C.; Anzahae, M.Y.; Glettner, B.; Baumeister, U.; Tschierske, C., Distinct columnar and lamellar liquid crystalline phases formed by new bolaamphiphiles with linear and branched lateral hydrocarbon chains. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14(21), 6352-6368.

Vorträge

“Supramolecular Poly(3-hexylthiophene)s for Solar Cells: Synthesis and Electronic Properties”, *EPF 2011*, Granada, **2011**.

“Postfunctionalization of Poly(3-hexylthiophene)s and their Characterization with ESI-TOF MS”, *13. Colloquium “MALDI-TOF-MS and synthetic Polymers”*, BAM, Berlin, **2009**.

Posterbeiträge

“Synthesis and Characterization of functionalized Oligo- and Poly(3-hexylthiophene)s”, C. Enders, W.H. Binder, *P2010*, Halle (Saale), **2010**.

“LC-ESI-TOF Mass Spectrometry of functionalized Poly(3-hexylthiophene)s”, C. Enders, W.H. Binder, *Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS)*, Halle (Saale), **2010**.

“Qualitative Evaluation of the crossover reaction in ROMP with non-charged monomers via ESI-TOF MS”, S. Kurzhals, C. Enders, W.H. Binder, *Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS)*, Halle (Saale), **2010**.

“Comparing MALDI/ESI Mass Spectrometry in the Characterization of telechelic Oligo- and Poly(3-hexylthiophene)s”, *APME 2009*, C. Enders, W.H. Binder, Dresden, **2009**.

“Azide/Alkyne “Click” reaction on Poly(3-hexylthiophene)s and Characterization with ESI-TOF and MALDI-TOF Mass Spectrometry”, C. Enders, W.H. Binder, *EUPOC 2009*, Gargnano, **2009**.

“Functionalization of Oligothiophenes via “Click” Chemistry”, *P2008*, Halle (Saale), **2008**.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Claudia Enders, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema „*Synthese und Charakterisierung von telechelen Poly(3-hexylthiophen)en*“ selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel habe ich nicht benutzt, und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle (Saale),

Claudia Enders